Erster Abschnitt.

Wägbare einfache Körper (Ponderabilia) und ihre officinellen Verbindungen.

Einfache Körper (Elemente) sind, wie schon früher angedeutet wurde, solche Körper, die bis jetzt noch nicht weiter zerlegt werden konnten. Es giebt deren, mit Einschluß des in der neusten Zeit von Mosander im Cerit entdeckten Lantan's, 55.

Sie werden eingetheilt in nichtmetallische (Metalloide)

und in metallische Körper (Metalle).

Bei der Vergleichung sowohl des physischen als auch chemischen Verhaltens der einfachen Körper hat sich ergeben, dass die verschiedenen einfachen nicht metallischen und metallischen Körper viele Eigenschaften mit einander gemein haben, und dass mehrere mit einander verbunden vorkommen; dieses führte die Chemiker auf ein eigenthümliches Eintheilungsprincip, nämlich sie in Gruppen einzutheilen. So würde nach diesem Principe z. B. der Schwefel, das Selen und das Tellur eine solche Gruppe, auch Trias genannt, ausmachen, theils wegen ihres häufigen Vorkommens in Verbindung mit Erzmetallen in sogenannten Erzen, theils wegen der Eigenschaften die sie in mancher Beziehung mit einander gemein haben. Auch hat man ihnen noch besondere Namen gegeben, wie z. B. dieser, Erzeuger. Ferner würden wir als eine besondere Gruppe Chlor, Brom, Jod und Fluor bezeichnen können, vorzüglich wegen ihres häufigen Vorkommens in den im Meerwasser aufgelösten Salzen, theils aber wegen ihres Verhaltens. Da diese die Eigenschaft haben, sich direct mit den Metallen zu verbinden, und mit ihnen salzartige Verbindungen einzugehen, so hat man jenen ebenfalls einen eigenthümlichen Namen gegeben und sie Halogenia (Salzbildner) genannt.

I. Nichtmetallische Körper.

Sie charakterisiren sich vorzüglich durch die ihnen mangelnde Leitungsfähigkeit für Wärme und Electricität, durch ihr geringes specifisches Gewicht, welches das des Wassers nie dreimal übersteigt, ferner dadurch, das sie mehr oder minder durchsichtig sind. Es sind deren 12:

Sauerstoff, Brom,
Wasserstoff, Jod,
Stickstoff, Fluor,
Schwefel, Kohlenstoff,
Phosphor, Bor,
Chlor, Kiesel.

Diese sind entweder gas - oder luftförmig, wohin folgende: der Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff und das Chlor gehören; von diesen sind die drei ersten permanentelastisch, das Chlor hingegen nicht; oder sie sind fest, wie der Schwefel, Phosphor, Jod, Kohlenstoff, Bor und Kiesel, oder endlich tropfbarflüssig; dahin gehört allein das Brom.

Anmerkung. Die Form des Fluor ist bis jetzt noch nicht bekannt, da es noch nicht in seinem isolirten Zustande dargestellt werden konnte.

1) Sauerstoff (Oxygenium) *).

Chemisches Zeichen 0 = 8,013.

Synonyme. Oxygen (Säure erzeugender Stoff), als Gasart Sauerstoffgas, Lebensluft, reine Luft, Feuerluft, dephlogistisirte Luft, Wassersäure.

Geschichtliches. Das Sauerstoffgas wurde von Priestley im Jahre 1774 den 1. August dargestellt; die Körper, die er zur Darstellung anwandte, waren Salpeter und rothes Quecksilberoxyd. Fast gleichzeitig, mit den

^{*)} Von den griechischen όξὖς, εῖα, τὰ (sauer) und γεννάω (erzeugen) benannt, weil man früher glaubte, daß der Sauerstoff allein derjenige Körper sei, welcher die Acidität der Körper bedinge.

Untersuchungen Priestley's unbekannt, wurde es im Jahre 1775 von Scheele und 1786 von Berthollet aus

chlorsaurem Kali dargestellt.

Vorkommen. Der Sauerstoff ist der verbreitetste Körper. Im gasförmigen Zustande macht er einen Hauptbestandtheil der atmosphärischen Luft und zwar i ihres Volumens, tropfbarflüssig einen Bestandtheil des Wassers und zwar seines Gewichts aus, ferner macht er einen wesentlichen Bestandtheil der Steine, Erden, Salze, sowie auch einen bildenden Bestandtheil aller thierischen und vegetabilischen Körper aus.

Bereitung. Zur Darstellung des Sauerstoffgases wählt man theils solche Substanzen, die den Sauerstoff in größter Menge und nur lose gebunden enthalten; dahin gehören die Oxyde edler Metalle, wie das Quecksilberoxyd, ferner die Hyper- oder Superoxyde, wie z. B. das Braunsteinhyperoxyd, endlich mehrere Salze, wie z. B. das salpeter-, chlor-, jod- und brom-

saure Kali.

Die ursprünglichste Methode, wie schon angegeben wurde, deren sich Priestley zuerst bediente, bestand im Erhitzen des rothen Quecksilberoxydes. Zu diesem Zweck wird eine beliebige Quantität von demselben in eine kleine Retorte gebracht, deren Hals mit einem Kork verschlossen wird, durch welchen man luftdicht eine dünne Glasröhre bringt, die mit Hülfe einer Weingeistlampe in eine solche Form gebogen ist, dass das Ende unmittelbar unter den Trichter der Brücke einer pneumatischen Wanne zu stehen kommt. Hierauf wird der Inhalt der Retorte entweder mittelst eines Kohlenfeuers oder einer gut ziehenden Weingeistflamme erhitzt, und zwar anfangs ganz gelinde, so dass erst die in dem Apparate befindliche atmosphärische Luft ausgetrieben wird und die Entwickelung von Sauerstoffgas beginnt, was man daran erkennt, das ein unmittelbar vor die Öffnung des Gasleitungsrohrs gehaltener glimmender Holzspan in Flammen geräth. Hierauf wird die Hitze mehr und mehr verstärkt, und so lange erhitzt, bis sich keine Glasblasen mehr entwickeln.

Das so entweichende Gas wird entweder in, mit Quecksilber oder mit Wasser gefüllten, Glocken oder Gläsern aufgefangen, die so über die Mündung des in der Brücke der pneumatischen Wanne befindlichen Trichters gestülpt werden, dass die Sperrflüssigkeit (also entweder das Wasser oder das Quecksilber) ungefähr 3 Zoll über den Rand des Gefässes zu stehen kommt, welches man zum Auffangen des Sauerstoffgases bestimmt hatte. Bei dem Erhitzen des Quecksilberoxydgases zerfällt 1 Atom HgO in gleiche Atome Hg und O, und hatte man 100 Gran zur Bereitung angewendet, so erhält man, nachdem das Gas nach Verlauf einiger Zeit abgekühlt ist, ziemlich genau 16 Cubikzoll Sauerstoffgas; 1 Cubikzoll desselben wiegt bei gewöhnlicher Temperatur ungefähr 1 Gran. der Rückstand in der Retorte, das metallische Quecksilber, gewogen, so findet man, dass dasselbe 92 Gran beträgt. Dieser Versuch zeigt sogleich das quantitative Verhältnifs an, dass 100 Gran HgO aus 92 Theilen Quecksilber und 8 Theilen Sauerstoff zusammengesetzt sind. Ebenfalls sehr rein wird das Sauerstoffgas erhalten, wenn man das chlorsaure Kali *) in seinem zerriebenen Zustande **) in einer ungefähr 3 Zoll langen, an einem Ende zugeschmolzenen Barometerröhre, welche mittelst eines Korkes mit einer Gasleitungsröhre, analog wie bei der aus Quecksilberoxyde beschriebenen Methode, versehen seyn muſs, mit einer Weingeistlampe erhitzt; da jedoch das chlorsaure Kali durch die Hitze leicht zersetzt wird, schmilzt, und so eine zu rasche Entwickelung von Sauerstoffgas stattfindet, wodurch ein Zerspringen des Entwickelungs-

^{*)} Statt dessen kann auch jod - oder bromsaures Kali angewandt werden.

^{**)} Wobei die größte Sorgfalt anzuwenden ist, d. h. daß dasselbe nicht zu heftig gerieben oder wohl gar in einem Mörser gestoßen wird, wo vorher leicht brennbare Körper, wie z. B. Schwefel u. s. w. gerieben oder mit andern Körpern vermischt worden waren; dadurch würde der Experimentator, selbst bei der größtmöglichsten Vorsicht, vor einer Explosion nicht geschützt seyn.

gefäßes leicht stattfindet, so vermischt man, um diesem Übelstande entgegenzukommen, das chlorsaure Kali zuvor mit seinem gleichen Gewichte Braunstein. Hierbei wird das chlorsaure Kali KO + ClO⁵ zersetzt, es entweichen 6 Atome O und als Rückstand erhält man KCl, welches durch Auslaugen mit Wasser von dem Braunstein getrennt werden kann, um so den Braunstein noch zu anderweitigen Bereitungen und Zwecken zu verwenden. 100 Theile chlorsaures Kali liefern bei vollkommener Zersetzung 39 Procent Sauerstoffgas. Ein analoger Process findet statt bei der Zersetzung des jod- oder bromsauren Kali's.

Soll es in großen Quantitäten und auf eine billige Weise dargestellt werden, so wählt man dazu Braunstein, eine Verbindung von 1 Atom Mangan und 2 Atomen Sauerstoff; dieser wird in seinem pulverisirten Zustande entweder in einem eisernen Flintenlaufe, oder in einer eisernen Retorte *), welche mit Gasleitungsröhren versehen seyn müssen, mittelst Kohlenfeuer erhitzt. Werden 2 Atome Braunsteinhyperoxyd angewandt = 2 MnO2, so wird 1 Atom O frei, und als Rückstand bleibt 1 Atom Manganoxyd (2 Mn + 3 O.). Von 1 Pfund Braunstein erhält man nahe an 14 bis 16 Maass Sauerstoffgas. Gleichfalls erhält man das Sauerstoffgas aus dem Braunsteine, wenn man denselben in seinem pulverisirten Zustande in einer tubulirten Retorte mit concentrirter Schwefelsäure übergiesst und den Inhalt derselben so lange erhitzt, bis keine Gasblasen mehr aufsteigen. Bei diesem Processe wird. wenn man gleiche Atome Braunstein und Schwefelsäure auf einander wirken läst, der Braunstein so zersetzt, dass das zweite Sauerstoffatom gasförmig ausgeschieden wird; es entsteht Manganoxydul, welches sich mit der Schwefelsäure zu schwefelsaurem Manganoxydule verbindet, welches als Rückstand in dem Entwickelungsgefäse zurückbleibt $\equiv MnO^2 + SO^3 \equiv MnO + SO^3 + O$, MnO +

^{*)} Zu diesem Zwecke eignen sich noch recht gut die eisernen flaschenförmigen Behälter, in welchen das Quecksilber versendet wird.

SO3 (schwefelsaures Manganoxydul bleibt zurück und 1 Atom Sauerstoff entweicht). Gleichfalls erhält man Sauerstoffgas bei dem Erhitzen des Salpeters (KO + NO5), und als Nebenproduct bei der Destillation der Salpetersäure; indess ist, wenn das Sauerstoffgas medicinisch angewendet werden soll, sowohl das aus dem Salpeter, als auch das bei der Bereitung der Salpetersäure gewonnene Sauerstoffgas stets auf einen Gehalt von Stickstoffoxydgas zu prüfen und von selbigem zu befreien, was am besten durch Schütteln desselben mit einer wäßrigen Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul geschieht. Sehr rein erhält man noch das Sauerstoffgas, wenn man in Wasser die Pole einer galvanischen Kette wirken läßt; dadurch wird, wie schon bei den galvanischen Erscheinungen S. 219 angegeben wurde, das Wasser in seine elementaren Bestandtheile zerlegt, und zwar wird das Sauerstoffgas als der electronegativste Körper an dem positiven Pole, dagegen der Wasserstoff, der electropositive Bestandtheil des Wassers, am negativen Pole auftreten. Endlich erhält man noch das Sauerstoffgas, wie Ingenhoufs gezeigt hat, wenn man Pflanzen in, mit Wasser gefüllte, Glasgefäße bringt und dem Sonnenlicht aussetzt; besonders macht sich diese Erscheinung geltend, wenn man zu diesem Versuch Brunnenwasser*) anwendet. Sennebier bewieß, daß diese Erscheinung von der Zersetzung der Kohlensäure herrühre **), welches gleichfalls durch die über diesen Gegenstand angestellten Versuche von Th. de Saussure bestätigt wurde.

Auch strömt selbst Sauerstoffgas an gewissen Stellen unserer Erde aus; diese Annahme scheint nicht ganz unwahrscheinlich zu seyn, wie aus den Untersuchungen des Professor Bischoff hervorgeht. Dieser Naturforscher fand, als er die Luft einiger Kohlengruben der Grafschaft Mark einer chemischen Untersuchung unterwarf,

") Berzelius, Lehrb. d. Chemie. 3. Aufl. VI. Bd. S. 90.

^{*)} Gekochtes Wasser liefert kein Gas, und Flufswasser nur sehr wenig.

daß die Luft im Mittel 1,58 Procent Sauerstoff mehr enthielt, als die atmosphärische Luft. Diese Entwickelung von Sauerstoffgas können wir als ein Product der Zersetzung des Wassers ansehen, die mit vieler Wahrscheinlichkeit im Innern unserer Erde durch die verschiedenen Übereinanderlagerungen der Körper auf galvanisch-electri-

schem Wege stattfindet.

Eigenschaften. Es ist ein beständiges Gas, im reinen Zustande völlig farb -, geruch - und geschmacklos. sein specifisches Gewicht verhält sich zu dem der atmosphärischen Luft, welche man bei Bestimmung des specifischen Gewichts der Gasarten, ähnlich wie bei tropfbarflüssigen Körpern das Wasser als Einheit annimmt, nach Berzelius, und Dulong's Bestimmungen, wie 1,1026; nach Biot's, wie 1,10359; nach de Saussure's, wie 1,10562 und nach Thomson's, wie 1,111 zu 1,000. 100 Cubikzoll Sauerstoffgas wiegen bei 0° und bei dem Normalbarometerstand = 28 pariser Zoll = 336 pariser Linien, 0,16303 Loth. Er besitzt unter den jetzt bekannten Körpern das geringste Strahlenbrechungsvermögen; es beträgt nach Biot und Arago 0.000560204, und verhält sich zur Strahlenbrechung der atmosphärischen Luft wie 0,86161 zu 1,00. Soll das Volumen des Sauerstoffgases genau bestimmt werden, so muſs, da das Sauerstoffgas in geringer Menge vom Wasser absorbirt wird, statt dessen als Sperrmittel Quecksilber angewandt werden. Reactionspapiere (Curcuma - und Lackmuspapier) verhält es sich völlig indifferent. Beim raschen Zusammendrücken wird es leuchtend, wie die atmosphärische Luft und das Chlorgas.

Befestigt man auf die Brücke einer mit Wasser gefüllten pneumatischen Wanne eine brennende Kerze, und stellt über diese eine Glocke, so stellen sich dem Beobachter folgende Erscheinungen dar: die Kerze, welche anfangs mit ziemlicher Intensität brennt, wird, indem sie das aus der atmosphärischen Luft zum Verbrennen nöthige Sauerstoffgas consumirt, immer matter brennen, nach einiger Zeit, wo alles Sauerstoffgas verzehrt und in

Kohlensäuregas verwandelt worden ist, wird endlich das Licht ganz verlöschen. Der Stand des Wassers, welcher anfangs sowohl außerhalb der Glocke, als auch innerhalb derselben ganz gleich ist, d. h. gleich hoch steht, wird sich verändern, d. h. das Wasser wird in der Glocke in die Höhe steigen, weil bei dem Verbrennen der Kerze auf Kosten des in der atmosphärischen Luft befindlichen Sauerstoffgases ein dem Sauerstoff gleiches Volumen Kohlensäuregas gebildet, welches von dem Wasser absorbirt (verschluckt) wird, wodurch ein luftleerer Raum entsteht. weſshalb das Wasser in der Glocke in die Höhe steigt. Bringt man ferner unter eine Glocke, die mit Wasser abgesperrt ist, auf eine passende Vorrichtung Thiere, so findet man, wenn man den Zutritt der atmosphärischen Lust verhindert, dass die Thiere nach einiger Zeit matt, kraftlos werden, und wenn man nicht neue Antheile von atmosphärischer Luft hinzutreten lässt, jene Thiere endlich dem Erstickungstodte unterliegen müssen; läst man aber noch zeitig genug neue Antheile von atmosphärischer Luft oder Sauerstoffgas hinzutreten, so werden jene Lebenskräfte von Neuem und zwar durch die atmosphärische Luft langsam, jedoch bei Anwendung von reinem Sauerstoffgas sehr rasch hervorgerufen. Bringt man endlich sogar Thiere in ganz reines Sauerstoffgas, so erreicht der Lebensprocess jener Thiere den Culminationspunct, indess müssen diese Thiere an Entzündungssymptomen unterliegen.

Aus diesen höchst merkwürdigen Resultaten geht hervor, dass das Sauerstoffgas zu jenen Agentien gehört, die sowohl zum Verbrennen brennbarer Körper, als auch zur Erhaltung des thierischen Lebens unbedingt nothwendig sind. Aus diesem Grunde hat man den Sauerstoff auch Feuerluft und Lebensluft genannt. Im Allgemeinen kann man annehmen, dass das Sauerstoffgas die Lebensenergie steigert, das Bildungsvermögen begünstigt, die Entwickelung beschleunigt, das Bewegungsvermögen irritabler Organe erhöht und ihnen von Neuem wieder ertheilt, wenn sie es verloren haben. Anhaltendes Athmen in Sauerstoff-

gas bewirkt Entzündungsfieber, daher ist es besonders Schwindsüchtigen so nachtheilig. Pflanzen wachsen in Sauerstoffgas rascher und Saamen keimen schneller. Untersucht man das venöse Blut solcher in Sauerstoffgas getödteter Thiere, so findet man dasselbe ganz hochroth gefärbt, sehr gerinnbar, eine Erscheinung, die sich uns ebenfalls darstellt, wenn wir venöses Blut in Sauerstoffgas Darauf beruht das Athmen und die Veränderung, welche das Blut der Thiere bei dem Athmen erleidet. Da ferner bei jedem Verbrennungsprocess eine Temperaturerhöhung stattfindet, so mag wohl auch hier diese Veränderung, Oxydation, welche durch das Einathmen des atmosphärischen Sauerstoffs in den Lungen vorgeht, welcher Process als eine langsame Verbrennung anzusehen ist, der Grund der thierischen Wärme zu suchen seyn, welche sich beim Athmen unserm Körper mittheilt.

Ein in Sauerstoff hineingebrachter Holzspan geräth augenblicklich in Flammen und verbrennt sehr rasch. Schwefel, Phosphor und eine mit einem Stückchen glimmenden Schwamm versehene hineingebrachte Stahlfeder verbrennt mit ungemein intensiver Licht- und Wärmeentwickelung; überhaupt kann man annehmen, dass es sich mit jedem Körper, dem Fluor ausgenommen, verbindet, und durch diese seine Verbindung nicht nur neue Formen der Körper bewirkt, sondern auch die glänzendsten Erscheinungen chemischer Thätigkeit hervorgebracht werden.

Jeder Verbrennungsprocess, wohin nicht nur das Verbrennen brennbarer Körper, sondern auch der Athmungssowie Verwesungsproß gehört, ist bedingt durch den in der atmosphärischen Luft besindlichen Sauerstoff, und wird Oxydationsprocess, Verkalkung genannt, die Producte jener Verbrennung dagegen heißen Oxyde, Kalke. Manche Körper, wie z. B. das Kalium, die metallische Grundlage der Kalisalze u. s. w. verbinden sich mit dem Sauerstoff und sind in diesem Zustande in Wasser löslich, wirken, indem sie dasselbe bräunen, verändernd auf ein hineingebrachtes Stück Curcumapapier, und besitzen dem-

nächst eine alkalische Reaction; andere Körper hingegen, wie z. B. das Kupferoxyd, sind in diesem Zustande unlöslich; im erstern Falle werden sie dann Alkalien, im letztern dagegen basische Oxyde genannt. Viele Körper aber bilden, indem sie sich mit dem Sauerstoffe verbinden, und stellen Körper dar, die 1) das blaue Lackmuspapier röthen, 2) eine eigenthümliche Wirkung auf die Geschmacksorgane ausüben, die wir mit dem Namen Sauer bezeichnen, 3) endlich mit den basischen Oxyden und mit den Alkalien sich verbinden und Verbindungen darstellen, die wir Sauerstoffsalze, oder, nach Berzelius, Amphidsalzenennen. Man nennt diese Körper Säuren (vgl. hierüber auch S. 147 — 150.); so verbindet sich z. B. 1 Mg. S. mit 2 Mg. O und bildet

die schwefelige Säure (acidum sulphurosum); ferner 1 Mg. S. mit 3 Mg. O und bildet die Schwefelsäure (acidum sulphuricum).

Es bilden sich demnach, indem sich der Sauerstoff mit den Körpern verbindet, sowohl electropositive als auch electronegative Oxyde, und zwar gehören zu den erstern die Alkalien und überhaupt die basischen Oxyde, zu den letztern dagegen die Säuren. Verbindet sich dagegen ein Körper nur in zwei Verhältnissen mit dem Sauerstoffe, wie wir dieses bei mehreren Metallen, z. B. bei dem Eisen u. s. w. finden, so nennt man diejenige Verbindung, welche die geringste Menge Sauerstoff enthält, Oxydul, diejenige aber, in welcher der größte Sauerstoffgehalt ist, Oxyd; so würde z. B. die Verbindung von gleichen Mischungsgewichten Eisen und Sauerstoff Eisenoxydul, hingegen die Verbindung von 1 Mischungsgewicht Eisen und 11/2 Mischungsgewichten Sauerstoff, Eisenoxyd genannt werden müssen. Nehmen aber die Oxyde noch mehr Sauerstoff auf, dass sie aufhören Oxyde zu seyn, d. h. als solche sich direct nicht mit den Säuren zu Salzen verbinden können, haben sie hingegen noch nicht soviel Sauerstoff aufgenommen, dass sie als Säuren auftreten, so nennt man sie Hyper- oder Superoxyde. Diese zeichnen sich besonders von den Oxyden noch durch die bereits schon

angedeutete Eigenschaft aus, daß sie sich nämlich nicht eher mit den Säuren und Salzen verbinden können, bevor sie ihren überschüssigen Sauerstoff gasförmig ausgeschieden haben. Darauf beruht, wie wir bei der Darstellung des Sauerstoffs gesehen, die Anwendung der Hy-

peroxyde zur Darstellung des Sauerstoffs.

Anmerkung. Zu den Oxydationsproducten gehören noch die Häutchen, die sich bei mehreren Metallen bilden, wenn sie der Feuchtigkeit und der atmosphärischen Luft ausgesetzt sind; z. B. das Blei, Eisen u. s. w. verliert, wenn es diesen Bedingungen ausgesetzt ist, sehr bald seinen eigenthümlichen Glanz. Diese Häutchen werden Suboxyde genannt; sie enthalten so wenig Sauerstoff, dass sie sich nicht eher mit andern oxydirten Körpern verbinden können, bevor sie nicht noch Sauerstoff aufgenommen haben.

Verunreinigungen und Prüfungen. Ist es lange mit Wasser gesperrt in Glocken aufbewahrt gewesen, so kann es Stickstoff, ist es aus Salpeter dargestellt worden, so kann es Stickoxydgas und ebenfalls Stickstoff, ist es endlich durch Glühen aus dem Braunstein dargestellt worden, kann es, indem vielleicht zufällig der Braunstein durch organische Substanzen verunreinigt war, Kohlensäuregas enthalten. Um daher das Sauerstoffgas auf seine Reinheit zu prüfen, läst man etwa 1 Cubikzoll des fraglichen Gases in eine graduirte Glasröhre und zu diesem genau & Cubikzoll reines Wasserstoffgas treten, hierauf läßt man eine gut ausgeglühte, wieder erkaltete, an einem seidenen Faden befindliche sogenannte Platinapille dadurch hineintreten, dals man die Platinakugel unten an die mit Quecksilber abgesperrte Öffnung der graduirten Röhre hält, es wird dann die Platinakugel (bestehend aus 1 Theil Platinaschwamm [so wird das Platina in seinem höchst fein zertheilten Zustande genannt] und 4 Theilen reinem weißen Thon, welcher mit Wasser zu einer Kugel geformt, getrocknet und geglüht wird) als leichterer Körper durch das Quecksilber in die Höhe steigen und so mit dem Gasvolumen in Berührung

kommen. War nun das Sauerstoffgas rein, so wird durch den Contact der Platinakugel mit dem Gasvolumen das Sauerstoffgas bestimmt, sich mit dem Wasserstoffe zu verbinden, Wasser zu bilden, wodurch ein luftleerer Raum entsteht, zufolge dessen das Quecksilber in die Höhe steigt und den Raum einnehmen wird, welchen vorher das Gasvolumen eingenommen hatte. Steigt aber das Quecksilber nicht ganz in die Höhe, d. h. nimmt das Quecksilber nicht ganz die Stelle der Gasarten ein, so ist dieses ein Beweis, dass das Gas entweder Stickoxydgas, Stickgas oder Kohlensäuregas enthält. In diesem Falle zieht man die Platinapille wieder heraus und läfst etwa 1 Loth einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul hineintreten und damit schütteln; wird diese Lösung dunkel gefärbt und das Gasvolumen vermindert, so zeigt sowohl diese Verminderung als auch die Färbung der Lösung einen Gehalt von Stickoxydgas an. Findet dieses aber nicht statt, so kann das Sauerstoffgas noch eine Verunreinigung von Kohlensäuregas oder Stickgas enthalten; um dieses zu entscheiden, läst man in einen andern Theil des zu prüfenden Sauerstoffgases, welches in einer graduirten Röhre mit Quecksilber abgesperrt wurde, trocknes Ätzkali hineinsteigen und etwa 1 Stunde mit diesem in Berührung; entsteht dadurch eine Gasverminderung (welche dadurch entsteht, dass sich das Kali mit der Kohlensäure verbindet und kohlensaures Kali bildet), so zeigt dieses einen Gehalt von Kohlensäuregas, findet aber keine Verminderung statt, so kann endlich das Sauerstoffgas nur noch Stickgas enthalten.

Anwendung. Schon S. 203 ist gesagt worden, das bei dem Verbrennen von Wasserstoffgas in Sauerstoffgas die intensivste Hitze entsteht; darauf gründet sich das Sauerstoffgebläse, um die größtmöglichste Hitze hervorzubringen, mittelst welcher selbst die strengflüssigsten Metalle geschmolzen werden können. Ferner wendet man das Sauerstoffgas als ein vorzügliches Belebungsmittel bei Ertrunkenen, Erstickten, Scheintodten u. s. w. an, wozu uns namentlich Sementini (Schweigger's Journal

für Chemie. Bd. II. S. 103.) eine geeignete Vorrichtung angegeben hat, wo das besonders aus chlorsaurem Kali sich entwickelnde Sauerstoffgas noch warm, mittelst eines Blasebalgs in die Lungen getrieben wird. In gleicher Weise ist noch der von Wurzer verbesserte Gorcy's che Blasebalg zu erwähnen (Geiger's Magazin f. Pharmacie. Bd. VIII. S. 325.), der ebenfalls zur Wiederherstellung der gehemmten Respiration bei Asphyxien vorgeschlagen wurde. Über die Wirkung des Sauerstoffgases vergl. noch folgende Schriften: Pask. Jos. Ferro, über die Wichtigkeit der Lebensluft. Wien 793-95. Plates illustrative of the circulat. of the blood, and the effects of oxygen air on the blood. Mit 4 Kupfert. fol. Lond. 795. Benj. de Witt, An explanation of the effects of the oxygene on the human body. Philadelph. 797. 8. M.F. Keutsch, pr. J. S. Saxtorph, D. de actione Gas oxygenii per pulmon. respirati. Hafn. 800. (57. S. 4.) E. H. G. Münchmever, de virib. oxygenii in procreand. et sanand. morbis. Goetting. 801. van Toulon, D. de princip. oxygenetic., sive elementi acidific. eximia et amplissima in c. h. efficacitate. Ultraject. 801. 4. G. C. H. Sander. D. de aëris oxygen. vi ad procreand. et san. morbos. Goettg. 801. 8. W. A. Lampadius, Grundr. der Atmosphärologie. Freiburg 814. 8. Dutrochet in v. Froriep's Notizen XXXIII. N. 724. S. 308. Berthold, Wirk. des Sauerst. auf d. thierisch. Org. (in seinem Lehrb. d. Physik d. M. Götting 829. 8.). G. Rees, Lectur. - on Carbon, Oxygen an Vitality, the three great Agents in the physic. Charact. of Man; with Remarks on Asiatic. Cholera. Lond. 832. 8. p. 107. K. H. Enzmann, D. de oxygen. et animal. vita plastic. Lips. 834. 8.

Verschiedene Ansichten über die Verbrennung.

Ehe wir zur Betrachtung eines andern Körpers übergehen, müssen wir noch einen Blick auf die verschiedenen Theorien der Naturforscher werfen, die man über diesen Process festzustellen versucht hat.

Die erste Veranlassung zur Kenntnifs der Lehre von der Verbrennung war die Oxydation der Metalle (Verbindung derselben mit dem Sauerstoffe). Jean Rey beobachtete im Jahre 1630, daß, wenn Zinn und Blei unter Zutritt der atmosphärischen Luft erhitzt werden (calcinirt), dieselben an Gewicht zunähmen, was er der aufgenommenen Luft zuschrieb *). Im Jahre 1665 gab ein Engländer, Robert Hooke, in seinem Buche (Micrographea betitelt) folgende Erklärung: "Die Luft, worin wir leben, ist das Auflösungsmittel aller brennbaren Körper. Diese Auflösung (Verbrennung) geschieht erst. nachdem der Körper erwärmt ist, und die Wirkung der Auflösung bringt die hohe Temperatur hervor, welche wir Feuer nennen. Die Auflösung des brennbaren Körpers geschieht durch einen inhärirenden Stoff, welcher der Luft beigemischt wird. Dieser Stoff gleicht demjenigen, der im Salpeter figirt ist, aber es ist nicht dieselbe Substanz. Ein Theil des brennenden Körpers wird in Luft verwandelt und verfliegt, aber ein anderer Theil verbindet sich mit der Luft und bildet ein Coagulum oder einen Niederschlag, wovon einige Theile so leicht sind, dass sie von der Luft entführt werden, aber andere sind gröber und bleiben zurück." Aus diesen seinen Betrachtungen geht hervor, dass er nur die gewöhnlichen Brennmaterialien berührt und über das Wesen der Verbrennung schon eine ziemlich klare Vorstellung gehabt hat. Sein Zeitgenosse, John Mayow, schrieb im Jahre 1674 **) über das durch die Oxydation des Bleis und Antimons vermehrte Gewicht. Auch leitete derselbe diese Gewichtszunahme von einem mit diesen Metallen verbundenen Bestandtheile der Lust her, den er Spiritus nitro - aëreus nannte und glaubte, dasselbe fände auch bei den übrigen Metallen statt. Seine Ideen waren übrigens verworren und mystisch.

^{*)} Essai sur la recherche de la cause, par laquelle l'étain et le plomb augmentent de poids, quand on les calcine. A Bazas 1630.

[&]quot;) Tractatus quinque medico - physici. Oxford 1669 et 1674.

Fast zu gleicher Zeit versuchte Robert Boyle *) zu beweisen, dass diese Gewichtszunahme von fixirtem Feuer herrühre, welches sich mit dem verbrannten Körper verbunden habe. Im Jahre 1700 versuchte Becher **), ein deutscher Chemiker, das Phänomen des Verbrennens von einer entweichenden flüchtigen Erde oder einem Schwefel abzuleiten. Er nannte diese flüchtige Erde Terra secunda, inflammabilis, pinguis, sulphurea, und nahm an, dass sie sich in allen brennbaren Körpern vorfinde. Diese Idee wurde von seinem Schüler George Ernst Stahl weiter verfolgt. Stahl nannte diese Substanz, die von Becher flüchtige Erde u. s. w. genannt wurde, Phlogiston (von φλογίζω, ich brenne), und indem er die Beobachtungen seiner Vorgänger, welche eine Zunahme an Gewicht der verbrannten Körper festgestellt hatten, übersah, nahm er vielmehr an, dass alle Körper aus diesem Phlogiston und einem eignen unverbrennlichen Radical zusammengesetzt seven. So bestände z. B. nach dieser Annahme das Eisen aus Eisenoxyd und Phlogiston, der Schwefel aus Schwefelsäure und Phlogiston. Das Phänomen des Feuers selbst besteht nach dieser Annahme in einem Entweichen des Phlogistons und Zurückbleiben des unverbrennlichen Radicals. Die Reduction eines Metalloxydes durch ein anderes Metall oder durch einen brennbaren Körper geschieht durch das Übergehen des Phlogistons vom reducirenden zum reducirten Körper; daher kamen die Benennungen früherer Chemiker, phlogisticiren und dephlogisticiren. Dieses bedeutete oxydiren, und jenes reduciren. Übrigens sah Stahl ***) das Phlogiston als eine Erde an, und glaubte, dass es Schwere hätte. Mit dieser Annahme erklärte man nun die Erscheinung des Verbrennens, und Stahl wurde somit der Gründer einer chemischen Theo-

^{*)} Boyles Works, Vol. III. pag. 40.

[&]quot;) Becheri Physica subterranea. Lips. 1703.

^{***)} Stah I's Chymia rationalis, oder gründliche Entwickelung zur Chemie. Leipzig 1720.

rie, der phlogistischen Theorie. So ungereimt nun auch diese Theorie ist, so erhielt sie sich doch fast ein ganzes Jahrhundert hindurch, ja, sie wurde sogar von den besten Chemikern des damaligen Zeitalters unterstützt. Indess erlitt sie mit der Zeit immer mehr Einschränkungen, indem man zuletzt das Phlogiston als einen Grundstoff des Feuers ansah. J. G. Wallerius, ein früherer Chemiker Schwedens, suchte diese Annahme zu vertheidigen *). Macquer**) sah das Phlogiston mit der Materie des Lichts als identisch an, weil Salpetersäure, Goldoxyd und Silberoxyd vom Sonnenlichte reducirt werden. Während sich diese Theorie allmälig über ganz Europa verbreitete, zeigte Joseph Black, ein schottischer Chemiker, sich stützend, auf seine über die Wärme angestellten Forschungen, daß ein Gas, wenn es verdichtet wird, Wärme entwickelt. Crawford, der sich experimentirend mit der specifischen Wärme der Körper beschäftigte, glaubte durch diese seine Versuche ausgemittelt zu haben, dass die Verbrennung in einer Verbindung des Phlogistons mit der Luft bestehe, wobei die eigenthümliche Wärme der Körper vermindert werden solle; sie müsse dann eine größere oder geringere Menge Wärme freimachen, je nachdem der brennende Körper mehr oder weniger Phlogiston mitzutheilen habe. Später, im Jahre 1774, bemerkte Bayen, ein französischer Chemiker, dass die Stahl'sche Ansicht nicht auf das Quecksilber angewandt werden könne, dass dessen Kalk auch ohne Zusatz von Phlogiston reducirt werde, und dass die Verkalkung des Quecksilbers nicht von einem Verlust an Phlogiston, sondern von seiner Verbindung mit der Luft herrühre, deren Gewicht, zu dem des Quecksilbers gelegt, die Gewichtsvermehrung verursache, welche das Metall während der Verkalkung erhalte. In demselben Jahre stellte Lavoisier, auf-

^{*)} De materiali differentia luminis et ignis, in Disp. Acad. Fasc. 1. N. VIII. Halmiae et Lipsiae 1780.

^{**)} Dessen chemisches Wörterbuch. 1. Aufl. 2. Th. S. 354, uud 3. Th. S. 76, 77.

merksam gemacht durch die Versuche Bayen's, die ersten Versuche an, das Verschlucken der Luft während der Verkalkung zu beweisen. Seine Fundamentalversuche bestanden darin, dass er eine bestimmte Menge Zinn in einem gut verschlossenen Gefäße schmolz, abkühlen liefs, und nach Verlauf von 3 Stunden das Gewicht von Neuem bestimmte; indessen fand er, dass das Gewicht des Zinns beim Schmelzen in abgeschlossenen Gefäsen sich nicht vermehre; nachdem er aber das Zinn in offenen Gefäßen schmolz, fand er das Gewicht nach Beendigung des Processes bedeutend vermehrt. Zu gleicher Zeit wurde von Scheele und Priestlev das Sauerstoffgas entdeckt. Scheele zeigte, dass die atmosphärische Luft keine einfache, sondern eine zusammengesetzte sei, und zwar aus Stickgas und Sauerstoffgas bestehe. In einer Abhandlung vom Feuer und von der Luft, welche im Jahre 1777 in Leipzig erschien, versuchte er eine Theorie über das Verbrennen aufzustellen. Er fand nämlich, dass der Phosphor im Sauerstoffgas vollkommen verbrenne, und dafs das Gefäß, worin er die Verbrennung vorgenommen hatte, luftleer werde, so dass, wenn man es unter dem Wasser öffne, das ganze Gefäs mit Wasser angefüllt werde. Durch dieses Verschwinden des Gases wurde Scheele der Vermuthung bestimmt, anzunehmen, dass das Sauerstoffgas sich mit dem Phlogiston verbunden hätte, und in Form von Licht und Wärme entwichen sei. dieser treffliche Chemiker bei diesem Versuche, als er den Phosphor in Sauerstoffgas verbrannte, den Phosphor vor und nach der Verbrennug gewogen, so würde er gewiß eine Gewichtszunahme desselben beobachtet haben, und gewifs der Schöpfer der Oxydationstheorie geworden seyn. Indessen die Morgenröthe des verflossenen Zeitalters sollte Lavoisier den heitersten Tag verkündigen; die Nebel und Wolken, welche noch einige fruchtbare Bezirke der Wissenschaft verfinsterten, verloren sich immer mehr und mehr vor dem helleren Lichte der nunmehr aufgehenden Sonne; die Traumbilder des Irrwahns wichen der allein siegenden Macht der Wahrheit.

Lavoisier glückte es nunmehr zu zeigen, dass die Verbrennung in einer Absorption von Sauerstoffgas bestehe, und dass die Körper bei der Verbrennung gerade um so viel schwerer werden, als sie Sauerstoffgas aufgenommen haben, was ich später an einer andern geeigneten Stelle durch einen genetisch zu beschreibenden und von Jedem leicht auszuführenden Versuch zeigen werde. bewies er, dass der Sauerstoff ein Bestandtheil aller Säuren sei, wefshalb er ihm auch den Namen Oxygenium gab. Durch diese seine glücklichen Entdeckungen bekam die Chemie eine andere Richtung. Es wurde nun Stahl's Phlogiston verbannt, das phlogistische System besiegt, an dessen Stelle das Lavoisier'sche antiphlogistische System als herrschendes trat. Berzelius in der neusten Zeit betrachtete die Licht - und Wärmeentwickelung nach der electro-chemischen Theorie als eine Ausgleichung des electro-polaren Gegensatzes, die erfolgt durch die Berührung der Körper, zufolge dessen sich die entgegengesetzten Electricitäten der Körper ausgleichen.

2) Wasserstoff (Hydrogenium) *).

Chemisches Zeichen $H \equiv 1$.

Synonyme. Als Gasart, Wasserstoffgas. Da es mit dem Sauerstoffe das Wasser bildet, so heißt es auch wassererzeugender Stoff. Brennbare, inflammable Luft.

Geschichtliches. Caven dish war der erste, welcher im Jahre 1766 das Wasserstoffgas aus dem Wasser mittelst Zink, Eisenfeilspänen und Schwefelsäure, oder Zink, Eisen und Salzsäure darzustellen lehrte.

Vorkommen. Im isolirten Zustande wird es nie getroffen, wohl aber in Verbindung mit andern Körpern, namentlich mit Sauerstoff im Wasser, mit Schwefel im gasförmigen Zustande als Schwefelwasserstoffgas **), mit

^{*)} Von τὸ ὕδωρ, das Wasser, und γεννάω, ich erzeuge.

^{**)} Auch Schwefelleberluft genannt, weil dieses Gas aus Schwefellebern bereitet wird.

Phosphor als Phosphorwasserstoffgas, mit Kohlenstoff in den schlagenden Wettern auch Sumpfluft genannt, mit Chlor in der Salzsäure, mit Stickstoff in dem Ammoniak, endlich macht es noch einen Bestandtheil aller thierischen und vegetabilischen Körper aus.

Bereitung. Man erhält es, indem man aus einer Retorte Wasserdämpfe durch einen in einem gut ziehenden Windofen befindlichen, mit spiralförmig gewundenem Eisendraht angefüllten Flintenlauf, welcher im Glühen unterhalten werden muß, hindurchstreichen läßt. Der Apparat wird so zusammengesetzt, daß man in die eine Öffnung den Hals der Retorte befestigt, damit das durch das Kochen des Wassers erzeugte Wassergas in dem Flintenlauf mit dem glühenden Eisendraht in Berührung kommen kann, in die andere Öffnung dagegen befestigt man eine Gasleitungsröhre, damit das freiwerdende Wasserstoffgas fortgeleitet und so in, mit Wasser gefüllten, Glocken oder andern beliebigen Gläsern aufgefangen werden kann.

Bei der Berührung des dampfförmigen Wassers mit dem glühenden Eisendraht wird das Wasser bestimmt, in seine elementaren Bestandtheile zu zerfallen, indem das Eisen als leicht oxydirbarer Körper, d. h. der eine beträchtliche Affinität zum Sauerstoff besitzt, sich mit dem einen Bestandtheile, dem Sauerstoffe, verbindet, den andern Bestandtheil, den Wasserstoff, dagegen in Freiheit setzt. Diese Methode ist keineswegs practisch zu nennen, indess verdient sie desswegen berücksichtigt zu werden, da sie schon den angehenden pharmaceutischen Chemiker überzeugt, dass das Wasser nicht, wie man früher glaubte, ein Element, sondern ein zusammengesetzter Körper ist.

Leichter erhält man das Wasserstoffgas, wenn man in einem passenden Gefäße (jedes Medicinglas läßt sich schon dazu gebrauchen), welches mit einer Gasleitungsröhre verseben ist, Zinkabfälle oder gekörntes Zink, Eisen mit verdünnter Schweselsäure *) übergiest. Die Gasentwickelung sindet alsdann fast momentan statt; indes sind auch hier die ersten Antheile von Gas entweichen zu lassen, damit die noch in dem Apparat besindliche atmosphärische Lust entsernt wird; ist dieses geschehen, so kann man es alsdann in die auf der Brücke der pneumatischen Wanne besindlichen, mit Wasser gefüllten Glocken oder Gläser hineintreten lassen. Denselben Zweck erreicht man, wenn man, anstatt das man hier das Zink oder Eisen mit verdünnter Schweselsäure übergiest, mit Salzsäure behandelt.

Kommt das Zink oder Eisen mit Wasser = HO in Berührung, so findet keine Wechselwirkung statt, kommt indess hierzu Schweselsäure, eine Säure die sich mit dem Eisen oder Zink zu verbinden strebt, so wird, indem sich keine Sauerstoffsäure eher mit einem Metalle verbinden kann, als bis sie oxydirt sind, in Folge dieser Tendenz, das Wasser ebenfalls zersetzt, und zwar so, dass der Sauerstoff sich mit dem Eisen oder Zink verbindet, und entweder Eisenoxydul oder Zinkoxyd bildet, welche sich dann mit der Schwefelsäure verbinden und als Rückstand in dem Entwickelungsgefäse zurückbleiben, wogegen der andere elementare Bestandtheil des Wassers, der Wasserstoff, frei und gasförmig ausgeschieden wird. Wird die rückständige in dem Entwickelungsgefäße befindliche Flüssigkeit bis zum Salzhäutchen abgedampft und zum Erkalten ruhig hingestellt, so erhält man,

^{*)} Das beste Verhältnis der Schwefelsäure zu dem Wasser ist 1:3. Bei dem Vermischen der Schwefelsäure darf jedoch nicht das Wasser zu der Schwefelsäure gesetzt werden, sondern man nimmt einen Glasstab, hält diesen über das zur Verdünnung bestimmte Wasser und läst die Schwefelsäure langsam auf den Glasstab tröpfeln und so in das Wasser gelangen, wobei die Mischung öfters umgerührt wird, damit sich das Wasser allmälig mit der Schwefelsäure vermische und keine zu- große Erhitzung stattfinde, was gewöhnlich der Fall ist, wenn man schnell und große Quantitäten Schwefelsäure zu dem Wasser setzt.

wenn man Zink angewandt hatte, zugleich als Nebenproduct schwefelsaures Zinkoxyd *) (weißen Vitriol), hatte man aber Eisen angewandt, so erhält man schwefelsaures Eisenoxydul (grünen Vitriol, auch Kupferwasser genannt). Hatte man Salzsäure zur Bereitung des Wasserstoffgases angewandt, so ist der freiwerdende Wasserstoff keineswegs ein Zersetzungsproduct des Wassers, sondern vielmehr der Salzsäure anzusehen, indem sich das Chlor der Salzsäure mit dem Eisen oder Zink verbindet und so entweder Eisenchlorür oder Zinkchlorid bildet, welche in aufgelöstem Zustande im Entwickelungsgefäße zurückbleiben, wogegen der andere Bestandtheil der Salzsäure, der Wasserstoff, frei wird und gasförmig entweicht. Beide Processe lassen sich durch folgende Formeln repräsentitiren: Zn oder Fe + SO^3 + $HO = FeO + SO^3$ oder ZnO + SO3, H. Zn, Fe + ClH = ZnCl oder FeCl, H.

Endlich erhält man das Wasserstoffgas, wie schon beim Galvanismus Erwähnung gethan wurde, wenn man Wasser mit den Polen einer galvanischen Kette in Verbindung bringt, wodurch die Zersetzung des Wassers veranlast wird und sich so der Wasserstoff als electro-positiver Bestandtheil des Wassers am negativen Pole ausscheidet.

Eigenschaften. Im reinen Zustande ist es völlig farb-, geruch- und geschmacklos, von Wasser wird es nur in höchst geringer Menge absorbirt; es verhält sich indifferent auf die Reactionspapiere, ist permanentelastisch. Sein specifisches Gewicht, das der Luft als Einheit angenommen, verhält sich nach den Bestimmungen von Berzelius und Dulong wie 0,0688 bis 0,0689:1,000, es ist demnächst 14\frac{2}{5} mal leichter, als die atmosphärische Luft und 16 mal leichter als Sauerstoffgas. 100 rheinländische Kubikzolle wiegen 2,42 Gran. Es ist demnach das

^{*)} Daher ist es vortheilhaft, wenn die in den Döbereinerschen, dem Apotheker zur Füllung überbrachten, Feuerzeugen befindliche Flüssigkeit von dem Apotheker gesammelt und zur Bereitung der Flor. Zinci benutzt wird.

Wasserstoffgas der leichteste unter allen Körpern, und defshalb gebraucht man es auch zu Luftschifffahrtsversuchen oder Aëronautik. Schon früher beschäftigte man sich mit dem Wasserstoffe, indessen waren jene Experimente nur Belustigungsversuche; man liefs nämlich mit Wasserstoff gefüllte Seifenblasen in die Höhe steigen, Versuche, die von jedem pharmaceutischen Chemiker angestellt werden können, um die Leichtigkeit dieses Gases zu beobachten. Der erste, welcher einen mit Wasserstoffgas gefüllten Ballon steigen liefs, war Professor Charles in Paris, obwohl schon früher in gleicher Weise von den Eigenthümern einer Papiermühle in Annonay, den Gebrüdern Montgolfier, mit erhitzter Luft Versuche gemacht worden waren. Die ersten, welche sich der Luft anvertrauten, waren Pilatre de Rozier und der Marquis d'Arlande. Soll ein solcher Ballon in die Höhe steigen, so muss das Gewicht der Luft innerhalb des Ballons, inclusive der ganzen Last des Ballons, weniger seyn, als ein dem Ballon gleiches Volumen atmosphärischer Luft. Ein Ballon von 20 Fuss Durchmesser hat einen Raum von 4190 Cubikfus Wasserstoffgas, und trägt außer dem Ballon selbst noch 255 Pfund inclusive des Gewichts der Schnüre und der Gondel. Auf jeden Cubikfuls Gas ist ungefähr 6 Unzen Eisen, 6 Unzen Schwefelsäure und 30 Unzen Wasser nöthig. Unter den Gasarten besitzt das Wasserstoffgas die stärkste lichtbrechende Kraft, sie verhält sich zu der der atmosphärischen Luft wie 6,61436:1,00000. Es kann weder den Athmungs- noch den Verbrennungsprocess unterhalten; eine brennende Kerze in dasselbe gebracht verlöscht augenblicklich, wogegen das Wasserstoffgas auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffs verbrennt, wobei es, da es unter den verbrennlichen Körpern bei dem Verbrennen die größte Quantität Sauerstoff consumirt, einen bedeutenden Hitzgrad erzeugt. Hierauf beruht die Anwendung des Wasserstoffgases in Verbindung mit Sauerstoffgas zum Newmannischen Knallgasgebläse. Läst man das Wasserstoffgas aus einem Entwickelungsgefässe durch eine feine

ausgezogene Röhre ausströmen, so läst sich, durch die schnell auf einander folgenden Detonationen, ein eigenthümlicher Ton vernehmen, wenn man nämlich das Gas anzündet und über die Öffnung eine etwas weite Glasröhre hält (chemische Harmonica). Bei diesem Versuch ist jedoch die größte Vorsicht nöthig, da, wenn man die ersten Antheile des sich erzeugenden Gases nicht vollständig entweichen läst, und die Öffnung der Glasröhre nicht enge genug ist, Knallgas entsteht, welches entzündet mit einer Hestigkeit explodirt. In der neusten Zeit ist die Wasserstoffgasflamme von Geisler*) zur Benutzung als

Löthrohrflamme vorgeschlagen worden.

Verunreinigungen und Prüfungen. Das aus dem käuflichen Zink, Wasser und der Schwefelsäure dargestellte Wasserstoffgas besitzt immer einen eigenthümlichen Nebengeruch von einem Gehalt an Arsenikwasserstoff und Schwefelwasserstoffgas; erstere Verunreinigung läfst sich schon dadurch nachweisen, wenn man, wie bei der chemischen Harmonika, das Wasserstoffgas aus einer feinen Glasröhre ausströmen lässt, anbrennt, in welchem Falle, wenn es Arsenikwasserstoffgas enthält, man unmittelbar unter der Öffnung der Glasröhre einen glänzenden Metallspiegel, von metallischem Arsenik herrührend, bemerkt: enthält es Schwefelwasserstoffgas, so erkennt man es theils schon an dem ihm eigenthümlichen, nach faulen Eiern riechenden Geruche, oder an der Schwärzung, die ein mit Bleizuckerlösung (essigsaurem Bleioxyd) getränktes, mit dem Gas in Verbindung gebrachtes Papier erhält, wenn selbst das Wasserstoffgas nur geringe Mengen von Schwefelwasserstoffgas beigemengt enthält. Hatte man endlich zur Bereitung des Wasserstoffgases Stahl oder Gusseisen angewandt, so erhält man ein sehr stinkendes kohlenwasserstoffhaltiges Wasserstoffgas. Als rein ist das Wasserstoffgas anzusehen, wenn man 2 Raumtheile desselben mit 1 Raumtheil Sauerstoffgas in Berührung bringt, und entweder in einem schicklichen Apparate den electrischen Fun-

^{*)} Pharmaceutisches Centralbl, Jahrg. 1839. Nr. 12. S. 189-191.

ken oder, dass man, wie schon bei der Prüfung des Sauerstoss S. 247 angegeben wurde, in das Gasgemenge, welches mit Quecksilber abgesperrt ist, seinzertheiltes Platina in Verbindung mit Thon als Platinapille einwirken läst; in beiden Fällen verschwindet, wenn das Gas rein war, indem Wasser gebildet wird, das ganze Gasvolumen.

Anwendung. Medicinisch ist es bis jetzt noch nicht angewandt worden, indessen soll es die Stimme heller und reiner machen, es darf jedoch zu diesem Zwecke nicht rein, sondern stets mit atmosphärischer Luft vermischt, eingeathmet werden. Nach Bischoff soll es erheitern, das Gesicht schärfen, die Muskelkraft und den Puls schwächen, das Blut entsauerstoffen, später aber Schwindel verursachen. Häufiger gebraucht man es zu den Döbereiner's chen pneumatischen Feuerzeugen, wo das Wasserstoffgas, indem das Ventil geöffnet wird, mit dem atmosphärischen Sauerstoff in Verbindung kommt, und indem dieses Gasgemenge mit dem Platinaschwamm in Berührung kommt, bestimmt wird, sich mit einander zu verbinden, wobei das Phänomen der Entzündung stattfindet. Ferner kann es von dem angehenden pharmaceutischen Chemiker benutzt werden, um die Bildung des Wassers auf künstlichem chemischem Wege zu studiren. Zweck wird erreicht, wenn man einen Wasserstoffgasapparat mit einer Kugel, in welcher sich Kupferoxyd befindet, in Verbindung bringt, und an die andere Öffnung

eine förmige Glasröhre fügt, deren unteres Ende in ein Glas mündet; wird nun der Inhalt der Kugel, wo sich das Kupferoxyd (Sauerstoff und Kupfer) befindet, erhitzt, während man das Wasserstoffgas darüber gehen läßt, so wird dasselbe sich mit dem Sauerstoff des Kupferoxydes verbinden, Wassergas bilden, welches in dem kältern Theile der an der Kugel befindlichen Röhre verdichtet und so als tropfbarflüssiges Wasser in das untergesetzte Gefäß abfließen wird, wodurch das Kupferoxyd entsauerstofft (desoxydirt) und dadurch in metallischen Zustand

übergeführt wird. Nachdem wir somit die Bestandtheile des Wassers, sowie auch seine Entstehung kennen gelernt haben, wollen wir nun selbst das Wasser einer näheren Betrachtung unterwerfen.

Wasser (Aqua).

Chemisches Zeichen HO = 9.

Synonyme. Oxydirter Wasserstoff, Wasserstoffoxyd. Geschichtliches. In frühern Zeiten (vergl. S. 143-144.) nahm man an, das Wasser sei ein Elementarkörper, bis endlich im Jahre 1781 durch die Versuche von Cavendish und Lavoisier dargethan wurde, daß das Wasser ein zusammengesetzter Körper sei, und zwar, wie schon angedeutet, aus Wasserstoff und Sauerstoff bestehe.

Vorkommen und Bildung. Es bildet sich bei vielen chemischen Processen, namentlich dann, wenn die elementaren Bestandtheile im Entwickelungsmomente auftreten, wie diess z. B. bei der Chlorbereitung der Fall ist, bei der Berührung erhitzter Metalloxyde mit Wasserstosigas, bei der Einwirkung des electrischen Funkens oder des feinzertheilten Platina's mit einem Gasgemenge von 2 Raumtheilen Wasserstossigas und 1 Raumtheil Sauerstossigas, und kommt in allen 3 Formen vor, und zwar sest als Eis an den Polen sowie auch in hohen Lustregionen, tropfbarslüssig als Wasser, und gassörmig macht es einen Hauptbestandtheil der Wolken aus.

Das Wasser kommt in der Natur selten rein vor, sondern es enthält, da man dasselbe als das allgemeinste Lösungsmittel der Körper ansehen kann, gewöhnlich die Bestandtheile aufgelöst, mit denen das Wasser in Verbindung kommt; so enthält z. B. ein Wasser, welches mit Gypslagern in Verbindung kömmt, stets einige Antheile desselben u. s. w. Man theilt das Wasser in Bezug auf seine prädominirenden (vorwaltenden) Bestandtheile:

 in gemeines oder süfses Wasser, wohin namentlich das Flus-, Quell- und Regenwasser, ferner das Wasser der Landseen und der Teiche gehört; 2) in Meerwasser und endlich

3) in Mineralwasser.

Das Regenwasser sowie auch Schneewasser ist das reinste Wasser, und defshalb zu pharmaceutischen Zwecken meistens ausreichend; man hat nur darauf zu sehen, dass die ersten gesammelten Antheile, welche gewöhnlich noch Staubtheile enthalten, entfernt werden. Außer atmosphärischer Luft, welche jenes Wasser enthält, soll es noch Salpetersäure enthalten, ein Bestandtheil, der sich jedoch nach Liebig's Untersuchungen nur nach einem Gewitterregen in dem Wasser findet. Einige Chemiker wollen sogar Chlorcalcium in dem Regenwasser gefunden haben, ein Bestandtheil, den ich jedoch nie in dem Regenwasser finden konnte; das Vorkommen desselben scheint auch nicht einmal wahrscheinlich zu seyn, da das Chlorcalcium sich nicht verflüchtigen läst, sondern sich vielmehr als ein feuerbeständiger Körper verhält, wovon man sich leicht durch Glühen desselben in einem Platinalöffel überzeugen kann.

Das Flufs - Brunnenwasser, sowie auch das der Landseen, enthält atmosphärische Luft, Kohlensäuregas, theils frei, theils gebunden an Kalk, Talkerde u. s. w., Bestandtheile, die vorzüglich in dem Brunnenwasser mehr vorwaltend sind, und dem Wasser die Eigenschaft eines harten Wassers desshalb ertheilen, weil es mit einer Seifenauflösung flockige Niederschläge erzeugt, welches als Zersetzungsproducte der Seife, und zwar als stearinsaure und elainsaure Verbindungen anzusehen sind. Ausser diesen Bestandtheilen enthält es noch Kieselerde, schwefelsaure Salze u. s. w., und in dem Wasser der Landseen und der Teiche sind vegetabilische und thierische Theile enthalten, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man etwa 20 Pfund desselben verdampfen läfst und den Rückstand erhitzt, wodurch der Rückstand geschwärzt wird, eine Eigenschaft, die bei den aus dem Mineralreiche abstammenden Körpern nicht stattfindet, und als Unterscheidungsmerkmal der organischen von den unorganischen Körpern festgestellt werden kann. In mehreren

nördlichen Provinzen Schwedens (vergl. Berzelius, Lehrb. d. Chemie, 3. Aufl. I. Bd. S. 404.) ist das Fluswasser fast so rein, wie das Regenwasser. Jahn fand, das die Reagentien, welche sonst die meisten natürlichen Wasser trüben, auf das Wasser im Fahlunflusse gar nicht wirkten.

Das Meerwasser unterscheidet sich von den bisher betrachteten durch einen eigenthümlichen salzigen, bitteren Geschmack, und durch den Gehalt vieler aufgelöster Salze, als Kochsalz (Chlornatrium), Jod-, Bromnatrium, Calcium oder Magnesium, Chlorcalcium, Chlormagnesium u. s. w. Nach Wollaston soll in dem Meerwasser noch Chlorkalium und schwefelsaures Kali vorkommen. Kochsalz ist indefs als der vorwaltende Bestandtheil anzusehen, es enthält in den meisten Fällen 23 Procent des ganzen Gewichts des Wassers.

Nach Marcet's Untersuchung enthält das Meerwas-

ser in 1000 Theilen folgende Bestandtheile:

Kochsalz (Chlornatrium) 26,6 schwefelsaures Natron 4,66 Chlorcalcium . . . 1,232 Chlormagnesium . . . 5,154.

Sollte vielleicht das Meerwasser zum Baden gebraucht werden, so würde man sich ein solches Wasser nach Schwediauer's Vorschrift*) künstlich bereiten können, und zwar durch Auflösen von

salzsaurem Kali 10 Unzen,
salzsaurer Magnesia 10 Gran,
salzsaurem Kalk 2 Unzen,
schwefelsaurem Kali 6 Gran und
schwefelsaurer Magnesia 6 Gran in 50 Pfund
Flus - oder Bachwasser.

Man hat selbst für größere Seereisen viele Versuche angestellt, das Meerwasser trinkbar zu machen; zu diesem Zweck läßt man entweder das Meerwasser durch einen mit Sand gefüllten Trichter laufen, welcher die Form eines

^{&#}x27;) Voget's Notizen. Bd. III. Nr. 3. S. 64.

umgekehrten Hebers hat, und den man etwa von einer Höhe von 12 bis 15 Fuss ansertigen läst. Hier erhält man zwar Ansangs reines Wasser, indess die letzten Theile gehen so verunreinigt hindurch, dass sie kaum genießbar sind, und man müste, wenn man einigermaßen seinen Zweck erreichen wollte, den Sand entweder wiederholt mit reinem Wasser auswaschen, oder, um dieses zu umgehen, müste man neue Antheile von Sand hineinbringen. Besser ist es daher, man benutzt das Feuer, welches auf den Schiffen zum Kochen verwendet wird, und verbindet mit dem Kochherde einen Destillationsapparat, mittelst dessen das Wasser der Destillation unterworfen werden kann.

Mineralwasser, Mineralquellen, Heilquellen, Gesundbrunnen werden besonders diejenigen Wasser genannt, welche sich durch einen eigenthümlichen Geschmack, Geruch u. s. w. von den bisherigen betrachteten auszeichnen, und einen wohlthätigen Einfluss auf den thierischen kranken Organismus ausüben. Schon in den frühesten Zeiten wurden sie zu heilsamen Zwecken angewendet, Hippocrates unterwarf dieselben schon aufmerksamen Beobachtungen und Plinius war der erste, welcher sie zu classificiren versuchte; indess nahm man als Eintheilungsprincip mehr auf das physische Verhalten, als Farbe, Geruch, Geschmack u. s. w., als auf das chemische Verhalten derselben Rücksicht. Erst seit der Mitte des achtzehnten Jahrhunderts, bestimmter aber seit den Entdeckungen der verschiedenen Gasarten, unterwarf man dieselben genauern chemischen Untersuchungen.

Einige Mineralwässer haben mit dem Boden eine gleiche Temperatur, andere haben eine der Siedhitze ähnliche Temperatur *), diese nennt man warme, jene hingegen kalte

^{*)} Der Geyser, ein berühmter heißer Springbrunnen, hat eine Temperatur von + 80° R., der Sprudel zu Carlsbad hat eine Temperatur von + 59° R., die heiße Quelle zu Aachen zeigt eine Temperatur von + 40° R. Über den Ursprung der heifsen Quellen sind die Meinungen der Naturforscher getheilt, einige schreiben diese hohe Temperatur den Vulkanen zu, und

Mineralquellen. Nach ihren vorwaltenden Bestandtheilen werden sie eingetheilt in:

- 1) Säuerlinge,
- 2) Schwefelwässer,
- 3) Eisen oder Stahlwässer und
- 4) salinische Wässer.

Die Säuerlinge enthalten, außer einer geringen Menge von Chlorcalcium, eine mehr oder minder abweichende Menge kohlensaurer Erdsalze, sowie auch eine oft bedeutende Menge freier Kohlensäure, ein Bestandtheil, welcher besonders diesen Wässern den angenehmen, erfrischenden Geschmack ertheilt, und welcher das Aufschäumen derselben verursacht, welches der Entwickelung der Kohlensäure zuzuschreiben ist, was besonders noch durch rauhe poröse Körper unterstützt wird, daher das momentane Aufschäumen, wenn man z. B. in Selterswasser Zucker einrührt, eine Erscheinung, die sich auch bei jungen Bieren recht gut beobachten läst. Man erkennt und unterscheidet sie von andern besonders dadurch, dass sie 1) wenn sie mit Lakmustinctur gemischt werden, dieselben wegen ihres Kohlensäuregehaltes röthen, diese Färbung verschwindet jedoch wieder, wenn die Flüssigkeit erwärmt wird, indem die lakmusröthende, freie Kohlensäure wieder entweicht; 2) dass, wenn ein kleiner Theil

in der That lassen sich die meisten Erscheinungen mit dieser Ansicht in Einklang bringen; so sollen namentlich die Töplitzer Quellen, deren Temperatur zwischen 21 und 32° beträgt, diese hohe Temperatur erst seit dem Lissaboner Erdbeben haben, welches den 1. November 1755 war, auch sollen sie seit dieser Zeit stärker fließen, während desselben trübten sie sich, flossen 1½ Stunde lang dunkelgelb und blieben gegen Mittag 7–8 Minuten lang ganz aus, trieben dann aber plötzlich ½ Stunde lang dickes gelbrothes Wasser hervor. So finden wir am Vesuv und Ätna eine Menge heißer Quellen, das vulkanische Island ist ganz damit erfällt, ebenso die vulkanischen westindischen Inseln; dasselbe zeigt sich auch bei den Vulkanen auf Java und Japan, wo namentlich bei Ungino kochendheiße Quellen vorkommen. Andere schreiben die erhöhte Temperatur galvanischen Processen zu, die in dem Innern der Erde stattfinden.

derselben mit Kalkwasser (in gewöhnlichem Brunnenwasser aufgelöstes Calciumoxyd) vermischt wird, eine Trübung entsteht, indem sich die Kohlensäure mit dem im Kalkwasser aufgelösten Calciumoxyd verbindet, basisch kohlensauren Kalk bildet, welcher im Wasser schwerlöslich ist, und so die Bildung eines weißen Niederschlags verursacht; wird jedoch in dasselbe Glas, wo die Trübung durch wenig kohlensaures Wasser entstanden war, ein Überschuß des fraglichen kohlensauren Wassers hinzugegossen, so wird, indem sich Kalkbicarbonat (eine in diesem Zustande in Wasser lösliche Verbindung) bildet, die Trübung wieder verschwinden, aber wieder hervortreten, wenn die Flüssigkeit erwärmt wird, wodurch ein Theil Kohlensäure entweicht.

Die Schwefelwässer, auch hepatische Wässer genannt, enthalten als wesentlichen Bestandtheil Schwefelwasserstoffgas, und zeichnen sich besonders durch ihre die Geruchsorgane afficirende eigenthümliche Wirkung aus, ein Geruch, den man am besten mit dem fauler Eier vergleichen kann. Chemisch erkennt man sie besonders daran, dass sie, wenn sie mit einer wäsrigen Lösung von essigsaurem Bleioxyde (gelöstem Bleizucker) gemischt werden, durch die Bildung von Schwefelblei, einen schwarzen Niederschlag erzeugen*).

Die Eisen- oder Stahlwässer besitzen einen eigenthümlichen, zusammenziehenden Geschmack, und ihr wesentlicher Bestandtheil ist kohlensaures Eisenoxydul; öfters ist das Eisenoxydul auch an Schwefelsäure gebunden **), und wenn sie zu Tage, folglich mit der at-

^{*)} Über die Bildung und Entstehung, sowie auch Angabe der Bereitung eines k\u00e4nstlichen Schwefelwassers siehe meine tabellarische \u00dcbersicht der in der pr. Pharmacop. aufgenommenen Arzneimittel u. s. w. Eisenach bei B\u00e4recke, S. 70 u. 71. Note.

[&]quot;) Besonders habe ich das schwefelsaure Eisenoxydul in der bei Eisleben befindlichen Riechstädter Quelle aufgefunden, wo sehr bedeutende Kohlenlager mit eingesprengtem Schwefelkies (Schwefeleisen) vorkommen.

mosphärischen Luft und mit dem in derselben befindlichen Sauerstoff in Berührung kommen, so setzen sie ein braunrothes Pulver (Eisenoxyd) ab. Chemisch erkennt man sie durch den violetten oder schwarzen Niederschlag, welcher entsteht, wenn man sie mit einer wäßrigen Galläpfeltinctur vermischt, oder indem man vielleicht 2 Pfund des fraglichen Wassers bis auf ½ Pfund abdampft, dem noch heißen Wasser etwa 16—20 Tropfen chemisch reine Salpetersäure zusetzt, und einen Theil desselben mit einem wäßrigen Schwefelcyankalium vermischt, wodurch, selbst wenn das Wasser nur Minima von Eisen enthielt, die mit Salpetersäure schwach angesäuerte Flüssigkeit blutroth gefärbt wird.

Die salinischen Wässer enthalten außer etwas Kohlensäure besonders sehr viele salzige Bestandtheile, als Natron-, Kali-, seltner Lithionsalze, Kalk-, seltner Strontianerde-, häufiger aber Bittererdesalze u. s. w., und zeichnen sich besonders entweder durch ihren bitteren, salzigen oder alkalischen Geschmack aus.

Analysen einiger bekannter Mineralquellen.

10000 Theile Geilnauer-, Fachinger- und Selterswasser enthalten nach Bischoff folgende fixe Bestandtheile und zwar das

Geilnauer - , Fachinger - , Selterswasser :

7,9406	21,4036	7,6244 basisches kohlensaures Natron,
0,1173	0,2198	0,3239 schwefelsaures Natron,
0,3875	5,6145	21,2051 Kochsalz,
0,3660	0,0092	0,3579 phosphorsaures Natron,
2,5872	3,2506	2,4313 kohlensauren Kalk,
2,9073	2,2543	2,0772 kohlensaures Eisenoxydul,
0,2094	0,1161	0,2008 Spuren von Manganoxyd; im
	District Street	Selterswasser ist noch etwas
		Thonerde vorhanden.
0,1434	0,1137	0,3765 Kieselerde.
14,6587	32,9818	34,5971.

Flüchtige Bestandtheile.

30,9588 25,6347 20,2752 bis

23,5772 Kohlensäure dem Gewichte nach,

16322 13485 10872 bis

12644 Kohlensäuregas, dem Volumen nach auf die natürliche Temperatur des Mineralwassers, 8,5°R. bei dem Geilnauer Wasser, 8°R. bei dem Fachinger Wasser, 13°R. bei den Selterswasser reducirt.

Ferner enthalten 10000 Theile Wasser von Eger - und Marienbad nach Berzelius, und zwar der Franzensbrunnen. der Kreuzbrunnen

zu Eger;	zu Marienbad :
3,1777	4,9630 schwefelsaures Natron,
1,2019	1,7661 Kochsalz,
0,6756	0,9288 kohlensaures Natron,
0,0049	0,0149 kohlensaures Lithion,
0,2344	0,5123 kohlensauren Kalk,
0,0004	0,0005 kohlensaures Strontian,
0,0875	0,3540 kohlensaure Talkerde,
0,0065	0,0050 kohlensaures Manganoxydul,
0,0306	0,0229 kohlensaures Eisenoxydul,
0,0030	0,0000 phosphorsauren Kalk,
0,0016	0,0004 basisch phosphorsaure Thoncrde,
0,0616	0,0505 Kieselerde,
5,4848	aufserdem noch Spuren von Flufsspath.
	8,6184,

Das Aachner heiße Schwefelwasser von der Kaiserquelle enthält nach Monheim an festen Bestandtheilen in 1000 Theilen folgende:

0,08070 Schwefelnatrium,

2,69736 Chlornatrium,

0,86062 kohlensaures Natron,

0,27615 schwefelsaures Natron,

0,01855 phosphorsaures Natron,

0,00008 phosphorsaures Natron - Lithion,

0,07026 Kieselerde,

0,06240 Fluorcalcium,

0,03024 kohlensauren Kalk,

0,00561 kohlensaures Strontian,

0,01976 kohlensaure Magnesia,

0,03827 organisch - thierische Materie.

4,16000.

Dieselben Bestandtheile sind fast in gleichen Verhältnissen in dem Wasser der Aachener Quirinus-Rosenbadund Corneliusquelle, des alten Trinkbrunnens und der Burtscheider Schwefelquellen enthalten.

Die aus der Kaiserquelle frei auftretenden Gasarten bestehen dem Volumen nach aus:

69,5 Raumtheilen (Volumtheilen) Stickgas,

30,0 - - - Kohlensäuregas,

0,5 — — — Schwefelwasserstoffgas.

Aus diesem bereits Mitgetheilten geht hervor, dass die Natur uns das Wasser nie rein liefert. Der Arzt, Chemiker, Pharmaceut bedarf indess zu den meisten seiner Zwecke ein von allen fremdartigen Stoffen befreites Wasser; es muss daher das Brunnenwasser u. s. w. von seinen accessorischen Bestandtheilen gereinigt werden, und diesen Zweck erreicht man, wenn man das Wasser in kupfernen mit zinnernem Helm und Kühlrohr versehenen, oder besser silbernen Gefäßen der Destillation unterwirft, wodurch das Wasser in Wasserdampf verwandelt, welcher in den Kühlapparat gelangend, wieder zu tropfbarflüssigem Wasser verdichtet wird, wogegen die Kalksalze u. a. m. als nicht zu verflüchtigende Substanzen in dem Destillationsgefäße (der Blase) zurückbleiben*). Ein von allen fremdartigen Stoffen befreites, durch Destillation gereinigtes Wasser wird dann Aqua destillata simplex (einfaches destillirtes Wasser) genannt; faulig gewordenes kann durch Kohle dadurch gereinigt werden, dass man es durch eine Schicht gröblich zertheiltes Kohlenpulver laufen läst. Dieses Verhalten der Kohle wird besonders von den Seefahrern benutzt, um auf langen Seereisen das Wasser geniessbar zu erhalten; zu diesem Zwecke wird das Wasser in inwendig verkohlten Fässern aufbewahrt. Auch reinigt man das Wasser, namentlich das Meerwasser

^{*)} Es dürfen höchstens nur ? von der ganzen der Destillation unterworfenen Quantität Wasser überdestillirt werden, im entgegengesetzten Falle würde es leicht brenzlich riechen.

zum Genuss durch künstliche Eisbildung, oder auch durch Druck und Filtration.

Eigenschaften eines reinen Wassers. Es ist völlig farblos, durchsichtig, geruch - und geschmaklos, verhält sich auf die Reactionspapiere völlig indifferent, das specifische Gewicht desselben wird = 1 angenommen, dient als Norm bei der Erörterung für das specifische Gewicht aller übrigen tropfbaren Flüssigkeiten. Ein Cubikzoll Wasser wiegt bei 12,5° R. 289,34 Gran. Nach Körner (Trommsdorff's n. Journal, Bd. 7. St. 1. S. 260.) wiegt der rheinländische Cubikzoll Wasser bei 10° R. 287,8288 Gran. Bei dem Normalbarometerstand = 28" siedet es, und zwar bei 80° R., 100° C. oder 212° F., wodurch es als Dampf verflüchtigt wird und einen 1700 mal größeren Raum einnimmt, als das tropfbarflüssige Wasser. Im luftleeren Raume verflüchtigt es sich bei jedem Grad über 0. Die Neigung eines tropfbarflüssigen Körpers, die Gasgestalt anzunehmen, nennt man seine Tension. (Über die Tension des Wassers in Millimetern für jeden Grad des hundertheiligen Thermometers siehe die Tabellen in Biot, Traité de Physique experimentale et mathematique, T. I. p. 531, oder Berzelius, Lehrb. d. Chem. I. Bd. 3. Aufl. S. 375-378.) Enthält das Wasser Salze aufgelöst, so nimmt seine Tension ab und erfordert dann zum Sieden eine weit höhere Temperatur als reines Wasser; so siedet z. B. ein mit Kochsalz gesättigtes Wasser bei + 109°, eine ebenfalls gesättigte Auflösung von Salpeter kocht bei + 11520 *). Unter 0° C. und R., oder unter 32° F. verliert es, indem das ausdehnsame flüssigmachende Agens, die Wärme, entweicht, seine tropfbarflüssige Form und wird fest; in diesem Zustande nennt man es Eis. Bei diesem Übergange des flüssigen in den festen Zustand (Eisbildung) nimmt

^{*)} J. Legrand (Annal. de chim. et de phys. T. LIII. p. 423., oder Poggendorff's Annal. Bd. XXXVII. St. 2. p. 379—390.) über die Veränderungen, welche Salze in dem Siedpunct des Wassers hervorbringen.

das Wasser sowie die übrigen Körper eine regelmäßige Form an, d. h. es krystallisirt! Man betrachte nur die schönen mannichfaltigen Figuren, die sich im Winter an den Fensterscheiben zeigen. Die Form der Eiskrystalle ist jedoch verschieden, und hängt von äußern Ursachen, als von der Schnelligkeit dieser Bildung u. s. w. ab, denn bald krystallisirt es in geraden Nadeln, bald in federartigen Krystallen: hierbei wird die Dichtigkeit des Wassers nicht vermehrt, wie man vielleicht annehmen könnte, sondern seine größte Dichtigkeit tritt erst bei + 40,1 über dem Gefrierpunct ein. Auch zeigt das Wasser bei seiner Formveränderung eine merkwürdige Ausnahme, sein Volumen wird nämlich vermehrt und so specifisch leichter, sein specifisches Gewicht in diesem Zustande beträgt nämlich 0.916, daher schwimmt das Eis auf dem Wasser. Seine Volumvermehrung ist der Grund, wefshalb im Winter mit Wasser gefüllte Gefässe zerplatzen. Enthält das Wasser Salze oder Säuren u. s. w. aufgelöst, so gefriert es schwieriger, und dabei wird in der Regel nur das Wasser fest, eine Eigenschaft, die der pharmaceutische Chemiker anwenden kann, um den Essig zu concentriren. Das Wasser läfst sich wenig zusammendrücken, leitet aber Schon früher wurde gesagt, dass sich die Electricität. auch tropfbarflüssige Körper zu Gasarten capillarisch verhalten, wohin namentlich auch das Wasser gehört, indem es sich eben so wie jeder andere poröse Körper, z. B. wie Kohle, verhält, es nimmt Gasarten auf (absorbirt). Dass dem so sei, d. h. dass das Wasser Sauerstoff aufnimmt und enthalten muss, beweist schon das Leben der Thiere im Wasser; da aber das Wasser nur geringe Mengen von Sauerstoffgas enthält, so scheint daraus hervorzugehen, daß die im Wasser lebenden Geschöpfe nur wenig Sauerstoff zu ihrer Existenz bedürfen *). Das Ver-

^{*)} Diese Thiere, namentlich die Fische, gehen, wenn sie ihrem Wohnsitze, dem Wasser, entrissen werden, zu Grunde, vielleicht defswegen, weil sie in ein sauerstoffreicheres Medium, in die atmosphärische Luft, kommen, wodurch sie durch Über-

mögen des Wassers, Gasarten aufzunehmen, zu verschlucken, wird unterstützt oder gesteigert, wenn das Wasser möglichst kühl gehalten wird (zu beachten bei der Bereitung des Liquor ammonii caustici, wenn man denselben bereitet, indem man das Ammoniakgas in Wasser leitet), durch öfteres Bewegen der Flüssigkeit, und endlich durch vermehrten Druck.

Ohne Wasser können wir uns gar kein Leben denken, es würde vielmehr Alles starr erscheinen. Der Geschmack wird ebenfalls bedingt durch die Gegenwart des Wassers; je auflöslicher daher ein Körper in demselben ist, desto intensiver wird er auf die Geschmacksorgane wirken, selbst die Verwandtschaft der Körper hängt in den meisten Fällen von der Gegenwart des Wassers, indem es den Cohäsionszustand derselben vermindert, ab; das Wasser ge-

hört demzufolge zu den wichtigsten Körpern.

Das Wasser verbindet sich mit vielen Körpern, und zwar chemisch auf eine solche Weise, dass es durch Wärme von denselben nicht wieder getrennt, und erst unter Mitwirkung anderer Körper, namentlich solcher, die zersetzend auf das Wasser wirken, von denselben befreit werden kann; in diesem Falle nennt man das Wasser Hydratwasser, und die Verbindungen der Körper mit demselben Hydrate, wie z. B. Kalihydrat (Kali causticum), Kalkhydrat (gelöschter Kalk) u. s. w. Andere Körper hingegen nehmen Wasser auf und bilden mit demselben regelmäßig gebildete Körper, Krystalle; man nennt deßhalb auch das von denselben aufgenommene Wasser Krystallwasser. Dieses Wasser ist jedoch nicht so festgebunden, wie das Hydratwasser; in den meisten Fällen entweicht dasselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur, wobei die Krystalle ihre regelmäßige Form verlieren, zerfallen. Dessen Process nennt man das Verwittern (Fatesciren). Hierauf beruht das Pulvern des Glauber-

reiznng analog wie andere Thiere im reinen Sauerstoffgas unterliegen müssen. Es wäre daher wünschenswerth, daß von Physiologen über diesen Gegenstand Versuche angestellt würden.

salzes, kohlensäuerlichen Natrons u. s. w., welches geschieht, indem man jene Körper warmer Luft aussetzt. Bei dem Krystallisiren einiger Salze, wie z. B. des Kochsalzes, schließen einige derselben Wasser ein; werden dann solche Salze in die Wärme gebracht, so zerspringen die Krystalle, indem das in ihnen eingeschlossene Wasser Gasgestalt annimmt, und verursachen durch das Zerspringen ein eigenthümliches Geräusch, welches Decrepitiren genannt wird, das Wasser selbst aber, welches von den Krystallen mechanisch eingeschlossen wurde, wird Decrepitationswasser genannt. Noch andere Körper haben eine solche Neigung zum Wasser, dass sie das stets in der atmosphärischen Luft befindliche Wasser aufnehmen und dann zerfließen. Man nennt dieses das Zerfließen (Deliquescentia). Darauf beruht die Darstellung des Ol. tartari per deliquium (flüssiges kohlensäuerliches Kali), welches man erhält, indem man das kohlensäuerliche Kali auf Schaalen bringt, und dasselbe feuchten Räumen aussetzt, z. B. in den Keller u. s. w. Diejenigen Substanzen, welche eine solche Neigung zeigen, nennt man hygroscopische Substanzen, und das aufgenommene Wasser hygroscopisches Wasser (von "1900s, feucht). Solche Substanzen, die das Wasser mit großer Begierde aufnehmen, gewähren nicht allein dem Pharmaceuten, sondern auch dem Chemiker den größten Nutzen; sie sind dem Pharmaceuten z. B unentbehrlich bei der Entwässerung des Alkohols zur Darstellung des wasserfreien Alkohols, dem Chemiker dagegen bei dem Wägen der Gasarten, um die Gasarten zuvor zu entwässern. Das wohlfeilste Mittel, welches zu diesem Zwecke in der Regel angewandt wird, ist das Chlorcalcium, welches als Nebenproduct und zwar als Rückstand bei der Bereitung des Liq. ammon. caustic. gewonnen wird, es muss jedoch zu diesem Zwecke zuvor von aller Feuchtigkeit dadurch befreit werden, dass es geschmolzen wird.

Dem Raume nach besteht, wie schon früher angedeutet wurde, das Wasser aus 2 Volumen Wasserstoffgas und 1 Volumen Sauerstoffgas. Dem Gewichte nach bestehen 100 Theile aus:

88,9 Sauerstoff und 11,1 Wasserstoff

100,0.

Verunreinigungen und Prüfungen. Ein reines Wasser muss die bereits oben angegebenen Eigenschaften besitzen, es muſs vollkommen farb-, geruchund geschmacklos seyn, sich indifferent auf die Reactionspapiere verhalten, und auf einer Uhrschaale muß es sich. ohne den mindesten Rückstand zu hinterlassen, verflüchtigen lassen. Würde das Wasser sauer reagiren, so wäre diess ein Beweis von dem Vorhandenseyn freier Säuren, würde dagegen das Wasser alkalisch reagiren, so könnte das Wasser freie Alkalien enthalten, bleibt endlich beim Verdampfen des Wassers auf einer Uhrschaale ein Rückstand zurück, so wird ein Theil des Wassers mit oxalsaurem Kalk, ein anderer Theil mit basisch phosphorsaurem Ammoniak vermischt; entstehen in beiden Fällen weiße Niederschläge, so ist im ersten Falle Kalkerde, im zweiten Falle Talkerde vorhanden; erfolgt durch Schwefelwasserstoffwasser oder Schwefelwasserstoffammoniak eine Färbung oder wohl gar ein Niederschlag, so beweist diese Erscheinung das Vorhandenseyn metallischer Verunreinigungen. Ebenso dürfen salpetersaures Silberoxyd, sowie auch Chlorbaryum, beide in Wasser gelöst, keine Niederschläge verursachen; im ersten Falle würde diess das Vorhandenseyn von Chloriden besonders dann anzeigen, wenn sich der durch salpetersaures Silberoxyd entstandene Niederschlag auf Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure nicht wieder auflöst; erhielt man durch Chlorbaryum einen in Salpetersäure und Salzsäure unlöslichen Niederschlag, so beweist diess die Gegenwart von Schwefelsäure, dann erhielt das Wasser schwefelsaure Salze; erzeugt endlich Kalkwasser in einem andern Theile des fraglichen Wassers eine Trübung, die besonders auf Zusatz eines Überschusses des fraglichen Wassers wieder verschwindet, so enthält das Wasser freie Kohlensäure.

Anmerkung. Bei der Prüfung des Wassers auf schweselsaure Salze mit Chlorbaryum, ist der Zusatz der Salz- oder Salpetersäure nicht zu übersehen, da nicht allein die Schweselsäure, sondern auch die Boraxsäure, Phosphorsäure und Kohlensäure durch Chlorbaryum gefällt werden; letztere aber unterscheiden sich von der Schweselsäure dadurch, das sie mit dem Baryt in Salzund Salpetersäure lösliche Niederschläge geben, während der von Schweselsäure herrührende in jenen Säuren unlöslich ist.

Anwendung. Der Nutzen und die Anwendung desselben ist höchst mannichfaltig: einmal dient es, um den vegetabilischen Körpern ihre wirksamen Bestandtheile zu entziehen, sie in denselben aufzulösen, und so gebraucht man es zur Bereitung der destillirten aromatischen Wasser (gebrannte Wässer), Infusionen, Decocten, Extracten u. s. w., als das beste Getränk, äußerlich als Bad, anderntheils dient es als Dampf zum Einathmen, besonders bei anfangenden Catarrhen, vorzüglich hat man es in neuern Zeiten mit dem bestem Erfolg zu Dampfbädern als schweißtreibendes, die Hautthätigkeit erhöhendes Mittel bei rheumatischen Übeln angewendet, endlich als Eis, als herabstimmendes Mittel zu Umschlägen.

Nimmt das Wasser noch ein Mischungsgewicht Sauerstoff auf, so erhält man das

Wasserstoffhyperoxyd.

Chemisches Zeichen HO² = 17.

Synonyme. Oxydirtes Wasser, Aqua oxygenata. Geschichtliches. Wurde von Thenard 1818 zuerst dargestellt.

Bereitung. Obwohl es als Arzneimittel noch nicht angewandt worden ist, so darf die Bereitung desselben defshalb nicht umgangen werden, da es mit der Folge wohl bei manchen krankhaften Zuständen angewandt werden könnte. Die Bereitung ist etwas complicirt. Man erhältes durch Auflösen des Baryumüberoxyd (BaO²) in Wasser und allmäliges Vermischen dieser Lösung mit Salzsäure (HCl); dadurch entsteht BaCl+HO²; hierauf wird Schwefelsäure zugesetzt, um den Baryt als schwefelsauren Baryt (BaO + SO³) zu fällen, dieser schwefelsauren Baryt wird dann von der Flüssigkeit abfiltrirt und in der filtrirten Flüssigkeit werden neue Antheile von Baryumüberoxyd aufgelöst. Nachdem nun das Wasser gegen 50 Raumtheile O aus dem Baryumüberoxyde aufgenommen hat, entfernt man die Salzsäure durch schwefelsaures Silberoxyd und die Schwefelsäure durch ätzenden Baryt, jedoch so, daß der Baryt nicht vorherrschend, d. h. nicht zu viel zugesetzt wird, sodann wird filtrirt und unter dem Recipienten der Luftpumpe das überflüssige Wasser entfernt.

Durch den Zusatz des schwefelsauren Silberoxyds wird, indem sich das Silberoxyd (AgO) mit der Salzsäure (HCl) zersetzt, Chlorsilber (AgCl) und Wasser (HO) gebildet, das Chlorsilber scheidet sich dann als ein im Wasser unlöslicher Körper, in Form eines weißen käsigen Niederschlages, ab, und durch den Zusatz des Baryts wird der andere Bestandtheil des schwefelsauren Silberoxyds, die Schwefelsäure, indem eine unlösliche Verbindung gebildet wird, gebunden, und dadurch ebenfalls von dem

oxydirten Wasser getrennt.

Eigenschaften. Im concentrirten Zustande bildet es eine farblose Flüssigkeit von syrupsartiger Consistenz, selbst bei — 30° behauptet es noch seine flüssige Form, und besitzt einen eigenthümlichen herben, bittern Geschmack und ekelerregenden Geruch; sein specifisches Gewicht beträgt 1,453. Es zerstört die Pflanzenfarben und auf der Haut erregt es ein brennendes Gefühl; vielleicht ließe sich diese Eigenschaft medicinisch anwenden, um schnell einen örtlichen Reiz hervorzubringen; in diesem Falle würde man es in seinem mit gleichen Theilen Wasser verdünnten Zustande anwenden. In der Wärme sowie durch den Contact edler Metalle, deren Oxyde und Hyperoxyde, wird es zersetzt, wodurch namentlich die Oxyde edler Metalle re-

ducirt (entsauerstofft) werden. Andere Metalle, und besonders solche, welche mit dem Sauerstoff Säuren darstellen (electronegative Metalle), werden oxydirt, wie das Molybdän, der Wolfram, das Arsenikmetall u. s. w. Dem Raume nach besteht es aus gleichen Raumtheilen Wasserund Sauerstoffgas. Demnach enthält es in 100 Theilen:

94,11 Sauerstoff, 5,89 Wasserstoff,

100,00.

Anwendung. Bisher ist diese Verbindung noch nicht als Heilmittel angewandt worden, dürfte aber wegen seines Sauerstoffgehaltes wohl mancherlei Anwendungen finden, besonders in solchen Krankheitsprocessen, die durch Carbonisation entstehen, ebenso auch äußerlich bei Lähmungen u.s. w. Derartige Versuche wären daher wünschenswerth. Wegen seiner zerstörenden, oxydirenden Wirkung wird es zum Reinigen beschmuzter Kupferstiche gebraucht, sowie auch um alte unleserlich gewordene Schriften wieder zu restituiren.

3) Stickstoff (Nitrogenium) *).

Chemisches Zeichen N = 14,18.

Synonyme. Salpeterstoffgas, Stickstoffgas, Azotum **).

Geschichtliches. Dieses Gas wurde 1772 von Dr. Rutherford entdeckt, 1774 von Scheele genauer untersucht; Lavoisier nannte es 1775 Azot, und lehrte dasselbe in der atmosphärischen Luft auffinden.

^{*)} Der Name mag wohl von dem griechischen νίτζον (was das Mineralalkali Natron bedeutet) und γενναω abstammen, da dieser Stoff, wie wir sehen werden, mit dem Sauerstoffe die Salpetersäure darstellt, welche man in Verbindung mit dem Natron in bedeutender Menge in Peru auf der Erdoberfläche ausgewittert vorfindet.

[&]quot;) Von dem α privativum oder unserem deutschen nicht und ζώω, ich lebe; es bezeichnet demnach einen Körper, welcher das Leben thierischer Organismen nicht zu unterhalten vermag.

Vorkommen. Dasselbe macht einen Bestandtheil der Luft aus und zwar dem Volumen nach sind in 100 Theilen 79 Theile enthalten; außerdem macht es einen Bestandtheil vieler vegetabilischer, besonders aber thierischer Körper aus.

Es entbindet sich auch aus Quellen, was namentlich zuerst von Pearson, Gornet, Gimbernat und Monheim, und in neuerer Zeit von Anglada (Annal. de chim. T. XVIII. p. 113.) nachgewiesen wurde; Boissingault und Mariano de Rivero fanden es in Quellen in Südamerika und Berzelius in dem Wasser von Porla.

Bereitung. Man erhält das Stickgas 1) aus der atmosphärischen Luft, wenn man solche Substanzen mit derselben in Verbindung bringt, welche ihr den Sauerstoff entziehen, und diesen Zweck erreicht man sehr leicht. wenn man in einer mit atmosphärischer Luft angefüllten, mit Wasser abgesperrten Glocke Schwefel verbrennt, wodurch der Schwefel auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffs verbrennt, schwefelige Säure bildet, welche dann von dem Wasser verschluckt wird; das rückständige Gasvolumen ist dann Stickgas, noch verunreinigt mit Spuren von Kohlensäuregas, welche stets einen accessorischen Bestandtheil der Luft ausmacht. Anstatt des Schwefels kann auch Phosphor angewendet werden. Oder man schüttelt die Luft mit einer dickflüssigen leichtoxydirbaren Metallmischung, mit Bleiamalgam; denselben Zweck erreicht man auch, wenn man die atmosphärische Lust mit einer concentrirten Lösung von Schwefelkaliumlösung schüttelt und die der Luft beigemengten Spuren von Kohlensäuregas durch Ätzkali entfernt. 2) Erhält man es durch Zersetzen von Ammoniak NH3 mit Chlorgas, wobei indess stets ein Überschuss von Ammoniak vorhanden seyn muss. Bei dem Hineinleiten des Chlorgases in Ätzammoniak wird der Wasserstoff des Ammoniaks durch das Chlor gebunden, es bildet sich Salzsäure, wogegen der Stickstoff gasförmig entweicht NH³ + 3 Cl = 3 HCl, N. Ist das Ammoniak bei diesem Processe vorwaltend, so entsteht zugleich Chlorammonium (H4 N), treten dann hierzu 6 Atome Chlor,

so entstehen 4 Atome Salzsäure, und es bildet sich eine nomeranzengelbe, ölartige Verbindung, das Knallchlor (NCl3), welches bei der leisesten Berührung explodirt, und wegen seiner furchtbaren Wirkung auch Höllenöl genannt wird. Nach Döbereiner erhält man es noch durch Glühen von 1 Theil feingepulverten, trocknen, salpetersauren Kali (KO + NO5) mit 15 bis 20 Theilen Eisenfeile. Hier entzieht das Eisen der Salpetersäure den Sauerstoff, es entsteht Eisenoxydul, Kali, Bestandtheile, welche in dem Entwickelungsgefäse zurückbleiben, während der N der Salpetersäure gasförmig entweicht; wendet man 100 Theile Salpeter an, so erhält man 36-37 Cubikzoll Stickgas. Gleichfalls auf eine analoge Weise erhält man es als Nebenproduct bei dem Verfahren, welches von mir zur Bereitung des Baryumoxyds aus dem salpetersauren Baryt durch Glühen mit Eisenfeile vorgeschlagen worden ist. Endlich 3) erhält man es durch Behandlung des Muskelfleisches mit verdünnter Salpetersäure.

Eigenschaften. In seinem reinen Zustande ist es völlig farb-, geruch- und geschmacklos, auf die Reactionspapiere verhält es sich indifferent, ist beständig, nicht brennbar, kann weder den Athmungs*)- noch den Verbrennungsprocess unterhalten, sein specifisches Gewicht = 0,976; es ist demnach leichter als die atmosphärische Luft. Wasser und Alkohol nehmen von demselben nur geringe Mengen auf. Mit den elementaren Bestandtheilen des Wassers, und zwar mit dem Wasserstoffe, bildet es positiv-electrische Körper, das Amid, Ammoniak und Ammonium, und mit dem andern Bestandtheile, dem Sauerstoffe, bildet es die atmosphärische Luft, das Stickoxydul, das Stickoxyd, die salpetrige Säure und die Salpetersäure. Im Ailgemeinen ist seine Verwandtschaft zu andern Körpern sehr gering; es kann sich mit keinem

^{*)} Schon vier Athemzüge von reinem Stickgas erregen bei den Menschen Schwindel und Kopfschmerz, bei fortgesetztem Athmen tritt endlich Asphyxie ein. Insbesondere beschränkt es die Respiration und Blutbildung und greift dadurch das Leben in seiner Centralfunction an.

elementaren Körper direct verbinden, sondern nur im Entwickelungsmomente, wo es aus einer Verbindung auftritt.

Prüfung. Zu den Verunreinigungen gehören insbesondere Kohlensäuregas, Stickoxydgas und Sauerstoffgas; die erste Verunreinigung erkennt man, beim Schütteln des Gases mit Kalkwasser, durch die Trübung, welche entsteht, indem sich die Kohlensäure mit dem in dem Kalkwasser befindlichen Kalk verbindet, die zweite durch gleiche Behandlung mit einer Lösung von Eisenvitriol. wodurch die Lösung dunkel gefärbt wird und eine Gasvolumenverminderung stattfindet, die dritte Verunreinigung aber erkennt man daran, dass man einige Antheile in eine graduirte, mit Quecksilber abgesperrte Röhre bringt, mit einer bestimmten Raummenge Wasserstoffgas in Verbindung setzt und zu diesem Gasgemenge eine Platinapille treten läfst; entsteht dadurch eine Verminderung des Gasvolumens, so beweist dieses die Gegenwart des Sauerstoffgases.

Anwendung. Seine Anwendung ist sehr beschränkt, jedoch wichtig, da es einen Bestandtheil der atmosphärischen Luft ausmacht und die Wirkung des Sauerstoffs depotenzirt.

Verbindungen des Stickstoffs mit dem Sauerstoff.

Salpetersäure (Acidum nitricum).

Chemisches Zeichen NO5 (im wasserleeren Zustande gedacht) = 54,18.

Synonyme. Salpetergeist (spiritus nitri), im verdünnten Zustande Scheidewasser (aqua fortis), Acidum azoticum, Acidum septicum.

Geschichtliches. Geber kannte die wäßrige Salpetersäure schon im 8. Jahrhundert. Raimund Lullius bereitete sie im Jahre 1225 durch Erhitzen eines Gemenges von Thon und Salpeter; dieses Verfahren wurde später von Basilius Valentinus dadurch verbessert, daß er zur Zersetzung des Salpeters statt Thon Eisenvitriol anwandte. Im 17. Jahrhundert lehrte sie Glau-

ber *) zuerst durch Destillation des Salpeters mit rauchendem Vitriolöl bereiten, daher auch die so gewonnene Salpetersäure spir. nitri fumans Glauberi genannt wird, weil sie an der Luft rothe Dämpse ausstößt, die den erstickenden Geruch der Untersalpetersäure verbreiten. 1784 lehrte Caven dish ihre Bestandtheile kennen und zeigte ihre Entstehung durch synthetische Versuche. Später wurde sie von Döbereiner, Dalton, Gay-Lussac, Berzelius u. A. genauer untersucht.

Vorkommen und Bildung. Bildet sich bei Gewittern, daher das Vorkommen der salpetersauren Salze in Wasser nach einem Gewitterregen, eine Erscheinung, die sich auf chemischem Wege beweisen läßt, wenn man in ein Gasgemenge von Stick - und Sauerstoffgas, welches mit einer Kalilösung abgesperrt wurde, anhaltend electrische Funken einwirken läßt; dadurch wird der Stickstoff bestimmt, sich mit dem Sauerstoff zu verbinden, Salpetersäure zu bilden, welche sich mit dem Kali verbindet zu salpetersaurem Kali. Sie bildet sich ferner, wenn organische, besonders thierische, stickstoffreiche Körper, mit salzfähigen Grundlagen gemischt, der Luft und Wärme ausgesetzt sind und so eine freiwillige Zersetzung erleiden, wodurch dann salpetersaure Salze gebildet werden **). Es bilden sich aber auch häufig salpetersaure Salze selbst an solchen Stellen, die keine thierischen Theile enthalten: in diesem Falle scheinen die porösen Substanzen ähnlich wie der Platinamohr, Ferment u. s. w. als Contactsubstanzen zu wirken. Aus dem Gesagten geht hervor, daß die Salpetersäure in der Natur nie frei, sondern stets gebunden und zwar als salpetersaure Salze angetroffen wird.

Darstellung. Zur Bereitung der Salpetersäure kann jedes salpetersaure Salz angewandt werden, also sowohl salpetersaures Kali als auch Natron u. s. w.; das am häufigsten angewandte ist indess der Salpeter, eine Ver-

^{*)} Boerhavii Elementa chemiae. 11 Bd. p. 394.

[&]quot;) Ohne Gegenwart von salzfähigen Grundlagen findet zwischen Stickstoff und Sauerstoff keine Reaction statt.

bindung von gleichen Mischungsgewichten Kali und Salpetersäure *). Soll aber der eine Bestandtheil die Salpetersäure von seinem andern Körper, dem Kali, getrennt werden, so muß der Salpeter mit einer solchen Säure in Verbindung gebracht werden, welche an Verwandtschaft die Salpetersäure zu dem Kali übertrifft, die Stelle der Salpetersäure übernimmt, und so die Salpetersäure ausscheidet; eine solche Säure ist die Schwefelsäure, diese übertrifft mit wenigen Ausnahmen an Verwandtschaft zu den Basen alle übrigen Säuren, und deswegen wendet man auch hier die Schwefelsäure an.

Aber auch die Menge der Schwefelsäure muß in Betracht gezogen werden; es muß nämlich gerade soviel Schwefelsäure angewandt werden, dass das Kali des Salpeters gebunden und neutrales schwefelsaures Kali erzeugt wird; da aber bei diesem Verhältnissse, d. h. Menge der Schwefelsäure, zur Zersetzung des Salpeters einestheils eine hohe Temperatur erforderlich ist, anderntheils der Salpeter nicht vollkommen zersetzt wird, so wendet man 2 Mischungsgewichte Schwefelsäure an, so dass also saures schwefelsaures Kali gebildet wird. Würde man aber dagegen eine noch größere Menge Schwefelsäure anwenden, so würde der Salpetersäure alles Wasser entzogen werden, wodurch die Salpetersäure in salpetrige Säure und Sauerstoffgas zersetzt werden würde. Daraus geht hervor, dass die Salpetersäure zu ihrem Bestehen Wasser erfordert, und desswegen darf auch die Schweselsäure nicht in ihrem wasserleeren, sondern muß in ihrem mit Wasser verdünnten Zustande, zur Zersetzung des Salpeters angewendet werden.

Der käufliche Salpeter enthält in der Regel mehr oder weniger Verunreinigungen, besonders Kochsalz, und von diesen muß derselbe, sowie auch von seinem Wasser zuvor befreit werden, was später bei dem Salpeter angege-

^{*)} Vortheilhaft schon sowohl wegen des geringen Preises, als auch wegen seines größern Salpetersäuregehaltes, würde man sich, anstatt des Salpeters, des salpetersauren Natrons bedienen.

ben werden soll. In diesem gereinigten Zustande bringt man den Salpeter in eine tubulirte Retorte und übergießt denselben mittelst eines Trichters mit concentrirter Schwefelsäure; in Ermangelung einer tubulirten Vorlage kann auch eine andere genommen werden, in diesem Falle muß aber, um eine Verunreinigung des Retortenhalses mit Schwefelsäure zu vermeiden, dieselbe mittelst eines langen Trichters eingegossen werden. Auf 100 Theile Salpeter werden 97 Theile Schwefelsäure angewandt. Hierauf wird an den Hals der Retorte eine etwas weite Vorlage gekittet *), und damit die dampfförmig auftretende Säure so schnell als möglich verdichtet wird, umgiebt man die Vorlage noch mit altem Leinenzeug und läßt auf dasselbe fließendes Wasser laufen, und damit bei dem Erhitzen der Retorte der in derselben noch befindlichen atmosphärischen Luft ein Ausweg verstattet wird, befestigt man entweder in die Tubulatöffnung der Retorte eine Welter'sche Sicherheitsröhre, oder man befestigt durch einen Kork luftdicht eine a h formig gebogene Glasröhre, von welcher man den einen Schenkel a in die Vorlage, den andern b aber in ein untergesetztes Glas, welches etwas destillirtes Wasser enthält, münden läßt. Hat man auf diese Weise den Apparat vorgerichtet, so wird der Inhalt der Retorte in einer Sandkapelle mittelst Kohlenfeuer anfangs langsam erhitzt, später aber wird die Hitze vermehrt und so lange fortgesetzt, bis sich rothe Dämpfe zeigen, wo dann der Process für beendigt angesehen werden kann. In Frankreich wendet man zur Bereitung der Salpetersäure eiserne Cylinder an. In Fabriken, wo namentlich große Quantitäten Salpetersäure dargestellt werden, werden mehrere Retorten, öfters 12 bis 20, neben einander in Capellen eingelegt, welche sämmtlich durch ein gemeinschaftliches Feuer erhitzt werden (Galeerenofen).

Bei obigem Verhältnisse erhält man 65 Theile concentrirte, etwas noch gelbgefärbte, starke Salpetersäure, die 19,84 Procent Wasser enthält, ein specifisches Ge-

^{&#}x27;) Zn diesem Zecke ist ein fetter Kitt anzuwenden.

wicht von 1,522 besitzt *), und als Rückstand in der Retorte erhält man saures schwefelsaures Kali, welches noch zu anderweitigen Zwecken, wie z. B. zur Darstellung der

Essigsäure, benutzt werden kann.

Die so erhaltene Säure ist sehr stark und wird daher auch seltener als solche angewandt, sondern mehr in ihrem verdünnten Zustande. In diesem Zustande erhält man sie, wenn man die Schwefelsäure zuvor mit \(\frac{1}{3} \) ihres Gewichts Wasser verdünnt und dann in dem oben angegebenen Verhältniß mit dem Salpeter in Berührung bringt, oder daß man Wasser in der Vorlage vorschlägt; hier erhält man 40 procenthaltige Säure, die ein specifisches Gewicht von 1,45 besitzt und farblos erscheint.

Sobald die Mischung von Salpeter und Schwefelsäure erwärmt wird, zeigen sich zunächst rothe Dämpfe, die von einem Theile zersetzter Salpetersäure herrühren, und hatte man einen kochsalzhaltigen Salpeter angewandt, so geht auch anfangs etwas Salzsäure mit über, daher ist es gut, dass, nachdem die ersten Antheile übergegangen sind, die Vorlage gewechselt wird. Wird bei der Destillation die rauchende Schwefelsäure angewandt, so erhält man je nach der Concentration der Säure die rothe rauchende Salpetersäure (acidum nitricum fumans) oder den sogenannten Spiritus Nitri fumans Glauberi. Sie ist als eine Verbindung von salpetriger Säure und Salpetersäure anzusehen und wird von einigen Chemikern Untersalpetersäure genannt. Man gewinnt sie noch durch trockne Destillation des salpetersauren Bleioxyds und Auffangen des Destillats in einer unter 0° erkalteten und mit einer Sicherheitsröhre versehenen Vorlage, sowie auch, indem man in die möglichst concentrirte farblose Salpetersäure

^{*)} Nach der pr. Pharmacop. soll sie aus 8 Theilen Salpeter, $4\frac{\pi}{2}$ Theilen concentrirter Schwefelsäure, mit 3 Theilen Wasser verdünnt, destillirt werden; in die Vorlage werden 4 Theile Wasser vorgeschlagen und dann wird die so erhaltene Salpetersäure mit salpetersaurem Silber gereinigt. Diese besitzt ein specifisches Gewicht von 1,195—1,205, und dann enthält sie 27,09 bis gegen 28,50 Procent wasserfreie Säure.

so lange Stickoxydgas leitet, bis sie eine dunkelorangerothe Farbe angenommen hat. Wird indess diese salpeterhaltige Säure erhitzt, so geht die salpetrige Säure über und die rückständige Salpetersäure erscheint farblos *).

Wird auf ein Mischungsgewicht Salpeter KO + NO⁵ ein Mischungsgewicht Schwefelsäure angewandt, so entsteht KO + SO³ (neutrales schwefelsaures Kali), und die Salpetersäure wird frei und geht über; wendet man aber zur leichtern und vollständigern Zersetzung 2 Mischungsgewichte Schwefelsäure an, so erhält man als Rückstand saures schwefelsaures Kali (KO + 2 SO³).

Eigenschaften. Wenn man die ersten übergegangenen Antheile entfernt hat, so stellt sie eine farblose, höchst saure und ätzende, lakmusröthende Flüssigkeit dar, besitzt einen unangenehmen, eigenthümlichen Geruch, zeigt bei 12° C. ein specifisches Gewicht von 1,522; in diesem Zustande siedet sie schon bei 69° R., und gefriert bei 32º R.: wurde aber bei der Destillation der Schwefelsäure 1 ihres Gewichts Wasser hinzugesetzt, so erhält man eine Salpetersäure von 1,42, die erst bei 96°R. siedet, sie enthält stets Wasser und ist demnach als ein Hydrat anzusehen. Die rauchende Salpetersäure ist eine Mischung von salpetriger und Salpetersäure, sieht dunkelorangeroth aus und verbreitet an der Luft rothe Dämpfe von salpetriger Säure. Das Hydrat bildet in feuchter Luft weiße Dämpfe, lässt sich sowie die rauchende in allen Verhältnissen mit dem Wasser mischen, wobei das Wasser erwärmt wird, und durch die rauchende anfangs grün, dann blaugefärbt erscheint, setzt man aber noch mehr Wasser hinzu, so

[&]quot;) Wegen ihres wohlfeilen Preises, für welchen man sie jetzt im Handel bezieht, kann man sie nach Aldefeld (Vogét's Notizen, I. Bd. Jahrg. 1837. S. 93.) reinigen, indem man in die nicht zu sehr verunreinigte Salpetersäure etwas reines Silber bringt, das gebildete Chlorsilber absetzen läfst, die Säure abgießt und der Destillation unterwirft, und enthielte sie auch Schwefelsäure, so fügt man zugleich bei der Rectification etwas Salpeter hinzu. Das Verfahren, die Salpetersäure mit Bleioxyd zu reinigen, ist nicht zu empfehlen.

erscheint sie farblos, und bildet unter Entwickelung von Stickoxydgas, welches aus der atmosphärischen Luft noch 1 Mischungsgewischt Sauerstoff aufnimmt und rothe Dämpfe erzeugt, die gewöhnliche Salpetersäure. Werden bei dem Vermischen der concentrirten Säure mit Wasser auf 1 Theil Salpetersäure 2 Theile Wasser angewandt, so erhält man das Aqua Fortis (das gewöhnliche Scheidewasser). Sie zerstört fast alle organischen Stoffe, färbt sie gelb und wirkt desshalb giftig. Selbst das Einathmen der Dämpfe von rauchender Salpetersäure ruft nach Cherrier (Bulletin de la Societ. méd. d'émul. Octb. 1823.) und Desgranges (Dict. des scienc. méd., Vol. 2. p. 388.) schon gefährliche Vergiftungsfälle hervor. Die geeignetsten Gegenmittel, welche man überhaupt bei Säuren anwendet, sind solche, die die Säuren neutralisiren, wohin die kohlensaure und gebrannte Magnesia gehört. In Ermangelung derselben kann auch die Kreide, selbst verdünnte Seifensiederlauge angewandt werden.

Dem Volumen nach ist sie zusammengesetzt aus 2 Volumen Stickgas und 5 Volumen Sauerstoffgas, oder dem Gewichte nach enthält sie, wenn man sie sich wasserfrei denkt, in 100 Theilen 26,15 Stickstoff und 73,85 Sauerstoff. Die concentrirte Salpetersäure ist eine Verbindung von gleichen Mischungsgewichten Wasser und Salpetersäure: besitzt sie ein specifisches Gewicht von 1,40, so enthält sie auf 1 Mischungsgewicht Säure 5 Mischungsgewichte Wasser. In der Rothglühhitze wird sie in salpetrige Säure und Sauerstoffgas zersetzt; dieselbe Zersetzung erfolgt, wenn man sie dem Sonnenlichte aussetzt. Von den Metallen wird sie, indem sie dieselben oxydirt, unter Entwickelung von Stickoxydgas, welches an der Luft rothe Dämpfe bildet, zersetzt. In manchen Fällen, wie namentlich bei der Behandlung des Zinks mit verdünnter Salpetersäure, bildet sich unter gleichzeitiger Entwickelung von Stickoxydulgas salpetersaures Ammoniak. Im concentrirten Zustande verhält sich die Salpetersäure gegen Eisen, Zinn, Silber fast indifferent, wird die Säure aber verdünnt, so beginnt eine heftige Reaction zwischen

den genannten Metallen und der Säure. Durch concentrirte Salpetersäure werden die organischen Körper in Kohlensäure und Wasser umgewandelt, im verdünnten Zustande verwandelt sie sowohl die meisten vegetabilischen als auch thierischen Körper in Oxalsäure, Äpfelsäure und Kohlensäure, bisweilen zugleich auch in eine Art Fett und in Blausäure. Aus folgender Tabelle ist der Procentgehalt der wäßrigen Salpetersäure an wasserfreier zu ersehen:

Spec. Gew.			Säure - Procent.							Spec. Gew.				Säure - Procent.			
	1,513					85,7					1,300					40,6	
	1,498					84,2					1,383					38,5	
	1,478					72,9					1,252					34,2	
	1,434					62,9					1,234					31,8	
	1,422					61,9					1,215					29,5	
	1,376	1				51,9					1,152					21,5	
	1,353					48,7					1,122					17,5.	

Mit den salzfähigen Basen bildet sie die salpetersauren Salze, welche sich durch folgende allgemeine Eigenschaften auszeichnen: sie besitzen, mit Ausnahme der Metallsalze, einen kühlenden Geschmack, sind, mit Ausnahme der basischen Salze, sämmtlich in Wasser löslich. Werden sie mit verbrennlichen Körpern, z. B. Kohle, Schwefel u. s. w. vermischt und bis zum Glühen erhitzt, so verpuffen sie, wobei häufig, besonders wenn größere Massen verpuffen, Explosionen stattfinden. (Vorsicht beim Verpuffen des Schwefelantimons mit Salpeter, dass nicht zu große Massen angewandt, und daß besonders das Hineinfallen glimmender Kohlenstücke vermieden werde.) Für sich erhitzt zerfallen die salpetersauren Alkalien, unter Zurrücklassung von Oxyden, in Stick - und Sauerstoffgas. Sämmtliche salpetersaure Salze werden unter Ausscheidung von Salpetersäure durch Schwefelsäure, Phosphorsäure, Fluorwasserstoffsäure und Arseniksäure zerlegt.

Verunreinigungen und Prüfungen. Sie muß völlig farblos seyn, das angegebene specifische Gewicht besitzen, sich vollständig, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, verflüchtigen lassen. Wird die Salpetersäure mit 20 Theilen Wasser verdünnt, so darf salpetersaurer Baryt keinen Niederschlag verursachen, sonst enthielt sie Schwefelsäure, und setzt man eine wäßrige Lösung von salpetersaurem Silberoxyd zu einer wenigstens mit 1000 Theilen Wasser verdünnten Salpetersäure, so darf kein weißer Niederschlag von Chlorsilber entstehen, sonst würde dieß eine Verunreinigung von Salzsäure anzeigen. In ihrem mit Ammoniak neutralisirten Zustande darf, bei einem Zusatz einer Lösung von eisenblausaurem Kali, kein blauer Niederschlag erfolgen, in diesem Falle würde dieß einen Gehalt von Eisen verrathen. Endlich darf weder Schwefelwasserstoffwasser noch Schwefelwasserstoffammoniak eine Trübung verursachen, in welchem Falle sie dann andere metallische Beimischungen enthalten könnte.

Anwendung. Dampfförmig gebraucht man sie besonders als Luftreinigungsmittel in Krankensälen, zur Zerstörung von Miasmen. Zu diesem Zweck wird der Salpeter in seinem pulverisirten Zustande mit concentrirter Schwefelsäure übergossen (Fumigationes nitricae Smithianae); diese Räucherungen eignen sich besonders in solchen Fällen, wo sich Brustkranke befinden, welche die gewöhnlichen Chlorräucherungen nicht vertragen können. Im tropfbarflüssigen Zustande gebraucht man sie auch äußerlich als Ätzmittel, sowie auch im verdünnten Zustande innerlich, und in dieser Weise macht sie in Verbindung mit Opium einen Bestandtheil der Hoop's chen Mixtur aus. In der Pharmacie gebraucht man sie zur Darstellung vieler Präparate, sowie auch in der analytischen Chemie als Auflösungsmittel, und insbesondere die rauchende Salpetersäure zur Analyse der Schwefelkiese (Schwefelmetalle).

Auffindung der Salpetersäure. Ist in einer Flüssigkeit freie Salpetersäure enthalten, so erkennt man sie daran, das ein mit der Flüssigkeit in Berührung gebrachtes Goldblättchen, wenn man zuvor etwas Salzsäure hinzugesetzt, aufgelöst wird. Ist aber die Salpetersäure gebunden, z. B. an Kalk oder Natron u. s. w., so vermischt man die fragliche Flüssigkeit mit seinem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure und fügt ein Stückchen

Kupferblech hinzu, so wird durch die Schwefelsäure das salpetersaure Salz zersetzt, die Salpetersäure wird frei und in dem Augenblicke ihres Freiwerdens wird sie durch das Kupfer unter Entwickelung von Stickoxydgas zersetzt, welches durch Aufnahme von Sauerstoff rothe Dämpfe bildet. Oder man setzt zu der mit Schwefelsäure vermischten fraglichen Flüssigkeit eine Lösung von Eisenvitriol hinzu, wodurch, wenn Salpetersäure vorhanden war, die Flüssigkeit eine braune oder braunrothe Färbung annimmt; nach Derbanius de Richemont soll durch dieses Verfahren noch 24000 Salpetersäure in einer Flüssigkeit angezeigt werden.

Salpetrige Säure (Acidum nitrosum).

Chemisches Zeichen NO3 = 38,18.

Wurde von Dulong 1816 dargestellt. Sie stellt bei niederer Temperatur eine farblose, tropfbare Flüssigkeit dar, bei gewöhnlicher Temperatur erscheint sie grün, ist sehr flüchtig, besteht dem Raume nach aus 1 Volumen Stickgas und 1½ Volumen Sauerstoffgas. Man erhält sie beim Erwärmen der Salpetersäure mit organischen Substanzen, namentlich wenn man 1 Theil Stärke in 8 Theilen Salpetersäure von 1,25 specifischem Gewicht auflöst und die sich entwickelnden Gase zuerst durch eine 2 Fuß lange, mit geschmolzenem Chlorkalcium gefüllte, dann durch eine reine, trockne, auf 20° erkältete Glasröhre leitet, in welcher sich die Säure verdichtet. Mit den Basen bildet sie die salpetrigsauren Salze, welche zum Theil alkalisch reagiren, und von der Schwefel- und Essigsäure unter Entwickelung von Stickoxydgas zersetzt werden.

Stickoxyd.

Chemische Formel NO2 = 30,18.

Synonyme. Nitröse Luft, Salpetergas.

Diese Gasart wurde von Priestley 1772 einer chemischen Untersuchung unterworfen. Bei völligem Abschlus der Lust ist es ein farbloses Gas, besitzt einen unangenehmen, erstickenden Geruch, zeigt ein specifisches Gewicht von 1,0393, an der Luft bildet es rothe Dämpferdient deshalb als eudioscopische Substanz zur Auffindung und Bestimmung des Sauerstoffgases in der Luft. Von allen Eisenoxydulsalzen wird es absorbirt und bildet mit jenen dunkelgefärbte Flüssigkeiten; deshalb gebraucht man jene auch zur Auffindung von Stickoxydgas in Gasgemengen.

Stick oxydul.

Chemische Formel NO = 22,18.

Synonyme. Dephlogistisirtes Salpetergas, Luft-

gas, oxydulirtes Stickgas.

Diese Gasart wurde von Priestley 1776 entdeckt und wird erhalten, wenn man Stickoydgas mit Eisenfeile in Berührung bringt; dadurch wird dem Stickoxydgase (NO2) 1 Mischungsgewicht O entzogen, welches an das Eisen tritt, wodurch das Stickoxydgas in Stickoxydulgas (NO) verwandelt wird, oder man erhält es auch durch Auflösen von Zink in sehr verdünnter Salpetersäure, leichter aber erhält man es, wenn man das salpetersaure Ammoniak (NH3 + NO5 + HO) mit gleichen Gewichtstheilen zuvor ausgeglühten und wieder erkalteten Sandes vermischt, in einen kleinen Kolben bringt, welchen man mit einer Gasleitungsröhre versieht; hierauf wird der Inhalt mit Hülfe einer Weingeistlampe oder mit Kohlenfeuer erhitzt, und das entweichende Gas in, mit gesättigten Kochsalzlösung gefüllten, Gläsern oder Glocken aufgefangen. (Würde man zum Auffangen dieses Gases reines Wasser anwenden, so würde man, da diese Gasart vom Wasser verschluckt wird, einen bedeutenden Verlust er-Bei der Bereitung und besonders, wenn eine zu hohe Temperatur angewandt wird, bildet sich, indem ein Theil salpetersaures Ammoniak zersetzt, Ammoniak entweicht, die Salpetersäure entsauerstofft wird, Stickoxydgas, eine Beimischung, die besonders dann zu beachten ist, wenn, wie sich gewiss erwarten läst, das Stickoxydulgas zu medicinischen Zwecken verwendet wird, wodurch dann diese Gasart eine nachtheilige Wirkung ausüben würde *). Wird die zur Zersetzung des Salzes und Entwickelung des Stickoxydulgases nöthige Temperatur gehörig geleitet, so werden aus 1 Mischungsgewichte NH³ + NO⁵ + HO, indem 4 HO entstehen, 2 NO gebildet, welche gasförmig auftreten.

Eigenschaften. Das Gas ist schwerer als die atmosphärische Luft, sein specifisches Gewicht beträgt 1,527, es ist farblos und ohne Geruch. Es unterhält den Verbrennungsproces; ein hineingebrachter glimmender Holzspan verbrennt mit derselben Energie, wie im reinen Sauerstoffgase; wird es eingeathmet, so empfindet man dabei einen eigenthümlichen, angenehmen, süßlichen Geschmack; wird das Gas einige Minuten fort eingeathmet, so entsteht ein sehr behagliches Gefühl, welches man am besten mit einem vorübergehenden Rausche vergleichen kann **). Auch einige neuere Versuche haben die erheiternde Wirkung dieses Gases bestätigt. (Vgl. hierüber v. Froriep's Notizen, Bd. 4. Nr. XI. S. 164.) Dem Raume nach besteht es aus 1 Volumen Stickgas und ½ Volumen Sauerstoffgas.

Anwendung. Sowohl die salpetrige Säure als auch das Stickoxydgas sind bis jetzt noch nicht medicinisch angewendet worden, indes verdient das Stickoxydulgas wegen seiner eigenthümlichen erheiternden Wirkung von dem Arzte gewürdigt zu werden, und es wäre daher wünschenswerth, wenn Ärzte sich diesen Untersuchungen widmeten, und Versuche mit Geisteskranken anstellten. So soll man namentlich schon in Amerika dieses Gas bei melancholischen Personen mit Erfolg angewandt haben. Da das Wasser 3 seines Volumens aufnimmt, verschluckt, so würde

^{*)} Von dieser schädlichen Gasart wird es größtentheils befreit, wenn man es durch eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul hindurchleitet.

^{**)} Vergl. hierüber Humphry Davy's physiologisch-chemische Untersuchungen über das Athmen, besonders über das Athmen des oxydirten Stickgases. Aus dem Englischen mit erläuternden Anmerkungen. Lemgo 1810.

man das Stickoxydulgas in dieser Form am besten anwenden können.

An diese Verbindungen müssen wir noch die

atmosphärische Luft,

welche dem Raume nach in 100 Theilen aus 79 Volumen Stickgas und 21 Volumen Sauerstoff, und dem Gewichte nach aus 76,7 Stickstoff und 23,3 Sauerstoff besteht, als denjenigen Körper anreihen, welcher unsern Planeten von allen Seiten umgiebt *). Außer diesen erwähnten Bestandtheilen enthält die atmosphärische Luft, und zwar annäherungsweise $\frac{1}{2000}$ ihres Volumens noch andere Gasarten beigemischt, welche in Kohlensäuregas, Wasserdampf bestehen, sowie gewiß noch andere organisch riechende Gasarten, die wir bis jetzt noch nicht zu bestimmen vermochten.

Die atmosphärische Luft verhält sich sowohl auf die Reactionspapiere, Geruchs - und Geschmacksorgane indifferent, ist farblos und 770 mal leichter als Wasser. Wegen ihres Sauerstoffgehalts unterhält sie sowohl das Verbrennen brennbarer Körper (je mehr daher den Körpern bei dem Verbrennen Sauerstoff zugeführt wird, oder je rascher der Wechsel der atmosphärischen Luft geschieht, mit desto größerer Intensität wird der Verbrennungsprocess unterhalten), sowie auch den Athmungsprocefs, wie schon S. 243 und 244 Erwähnung gethan wurde, wobei der Sauerstoff derselben consumirt und statt dessen ein ihr gleiches Volumen Kohlensäuregas gebildet wird, eine Gasart, die der atmosphärischen Luft entgegengesetzte Eigenschaften hat; deshalb brennen in einem, mit vielen Menschen angefüllten, Zimmer die Lichter schlecht, die Personen selbst werden von einer Beklemmung, Einge-

^{*)} Einige betrachten die atmosphärische Luft als ein Oxyd des Stickstoffs; da sich indess eine Mischung von Stickgas und Sauerstoffgas in dem oben angegebenen Verhältnisse eben so verhält, so müssen wir sie nur als ein inniges Gemenge jener Gasarten ansehen.

nommenheit des Kopfes, Schwindel, Schlafsucht, Ohnmacht u. s. w. befallen, ja selbst wenn die atmosphärische Luft nur mit 10 Procent kohlensaurem Gas gemischt ist, bewirkt sie schon Erstickungen, wahrscheinlich wegen mangelnder Oxydation, wodurch die Lungen in ihrer ursprünglichen Function verhindert werden. Wegen ihres Sauerstoffgehaltes zerstört sie, und besonders unter Mitwirkung von Wasser und Wärme, sowohl alle thierischen als auch pflanzlichen Körper, und indem sie jene zerstört, bereitet sie andern Nahrungsmittel und durch dieses Zerstören und Werden unterhält die Natur ihren ewigen Kreislauf.

Obwohl die atmosphärische Luft der Gegenstand vieler Untersuchungen war, so hat man dennoch das oben angegebene Verhältnifs stets bestätigt gefunden. Den Theil, welcher sich ausschliefslich mit der Prüfung und Untersuchung der atmosphärischen Luft beschäftigt, nennt man Eudiometrie (von ἔυδιος und μετρεῖν). Die Instrumente dazu werden Eudiometer genannt. Diese bezwecken, theils den Sauerstoffgehalt derselben zu bestimmen, in diesem Falle würde man die anzuwendenden Instrumente Oxygenometer nennen können, theils bezwecken sie, den Kohlensäuregehalt nachzuweisen, in diesem Falle nennt man sie Anthrakometer (von δ ἀνθραξ, die Kohle), oder sie bezwecken, die in derselben befindliche Feuchtigkeit (Wassergehalt) zu bestimmen, dann nennt man die Instrumente Hygrometer (von ύγρος, feucht, und μετρείν, messen), endlich um die Elasticität, Spannung, und die davon abhängige Dichtigkeit zu bestimmen, gebraucht man das Barometer (von βαρος, die Schwere, und μετρείν, messen).

Den Sauerstoffgehalt bestimmt man dadurch, daß man eine 8 bis 9 Zoll lange graduirte Glasröhre, von ziemlich dickem Glase und höchstens ½ Zoll innern Durchmesser, welche an dem einen Ende zugeschmolzen ist, bei welchem etwa 1 Zoll unter dem zugeschmolzenen Ende 2 Platinadrähte so eingeschmolzen sind, daß dieselben innerhalb der Röhre ungefähr 2 Linien von einander zu

stehen kommen, anwendet; an dem einen Draht wird aufserhalb ein feiner Metalldraht befestigt. Soll nun dieses Instrument zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes der Luft angewandt werden, so wird die Röhre etwa bis zur Hälfte mit Wasser angefüllt, mit dem Finger verschlossen und unter dem Wasser wieder geöffnet; hierauf läst man die Hälfte des Volumens der in der Röhre befindlichen atmosphärischen Luft, Wasserstoffgas, eintreten. Dann wird die Röhre mit der linken Hand etwas in die Höhe genommen, jedoch so, dass die Öffnung der Glasröhre immer noch 2 Zoll im Wasser befindlich ist, und mit der rechten Hand verbindet man den Draht von der graduirten Röhre mit der äußern Belegung einer kleinen geladenen Kleistischen Flasche (vergl. S. 208-209 den von Döbereiner zu diesen Zwecken sehr zweckmäßigen Apparat), und berührt mit dem Metallknopf derselben das andere äußere Ende des Platinadrahtes. Auf diese Weise werden sich dem aufmerksamen Beobachter folgende Erscheinungen darbieten: in dem Augenblicke, wo man den electrischen Funken einwirken lässt, verbindet sich das in der zu untersuchenden Luft befindliche Sauerstoffgas mit 2 Raumtheilen Wasserstoffgas, bildet Wasser, wodurch eine Raumverminderung des Gases eintritt; dividirt man dann in das verschwundene Gasvolumen mit 3, so wird der Quotient genau die Menge Sauerstoff angeben, die in der atmosphärischen Luft enthalten gewesen war. Hatte man z. B. 100 Raumtheile atmosphärische Luft mit 50 Raumtheilen Wasserstoffgas in die graduirte Röhre gebracht, so werden nach Einwirkung des electrischen Funkens 63 Raumtheile Gas verschwinden, in welchem Falle man durch Division mit 3 als Quotient 21 erhält; es enthielten demnächst diese 100 Raumtheile atmosphärische Luft 21 Raumtheile Sauerstoffgas. Sicherer und empfindlicher ist das von W. Döbereiner zur Wasserbildung empfohlene Verfahren, wo man feinzertheiltes Platina mit Thon vermischt (als Platinapille), mit der atmosphärischen Luft und dem Wasserstoffgas in Berührung treten lässt, wobei indess als Sperrmittel der Gasarten Quecksilber anzuwenden ist.

Auch hier wird die bereits oben erwähnte Gasverminderung erfolgen, woraus sich dann ebenfalls die Raummenge des atmosphärischen Sauerstoffs durch Division mit 3 ermitteln läfst. Selbst eine inwendig mit metallischem Platina überzogene Glasröhre ist für diesen Zweck schon ausreichend. Aufserdem gebraucht man als eudiometrische Substanzen solche Körper, die eine große Affinität zu dem Sauerstoffe zeigen, dahin gehört das von Fontana angewandte Stickoxydgas, der von Berthollet, Achard und Reboul angewandte Phosphor, die von Scheele angewandte wäßrige Schwefelkalilösung, die von Davy mit Salpetergas geschwängerte Eisenvitriollösung.

Um den Kohlensäuregehalt der atmosphärischen Luft zu bestimmen, wählt man solche Substanzen, die eine große Neigung zeigen, sich mit der Kohlensäure zu verbinden, dahin gehört vorzüglich der Ätzbaryt, das Ätzkali oder der Ätzkalk; diese Substanzen werden entweder im festen oder besser im aufgelösten Zustande mit der atmosphärischen Luft in Berührung gebracht. Nach Saussure soll die auf Kohlensäure zu prüfende Luft mit Barytwasser geschüttelt werden, und aus dem so erhaltenen kohlensauren Baryt, welcher sich als ein weißer, in Wasser unlöslicher Niederschlag absetzt, die Kohlensäure berechnet werden. Bei dieser Verbindung der Kohlensäure erfolgt zugleich auch eine Gasverminderung; die Kohlensäure kann sonach auch zugleich dem Raume nach bestimmt werden.

Ferner um den Wassergehalt der Luft zu bestimmen, bedient man sich, wie schon oben erwähnt, der Hygrometer. Dazu dienen solche Körper, welche das Wasser capillarisch aufnehmen, wodurch ihr Volumen vermehrt wird; dahin gehören die Haare, Seide, das Fischbein u. s. w. Indessen sicherer sind die Hygrometer in Verbindung mit einem Thermometer. Man läfst nämlich metallene Thermometerkugeln bis auf den Grad erkalten, wo sie anfangen in freier Luft mit Feuchtigkeit zu beschlagen, und berechnet dann aus dem Unterschiede der Lufttemperatur

und der Temperatur des Thermometers den Gehalt des Wassergases *).

Verbindungen des Stickstoffs mit dem Wasserstoffe.

A m i d, $NH^2 = 16,18$.

Diese Verbindung ist bis jetzt noch nicht isolirt dargestellt worden, man kennt sie nur in Verbindung mit andern Körpern, namentlich mit dem Radical der Benzoesäure als Benzamid, mit Kohlenoxyd im Oxamid, welches sich bei der trocknen Destillation des oxalsauren Ammoniaks bildet, sowie auch mit Kalium und Natrium verbunden, als Kalium- und Natriumamid, Verbindungen, welche entstehen, wenn man Natron oder Kalium in trocknem Ammoniakgas (NH³) erhitzt, wodurch dem Ammoniak 1 Mischungsgewicht H entzogen wird; auf diese Weise erhält man eine farblose krystallinische Masse, und hatte man Kalium angewandt, so erhält man Kaliumamid K + NH², welches durch Wasser in Kaliumoxyd (KO) und Ammoniak NH³ zersetzt wird.

Ammonium NH4 = 18,18.

Diese von Berzelius und Pontin 1808, zu gleicher Zeit von Seebeck in Verbindung mit Quecksilber, als eine dem Amalgam ähnliche dargestellte Mischung, verhält sich ganz wie ein Metall, und würde sonach bei den alkalischen Metallen, dem Kalium und Natrium, eine passendere Stelle erhalten haben, indessen knüpfen sich jetzt schon manche Eigenschaften daran und desshalb soll es hier kurz abgehandelt werden.

Man erhält es, wenn man ein mit Wasser befeuchtetes

^{*)} Vergl, hierüber, sowie auch über andere gebräuchliche Hygrometer, Berzelius, Lehrb. d. Chem. 3. Aust. I. Bd. S. 382—386, und Bunsen, Enumeratio ac descriptio Hygrometrorum, quae inde a Saussurii temporibus proposita sunt. Gottingae MDCCCXXX.

Ammoniaksalz, wie z. B. Salmiak (Chlorammonium), in den Kreis der galvanischen Säule bringt; dadurch wird der Salmiak zersetzt, am + Pole scheidet sich das Chlor aus, am - Pole schwillt das Quecksilber an, indem sich das Ammonium mit dem Quecksilber verbindet und eine bleigraue Masse darstellt, die beim Erkalten krystallisirt. Auch mittelst Chlorammonium und Kaliumamalgam kann man diese Verbindungen darstellen. Das Ammoniumamalgam erleidet jedoch schon an der atmosphärischen Luft eine spontane Zersetzung, schneller erfolgt dieselbe durch Wasser. Es zerfällt unter Entwickelung von Wasserstoffgas, Ammoniakgas wieder in metallisches Quecksilber.

Ammoniak *) (Ammoniacum) NH3.

Synonyme. Flüchtiges Alkali (Alkali volatile), alkalische oder urinöse Luft, Ammonia, Ammonium.

Geschichtliches. Black unterschied 1756 das reine zuerst von dem kohlensauren; Scheele zeigte, daß Stickstoff ein Bestandtheil dieses Körpers sei; Priestley stellte es zuerst in Gasform dar, lehrte seine Zusammen-

setzung, welche Berthollet bestätigte.

Vorkommen und Bildung. Das Ammoniak findet man mit Salzsäure verbunden als Salmiak in der Nähe der Vulkane, ferner in manchen thierischen Flüssigkeiten, z. B. mit Phosphorsäure in dem Harne. Lassaigne fand es in den Eisenoxyderzen, Vauquelin im Rost, Bouis in Thonfossilien. Es bildet sich bei der Behandlung des Zinns, Eisens u. a. Metallen mit Salpetersäure. Überhaupt bildet es sich in der unorganischen Natur bei den meisten Oxydationsprocessen; wo Wasser und Luft gleichzeitig auf den oxydirenden Körper wirken, wie z. B. nach Chevalier's Versuchen, wenn man befeuchtete Eisenfeilspäne der Luft aussetzt, oder nach Faraday,

^{*)} Von der Provinz Ammonien in Afrika so genannt, wo der Salmiak (Sal ammoniacum) verfertigt wird. Plinius erzählt in dem 31. Buche, Cap. 39, daß das Salz in der Gegend von Cyrene im sandigen Boden gefunden werde, woher auch der Name Sal hammoniacum komme, welches ein Sandsalz bedeutet.

wenn gewisse sauerstoffhaltige Körper durch Kalium zerlegt werden. Ferner bildet es sich bei dem Verwesen sehr stickstoffreicher Körper, beim Ausschluß der Luft oder wenn sie einer höheren Temperatur ausgesetzt sind. Auch bildet es sich (Journal f. pract. Chemie XV. S. 318—319), wenn Alkohol mit salpeterhaltiger Kalilauge gewaschen und das Gemisch mit Platinaschwarz in Verbindung gebracht wird. Es entstehen dann einerseits Essigsäure und acetylige Säure, welche sich mit dem Kali verbinden, andererseits Ammoniak, welches frei wird.

Bereitung. Zur Darstellung des Ammoniakgases können alle Ammoniaksalze angewandt werden, das gewöhnlichtse aber, welches in der Regel angewandt wird, ist der Salmiak (NH4 + Cl), oder nach der ältern Ansicht eine Verbindung von Ammoniak (HN3) und Salzsäure (HCl), welcher mit einem mächtigern Alkali, einer Substanz in Verbindung gebracht wird, die eine größere Verwandtschaft zum Chlor oder zu der Salzsäure hat, als das Ammoniak besitzt; dahin gehören das Kali, Natron, indess wendet man wegen seines wohlseilen Preises stets den gebrannten Kalk (CaO) an. Betrachtet man den Salmiak = NH4 + Cl (als Chlorammonium), so wird bei dem Contact desselben mit gebranntem Kalk 1 Theil H des Ammoniaks sich mit dem O des CaO zu HO verbinden, das Chlor des NH⁴ + Cl tritt an das Ca des CaO und bildet CaCl, welcher als Rückstand zurückbleibt, wogegen das NH3 als Ammoniakgas frei wird und an dem, dem Ammoniakgas eigenthümlichen stechenden Geruche zu erkennen ist. Betrachtet man aber den Salmiak als eine Verbindung von NH3 und HCl, so bildet der eine Bestandtheil desselben die HCl mit dem CaO salzsauren Kalk (CaO + HCl), wogegen das NH3 ebenfalls frei wird. Als Gas erhält man es, wenn man 2 Theile geriebenen ungelöschten Kalk mit 1 Theil ebenfalls zerriebenen Salmiak in eine mit einer Gasleitungsröhre versehene tubulirte Vorlage bringt und das Gemenge noch mit einer Schicht Ätzkalk bedeckt, damit sich durch die namentlich zuletzt gesteigerte Hitze der Salmiak nicht unzersetzt verflüchtigen kann. Der Inhalt der Retorte wird anfänglich langsam, später stärker mit einem Kohlenfeuer erhitzt, und zwar so lange, als sich noch Gasblasen von Ammoniakgas zeigen. Das so entweichende Gas muß, da es vom Wasser verschluckt wird, über Quecksilber aufge-

fangen werden.

Eigenschaften des Ammoniakgases. Dasselbe ist farblos, besitzt einen eigenthümlichen stechenden Geruch und scharfen brennenden Geschmack, ein specifisches Gewicht von 0,59, ist nicht permanent elastisch, d.h. es kann in den tropfbarflüssigen Zustand übergeführt werden; schon bei + 10° kann es nach Faraday durch einen 61 Atmosphären *) entsprechenden Druck condensirt werden, es färbt das rothe Lakmuspapier blau, das gelbe Curcumapapier braun, reagirt demnächst alkalisch, indessen ist die Färbung nicht beständig, sondern das braungewordene Curcumapapier wird nach einiger Zeit wieder gelb, indem das Ammoniak sich wieder verflüchtigt und sich durch diese Eigenschaft von den fixen Alkalien, dem Kali, dem Natron u. s. w. unterscheidet. Es kann weder den Verbrennungs-, noch den Athmungsprocefs unterhalten und wird eine mit Ammoniakgas gefüllte. mit Quecksilber abgesperrte Glasröhre in reines Wasser gebracht, die Röhre unter Wasser geöffnet, so dass das Quecksilber herausfließen kann, so wird das Gas augenblicklich von dem Wasser aufgenommen, absorbirt, und zwar absorbirt Wasser von 10° 670 Raumtheile Ammoniakgas, und bildet mit diesem das ätzende flüssige Ätzammoniack, den

Liquor Ammoniaci caustici.

Synonyme. Spiritus salis Ammoniaci causticus cum Calce viva paratus (ätzender Salmiakgeist), Ammonia pura liquida, Aqua Ammoniae, Alcali volatile fluor le Sage.

Bereitung. Zur Darstellung wähle man einen ku-

^{*) 1} Atmosphäre ist = dem Druck einer 28 Zoll oder 336 pariser Linien hohen Quecksilbersäule.

pfernen Behälter, ähnlich wie eine kleine kupferne Blase geformt, ausgenommen, dass sie mit keinem Helm versehen ist, sondern statt dessen mit einem Deckel von ziemlich starkem Eisenblech versehen seyn muß, welcher in der Mitte eine Öffnung hat, damit in dieselbe mittelst eines Korkes die Gasleitungsröhre angebracht werden kann. Der ganze Apparat muß so eingerichtet seyn, daß er in einen Windofen pafst, doch so, dass der Apparat ungefähr 1 Zoll von den innern Wänden des Ofens zu stehen kommt; der ganze Apparat kann 11 Elle hoch und 3 Ellen breit seyn, je nach der Quantität des Liquor ammonii caustici, welcher darin bereitet werden soll. In diesen beschriebenen Apparat bringt man dann ungefähr 19 bis 20 Unzen gut gebrannten Kalk, übergiefst selbigen mit 20 bis 25 Unzen Wasser, und nachdem diese Mischung erkaltet ist, fügt man zu derselben 24 Unzen gepulverten Salmiak, welchen man vorher mit 20 Unzen Wasser angerührt hat. Hierauf wird der Apparat mit einem fetten Kitt verstrichen, in die obere Öffnung ein Gasleitungsrohr befestigt, dessen anderer Schenkel in die erste Offnung einer Woulf'schen Flasche, in welcher sich ungefähr eine einen Zoll hohe Schicht Wasser befindet, mündet, doch so, dass sie kaum einen Zoll tief in dieselbe hineinragt; in die zweite Öffnung befestigt man eine Welter'sche Sicherheitsröhre, so daß sie ungefähr 4 bis 5 Linien unter den Wasserspiegel zu stehen kommt; in die dritte Öffnung befestigt man wieder ein a b förmig gebogenes Gasleitungsrohr, dass der andere Schenkel b durch die zweite Öffnung einer Woulf'schen Flasche, in welcher 24 Unzen destillirtes Wasser vorgeschlagen wurden, so in das Wasser hineinragt, dass ungefähr zwischen dem Boden der Woulf'schen Flasche und der Öffnung der Glasröhre 13 Zoll Zwischenraum bleibt; endlich wird in die dritte Öffnung noch eine solche Ib Gasleitungsröhre befestigt, deren Schenkel b in eine dritte mit einer Schicht destillirtem Wasser angefüllte Woulf's che Flasche geht. Hat man den Apparat so vorgerichtet, so wird derselbe

Anfangs gelinde mit Kohlenfeuer erwärmt, zuletzt aber etwas stärker. Es ist bei diesem Apparat nur wenig Feuermaterial nöthig, die Ammoniakgasentwickelung erfolgt in kurzer Zeit und vollständig. Der Rücksand in dem Apparat kann noch auf Chlorcalcium benutzt werden.

Anmerkung. Da bei der Absorption des Ammoniakgases eine Temperaturerhöhung stattfindet, wodurch ein Verlust von Ammoniakgas erfolgt, so müssen die zur Verdichtung des Ammoniakgases anzuwendenden Woulfschen Flaschen in Getäfse mit kaltem Wasser gestellt werden.

Auf diese Weise gewinnt man 4½ Pfund reine Ätzammoniakflüssigkeit von 0,94 specifischem Gewicht. Die in der ersten, sowie in der letzten Woulf'schen Flasche befindliche Ätzammoniakflüssigkeit kann ebenfalls noch benutzt werden. Dieses Verfahren eignet sich besonders für pharmaceutische Laboratorien, namentlich auch wegen seines geringen Kostenaufwandes, da der so dargestellte Liquor ammonii caustici noch billiger zu stehen kommt, als der, welcher von Fabriken bezogen wird.

Nach der preußischen Pharmacopöe soll der Liquor ammonii caustici ein specifisches Gewicht von 0,965—0,975 besitzen; in diesem Falle müssen auf 1 Pfund Salmiak 2½ Theile Wasser zur Absorption des Ammoniakgases angewandt werden, und schlägt man auf 6 Theile Salmiak 8 Theile Weingeist von 0,820 specifischem Gewicht vor, so wird das Ammoniakgas ebenfalls absorbirt und bildet den Liquor Ammonii vinosus, welcher auch durch Vermischen von 1 Theil Liquor ammonii caustici mit 2 Theilen höchst rectificirtem Weingeist dargestellt werden kann.

Auch kann der Salmiak selbst ohne Zusatz von Wasser mit ungelöschtem Kalk zerlegt werden, indess erfordert die Zerlegung des Salmiaks längere Zeit und mehr Feuermaterial. Andere vortheilhaste Darstellungen des Liq. ammonii caustici von Mitscherlich siehe in Buchn. Repertor. d. Pharmac. 2. R. Bd. 8. H. 1., oder Vogét's Notizen 1. Bd. S. 174—176.

Eigenschaften desselben. Seine Form aus-

genommen, stimmen dieselben ganz mit denen des gasförmigen überein. Ist das Wasser vollkommen mit Gas gesättigt, so zeigt die Flüssigkeit ein specifisches Gewicht von 0.872. Lässt man die Ammoniakslüssigkeit langsam bis zu - 40° erkalten, so erstarrt sie zu einer Masse von glänzenden Nadeln. Schon bei gewöhnlicher Temperatur, durch Aussetzen an die Luft, entweicht das vom Wasser aufgenommene Ammoniakgas, daher mufs derselbe stets in gut verschlossenen Gefäßen und in kühlen Räumen auf-Noch schneller entweicht das Ammobewahrt werden. niakgas, wenn man die Flüssigkeit erwärmt. Fette Öle werden von derselben verseift, deswegen benutzt man sie zur Darstellung des Linimentum volatile, welches dnrch Vermischen von 2 Theilen Ol. olivar. und 1 Theil Liq. ammonii caustici erhalten wird, löst man vorher in dem Ol. olivar. etwas Camphor auf, so erhält man das Linimentum volatile camphoratum. Dem Raume nach besteht das von dem Wasser absorbirte Ammoniakgas aus 1 Volumen Stickgas und 3 Volumen Wasserstoffgas. Durch die Absorption des Ammoniakgases wird das Volumen des Wassers vermehrt und nimmt mit dem Grade der Absorption des Ammoniakgases an seiner eigenthümlichen Schwere ab, daher läst sich auch durch die Erörterung des specifischen Gewichts der Ammoniakflüssigkeit die Stärke, d. h. der Gehalt des Ammoniakgases nachweisen. Die bestimmtesten Angaben hierüber sind folgende von H. Davy (die mit einem Sternchen bezeichneten sind durch Versuche gefunden, die übrigen nach diesen berechnet):

Spec. Gewicht d. Auflösung.			1	Ammoni gehalt	3	-10	Spec. Gewicht d. Auflösung.					Ammoniak- gehalt.		
0,8720 *				32,5				0,9000					26,00	
0.8875				29,25				0,9054 *		.0			25,37	
0,9166		7		22,07				0,9545				1	11,56	
0,0255				19,54				0,9597	.A				10,82	
0,9326				17,52				0,9699					10,17	
0,9385				15,88				0,9519					9,60	
0.9435		10		14,53			-	0,9692 *					9,50	
0.9476				13,46			0.1	0,9639 .	, E				9,09	
0,9513		101		12,40				0,9713					7,17.	

Verunreinigungen und Prüfungen. Derselbe muß den ihm eigenthümlichen durchdringenden Geruch nach Ammoniak besitzen, darf nicht brenzlich riechen. Der zum medicinischen Gebrauche angewandte muß ein specifisches Gewicht von 0,965-0,975 besitzen, sich, ohne den mindesten Rückstand zu hinterlassen, auf einer Uhrschale verflüchtigen lassen, und wird derselbe mit Salpetersäure neutralisirt, so darf in der mit destillirtem Wasser verdünnten Flüssigkeit weder eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, noch salpetersaurem Baryt, oxalsaurem Ammoniak, noch Schwefelwasserstoffwasser eine Veränderung erfolgen. Würde durch den Zusatz des 1., 2., 3. Reagens eine weiße Trübung entstehen, so würde dieß im ersten Falle auf einen Gehalt an Salmiak, im zweiten auf einen Gehalt von schwefelsaurem Ammoniak und im dritten auf einen Gehalt von Kalk deuten. Wäre durch Schwefelwasserstoffwasser eine Trübung entstanden, so enthielte der fragliche Liquor ammonii causticus metallische Verunreinigungen. Erfolgt endlich in der mit Wasser verdünnten nicht neutralisirten Ammoniakflüssigkeit auf einen Zusatz von Kalkwasser ein weißer Niederschlag. so deutet dieser auf einen Gehalt von Kohlensäure.

An wendung. Derselbe wird sowohl innerlich, als äußerlich angewandt, macht einen Bestandtheil vieler Arzneimittel aus, namentlich mit Weingeist und Anisöl des Liq. Ammonii anisatus, mit Fenchelöl und Weingeist des Liq. Ammonii foeniculatus, äußerlich als Belebungsmittel zum Riechen, mit fetten Ölen, als Linimentum volatile. Ferner gebraucht man denselben als Reagens zur Unterscheidung des gelben Schweselkadmiums, von dem des Schwefelarseniks. Vermischt man nämlich eine schwach angesäuerte Lösung von weißem Arsenik (arsenige Säure) und eine Lösung eines Kadmiumsalzes mit Schwefelwasserstoffwasser, so erfolgt in beiden Fällen ein gelber Niederschlag, setzt man aber zu beiden etwas Ätzammoniak, so wird der gelbe Niederschlag von Schwefelarsenik wieder aufgelöst, während der vom Schwefelkadmium nicht aufgelöst wird; ferner gebraucht man das Ammoniak zur Auffindung des Kupfers. Setzt man z. B. zu einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd anfänglich wenig Ammoniak, so entsteht, indem sich schwefelsaures Ammoniak bildet, ein grünlicher Niederschlag, setzt man aber einen Überschufs hinzu, so wird, indem sich schwefelsaures Kupferoxydammoniak bildet, der grünliche Niederschlag wieder aufgelöst, wodurch man eine schöne lasurblaue Flüssigkeit erhält. So bedient man sich desselben mit Vortheil, um in Flüssigkeiten den Säureüberschufs zu neutralisiren.

Auch das Ammoniak verbindet sich mit den Säuren und bildet mit ihnen farblose Salze, die einen stechenden salzigen Geschmack besitzen, und sämmtlich in Wasser, zum Theil auch im Weingeist löslich sind. Sie werden von den stärkern Basen, als Kali, Natron, Kalk u. s. w. unter Entwickelung von Ammoniakgas zerlegt *), eine Eigenschaft, die man anwendet, um das Vorhandenseyn der Ammoniaksalze in Verbindungen nachzuweisen: enthält indess irgend eine fragliche Substanz nur geringe Mengen von Ammoniaksalz, so dafs man das Ammoniakgas nicht mehr mit den Geruchsorganen nachweisen kann, so hält man über die mit Kali, Natron u. s. w. in Verbindung gebrachte Ammoniakverbindung ein mit Salzsäure befeuchtetes Glasstäbchen, wodurch sich, indem sich Salmiak bildet, augenblicklich weise Nebel bilden. In der Hitze werden sie zum Theil, wie der Salmiak, unzersetzt verflüchtigt, zum Theil aber auch unter Freiwerden von Ammoniak, wie z. B. das phosphorsaure Ammoniak; aus diesem Grunde reagiren die rückständigen Flüssigkeiten

^{*)} Z. B. Salmiak (NH⁴ + Cl) mit Kalilauge (wäßrige Lösung von KO + HH) übergossen, entzieht dem Ammonium (NH⁴) 1 Mischungsgewicht H, welches sich mit dem O des KO + HO zu HO vereinigt, während das Cl des NH⁴ + Cl sich mit dem K des KO + HO zu KCl vereinigt, während das NH³ gasförmig entweicht und dann an seinem ihm eigenthümlichen stechenden Geruch zu erkennen ist; deswegen müssen aber auch bei der ärztlichen Anwendung der Ammoniaksalze stärkere Basen vermieden werden.

stets sauer, und es ist deshalb bei der Bereitung der Ammoniaksalze, besonders bei dem Verdampfen, Vorsicht nöthig; andere, wie z. B. das salpetersaure Ammoniak (Nitrum flammans), werden bei dem Erhitzen in NO und HO gänzlich zersetzt. Ammoniaksalze (die wasserstoffsauren Ammoniaksalze, wie z. B. der Salmiak u. a. ausgenommen) bedürfen zu ihrem Bestehen stets Wasser. Der Sauerstoff desselben verhält sich demnach stets zu dem der Säure. wie der Sauerstoff einer jeden Basis, wodurch dieselbe Säure neutralisirt wird; der Wasserstoff dagegen beträgt gerade so viel, dass man sich dadurch das Ammoniak in Ammonium verwandelt denken kann. Betrachtet man den Wasserstoff als zum Ammoniak gehörend, so sind die vom Ammoniak gebildeten Sauerstoffsalze, in Übereinstimmung mit den Salzen anderer Basen, Verbindungen der Säure mit einem Oxyd, dem Ammoniumoxyd NH4 O. Die Wasserstoffsäuren dagegen vereinigen sich in einem solchen Verhältnisse, dass der Wasserstoff der angewandten Säure sich mit dem Ammoniak zu Ammonium verbindet. Wird demnächst z. B. Ammoniak mit Salzsäure in Verbindung gebracht, so verbindet sich der Wasserstoff der Salzsäure mit dem Ammoniak zu Ammonium, welches sich dann mit Chlor zu Chlorammonium vereinigt und so den Salmiak Sämmtliche Ammoniaksalze geben mit dem Chlorplatin gelbe Niederschläge.

Officinelle Ammoniaksalze.

Salzsaures Ammoniak (Ammoniacum muriaticum).

(NH3 + HCl nach der ältern Ansicht) NH4+Cl = 55,2.

Synonyme. Chlorammonium, Salmiak, Chloretum Ammonii, Sal Ammoniacum oder Ammoniacum.

Geschichtliches. Derselbe war schon in den frühesten Zeiten bekannt, indes in Deutschland wurde die erste Salmiakfabrik von den Gebrüdern Gravenhorst 1759 errichtet.

Vorkommen. Derselbe findet sich in der Nähe der

Vnlkane, sowie auch in vielen thierischen Flüssigkeiten, wie z. B. in dem Harn u. s. w.

Bereitung. In den pharmaceutischen Laboratorien wird er nicht bereitet, sondern in chemischen Fabriken, und zwar aus dem durch trockne Destillation thierischer Theile erhaltenen noch unreinen kohlensauren Ammoniak. durch Sättigen mit Salzsäure, Reinigen mit Kohle und mehrmaliges Umkrystallisiren, oder man sättigt mit Schwefelsäure vermischt das schwefelsaure Ammoniak mit Kochsalz und unterwirft diese Mischung der Sublimation. Im ersten Falle wird durch den Zusatz der Salzsäure das kohlensaure Ammoniak unter Entwickelung von Kohlensäuregas zersetzt, der Wasserstoff der Salzsäure tritt zu dem Ammoniak, bildet Ammonium, welches sich mit dem Chlor der Salzsäure verbindet und Chlorammonium darstellt. Im zweiten Falle dagegen wird durch den Zusatz von Schwefelsäure schwefelsaures Ammoniak gebildet, welches mit Kochsalz gemischt und der Sublimation unterworfen sich durch doppelte Wahlanziehung so zersetzt, dass schwefelsaures Natron und Chlorammonium gebildet wird, welches sich verflüchtigt, an dem kältern Theil des Sublimirgefässes als Salmiak verdichtet, während das schwefelsaure Natron als ein nicht zu verflüchtigendes Salz auf dem Boden des Sublimationsgefaßes zurückbleibt. gewinnt man ihn aus gestandenem Harn, welcher wiederholt der Destillation unterworfen wird, wodurch man eine kohlensaure Ammoniakflüssigkeit erhält, die mit gemahlenem Gyps (schwefelsaurem Kalk) zerlegt wird, wodurch man schwefelsaures Ammoniak erhält, welches mit Kochsalz gemischt und der Sublimation unterworfen wird. Der im Handel vorkommende Salmiak muss, wenn er zu medicinischen Zwecken verwendet werden soll, durch mehrmaliges Umkrystallisiren erst gereinigt werden.

Eigenschaften. Derselbe ist in gleichen Theilen kochendem und in 2,7 Theilen kaltem Wasser löslich, ebenso auch in Alkohol; wird die heiße concentrirte Lösung ruhig zum Erkalten hingestellt, so krystallisirt er in Octaedern mit den Flächen des Würfels heraus, die sich

an einander reihen, wodurch er biegsam wird und desswegen schwer zu pulverisiren ist. Sein specifisches Gewicht beträgt 1.45. Wird er bis zum Rothglühen erhitzt, so verflüchtigt er sich; diese Dämpfe verdichten sich und setzen sich an den kältern Theilen des Sublimirgefässes an, d. h. er läst sich sublimiren. Von den reinen und kohlensauren Alkalien wird er unter Entwickelung von Ammoniakgas zersetzt. Als salzsaures Ammoniak betrachtet, besteht der Salmiak nach Berzelius in 100 Theilen aus 31,95 Ammoniak und 68,05 Salzsäure, und als Chlorammonium aus 33,822 Ammonium und 66,178 Chlor. Im Handel kommt er entweder in hohlen durchscheinenden weißen Scheiben vor, die in der Mitte ein Loch haben, oder als Braunschweiger Salmiak krystallisirt in Zuckerhutform. Er besitzt einen scharfen, stechenden, urinösen Geschmack und ist luftbeständig.

Verunreinigungen und Prüfungen. Er muß die oben angeführten Eigenschaften besitzen, nicht gefärbt seyn, sich vollkommen in Wasser lösen, und, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, vollkommen verflüchtigen lassen. In einer wäßrigen Lösung darf 1) weder durch Chlorbaryum, 2) Galläpfeltinctur, 3) eisenblausaures Kali noch 4) durch Schwefelwasserstoffwasser eine Trübung erfolgen. Im ersten Falle würde es einen Gehalt von Schwefelsäure und schwefelsauren Salzen, im zweiten einen Gehalt von Eisen (durch den schwarzen oder blauen Niederschlag), im dritten Kupfer (durch den braunrothen Niederschlag), im letzten überhaupt einen Gehalt von metallischen Verunreinigungen anzeigen. Blieb ferner bei dem Verdampfen ein Rückstand, der dann in Wasser gelöst durch salpetersaures Silberoxyd, kohlensaures Kali mit Chlorbaryum und einer wäßrigen Glaubersalzlösung vermischt. eine Veränderung erlitte, so beweist diefs, und zwar im ersten Falle, eine Verunreinigung von Kochsalz, im zweiten Talkerde, im dritten Glauber- oder Bittersalz, im letzten hingegen eine Verunreinigung von Chlorbaryum. Entsteht ferner in der wäßrigen Salmiaklösung durch Goldauflösung eine violette Färbung oder ein Niederschlag, so beweist dieses eine Verunreinigung von Zinn. Endlich leitet man in einen Theil der wäßrigen Salmiaklösung Chlorgas hinein und schüttelt die mit Chlorgas gesättigte Flüssigkeit mit Äther, wird letzterer dadurch merklich braun gefärbt, so beweist dieses eine Verunreinigung von Brom, und setzt man zu einem andern Theile der mit Chlorgas geschwängerten Salmiaklösung etwas Amylonkleister, wodurch eine blaue Färbung entsteht, so beweist dieß eine Verunreinigung von Jod.

Anwendung. Derselbe wird sowohl äußerlich als innerlich in Pulver, Pillen und flüssiger Form angewendet, wobei ich auf die oben erwähnten Eigenschaften verweise. Äußerlich in Verbindung mit Salpeter, Essig und Wasser dient er als Kälte erregendes Mittel (Fomentatum frigidum Schmuckeri). Außerdem dient er zur Bereitung des kohlensauren Ammoniaks, den Färbern als Beizmittel, sowie auch zum Verzinnen der kupfernen Geschirre.

Kohlensaures Ammonium (Ammonium carbonicum).

Synonyme. Alcali volatile siccum, trocknes kohlensaures Ammonium.

Das Ammoniak verbindet sich in verschiedenen Verhältnissen *) mit der Kohlensäure, indess das im Handel vorkommende und officinelle ist nach Berzelius betrachtet als eine Verbindung von $1\frac{1}{2}$ kohlensaurem Ammoniumoxyd = NH⁴ O + $1\frac{1}{2}$ CO², oder auch als gewässertes kohlensaures Ammoniak anzusehen, welches nach Ure in 100 Theilen aus 30,5 Ammoniak, 54,5 Kohlensäure und 15 Wasser besteht.

Dieses Salz erhält man als Nebenproduct bei der trocknen Destillation thierischer Theile, als Haare, Knochen, Sehnen, Klauen u. s. w.; in diesem Zustande erhält man

^{*)} Vergl. hierüber die schätzenswerthe Abhandlung von H. Rose in Poggendorffs Annal. XLVI. S. 353-411., oder pharm. Centralb. Jahrgang 1839. Nr. 21 u. 22. S. 321-344.

es jedoch nicht rein, sondern es enthält noch Cyanammonium und brenzliches Thieröl, Bestandtheile, die diesem Salze den ihm eigenthümlichen Geruch und eine gelbe Farbe ertheilen, in welchem Zustande es Ammonium carbonicum pyro-oleosum (brenzlich-öliges kohlensaures Ammoniak) genannt wird, auch wird es Sal volatile cornu cervi (flüchtiges Hirschhornsalz) genannt, weil man es früher fast ausschliefslich nur durch trockne Destillation des Hirschhorns darstellte. Hier tritt es theils in fester, theils aber auch in flüssiger Form (Liquor Cornu Cervi foetidus) auf. Wird der erhaltene Liquor Cornu Cervi foetidus nach Abscheidung des empyreumatischen fetten Öles, welches durch Filtriren durch ein genäßtes Filter geschieht, einer nochmaligen Destillation unterworfen, d. h. rectificirt, so erhält man den gleichfalls officinellen Spiritus Cornu Cervi rectificatus *). Soll nun aus diesem Ammonium carbonicum pyrooleosum das Ammonium carbonicum purum dargestellt werden, so ist es von jenen riechenden, öligen, brenzlichen Theilen zu befreien. Dieser Zweck wird erreicht, wenn das unreine Salz mit Gyps (schwefelsaurem Kalk) oder Eisenvitriol (schwefelsaurem Eisenoxydul) zersetzt und so in schwefelsaures Ammoniak verwandelt wird, welches auf die bei dem Salmiak erörterte Weise mit Kochsalz der Sublimation unterworfen wird, wodurch das schwefelsaure Ammoniak in Chlorammonium verwandelt wird. Von diesem so erhaltenen Salmiak wird 1 Theil in seinem pulverisirten Zustande mit 2 Theilen fein pulverisirter, zuvor gut ausgetrockneter Kreide vermischt, in eine Retorte gebracht, deren Hals mit einer etwas geräumigen Vorlage so in Verbindung gebracht, angekittet wird, daß derselbe ziemlich bis in die Mitte zu stehen kömmt, und damit beim Erwärmen der atmosphärischen Luft ein Ausweg gestattet ist; wird zwischen den Hals des Retortenhalses eine kleine Glasröhre zugleich mit in das Lutum

^{&#}x27;) Nach Jost (Berl. Jahrb. XXII. S. 147.) soll der rohe Hirschhornspiritus etwas Schwefelwasserstoff enthalten.

gekittet, so dass die eine Öffnung in die Vorlage mündet, das andere aber ausserhalb zu stehen kommt. Hierauf wird der Inhalt der Retorte in einem Sandbade mit Kohlenseuer anfänglich gelinde erwärmt, später aber stärker, so dass zuletzt der Boden der Retorte in's Glühen geräth.

Bei dem Glühen dieses Gemenges giebt das Chlorammonium sein Chlor an das Calcium der Kreide (kohlensauren Kalk) ab, verwandelt es in Chlorcalcium, während dadurch kohlensaures Ammoniumoxyd gebildet, welches in Dampf verwandelt wird, in die Vorlage übergeht, und hier sich als eine weiße Salzmasse verdichtet, während das Chlorcalcium mit einem Antheile Kreide (nach Döbereiner als phosgensaurer Kalk) als nicht zu verflüchtigende Masse in der Retorte zurückbleibt. Wird der hier erhaltene Rückstand mit Wasser behandelt, so löst sich das Chlorcalium auf und kann als solches noch zu anderweitigen Zwecken verwendet werden.

Eigenschaften des reinen kohlensauren Ammo-Das durch Sublimation dargestellte erscheint in weißen durchscheinenden Broden, löst sich in 2 Theilen kaltem und in gleichen Theilen heißem Wasser; läßt man die Lösung erkalten, so krystallisirt es in Rhombenoktaedern heraus. Wird 1 Theil reines kohlensaures Ammoniak in 5 Theilen Wasser gelöst, so erhält man den officinellen Liquor Ammonii carbonici, welcher ein specifisches Gewicht von 1.050 bis 1.060 haben soll. Bei der Lösung in heißem Wasser wird das Salz unter Abgabe von 1 Ammoniak in neutrales kohlensaures Ammonium verwandelt. Dieselbe Veränderung erleidet es, wenn die Lösung in nicht gut verschlossenen Gefäsen aufbe-Wird die wäßrige Lösung des Salzes mit wahrt wird. höchst rectificirtem Alkohol vermischt, so erhält man einen salzigen Niederschlag (Offa Helmontii). Das Salz besitzt einen stechenden Geruch, alkalischen Geschmack, reagirt alkalisch und in der Hitze verflüchtigt es sich. Die Eigenschaften des brenzlich-ölig kohlensauren Ammoniaks stimmen ganz mit denen des reinen kohlensauren Ammoniaks überein; es unterscheidet sich nur von letzterem

durch einen Gehalt von Thieröl, von welchem es durchdrungen ist, weßhalb es selten weiß, sondern stets gelblich erscheint und einen unangenehmen Geruch und Geschmack besitzt.

Verunreinigungen und Prüfungen. Es muss farblos und trocken seyn; ist es feucht, so enthält es Chlorcalcium, eine Verunreinigung, die bei dem Erhitzen als eine feuerbeständige Substanz zurückbleibt. Wird ein Theil mit Salpetersäure neutralisirt, so darf es weder durch Schwefelwasserstoffwasser (mit Schwefelwasserstoffgas gesättigtes destillirtes Wasser), durch Blutlaugensalz, durch einen Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd, durch salpetersauren Baryt, noch durch schwefelsaures Kupferoxyd eine Veränderung erleiden. Im ersten Falle würde diess eine Verunreinigung von Blei anzeigen, namentlich dann, wenn der Niederschlag schwarzbraun erscheint; erfolgte im zweiten Falle eine blaue Färbung der Flüssigkeit oder ein blauer Niederschlag, so würde diess auf einen Gehalt von Eisen deuten; erscheint der Niederschlag durch Blutlaugensalz braunroth, so deutet diess auf einen Gehalt von Kupfer; erfolgen durch das 3. und 4. Reagens weiße Niederschläge, so deutet dieß im ersten Falle auf einen Gehalt von Chlor; in diesem Falle enthielt das kohlensaure Ammonium einen Gehalt von Salmiak, im andern hingegen wäre Schwefelsäure oder vielmehr schwefelsaures Ammonium vorhanden; wird endlich durch den Zusatz von schwefelsaurem Kupferoxyd die blaue Farbe desselben in eine blas schmuziggrüne verwandelt, und geht dessen Farbe durch den nach einiger Zeit sich bildenden pulverigen, gelblichen Absatz, bald in's Bräunliche über, so deutet diess auf einen Gehalt von unterschweselichter Säure.

Das Hirschhornsalz darf nicht braun, sondern nur gelblich gefärbt seyn, übrigens ist es auf dieselbe Weise zu prüfen, wie das reine kohlensaure Ammonium.

Anwendung. Das reine kohlensaure Ammonium dient zur Darstellung aller übrigen Ammoniaksalze, dagegen das brenzlich - ölig kohlensaure ausschließlich nur zur Darstellung des Liquor Cornu Cervi succinatus. Das reine, sowie das brenzlich-ölige, kohlensaure Ammonium wird sowohl in Pillen-, Pulver- und flüssiger Form angewendet, letztere ist jedoch den erstern vorzuziehen. Wird es in Pulverform angewendet, so muß es in Wachspapierkapseln abgegeben werden, oder besser in gut verschlossenen Gläsern. Übrigens müssen die Substanzen bei der ärztlichen Anwendung vermieden werden, die bei dem Salmiak S. 307 sowie bei dem Verhalten der Ammoniaksalze S. 304 im Allgemeinen angegeben worden sind *).

Bernsteinsaures Ammonium (Ammonium succinicum).

Dieses von den Ärzten so geschätzte Arzneimittel ist lange schon im Gebrauche gewesen. Es wird nur in seinem flüssigen Zustande als Liquor Cornu Cervi succinatus (Spiritus Cornu Cervi succinatus), angewendet, und ist als eine neutrale Verbindung von Ammoniak und Bernsteinsäure, nebst einem Gehalt von empyreumatisch - öligen Theilen des Bernsteins und der thierischen Substanzen anzusehen.

Bereitung. Man erhält dieses Präparat, indem man eine beliebige Menge reiner zerriebener Bernsteinsäure in destillirtes Wasser trägt und so lange brenzlich - öliges kohlensaures Ammoniak hinzusetzt (wobei die Flüssigkeit gelinde erwärmt werden kann), bis die Flüssigkeit völlig neutral ist. Hierauf wird die Flüssigkeit filtrirt und mit destillirtem Wasser vermischt, bis die Flüssigkeit das von der Pharmacopöe vorgeschriebene spec. Gew. zeigt (nach der pr. Pharmocopöe soll der Liquor ein spec. Gew. von 1,045 bis 1,055 zeigen, und nach deren Vorschrift durch Auflösen von 1 Theil Bernsteinsäure in 8 Theilen destillir-

^{&#}x27;) Übrigens verweise ich bei der Anwendung der Arzneimittel auf meine tabellarische Übersicht der in der preußischen Pharmacopöe aufgenommenen chemischen Präparate, mit Angabe der Mittel, wodurch sie zersetzt werden und welche daher bei der Anwendung vermieden werden müssen. Eisenach, bei Bärecke 1839.

tem Wasser, Zusetzen von soviel brenzlich-öligem, kohlensaurem Ammoniak bis die Flüssigkeit völlig neutral ist
und Filtriren bereitet werden). Bei der Berührung der
Bernsteinsäure mit dem brenzlich-ölig kohlensauren Ammoniak verbindet sich die Bernsteinsäure mit dem Ammonium, während die Kohlensäure gasförmig ausgeschieden
wird; zugleich scheidet sich etwas brenzliches Öl aus,
ein anderer Theil bleibt indess mit der bernsteinsauren Ammoniakslüssigkeit verbunden, darf auch nicht gänzlich abgeschieden werden, da sich annehmen läst, dass dieses
Öl wesentlich zur Wirksamkeit dieses Mittels beiträgt.

Eigenschaften. Derselbe stellt eine weingelbe Flüssigkeit dar, besitzt einen brenzlichen Geruch und brenzlich-salzigen bitterlichen Geschmack, läst sich leicht

verflüchtigen.

Verunreinigungen und Prüfungen. wirksame Arzneimittel ist nicht selten ein Gegenstand absichtlicher Verfälschungen, und man hat wegen des zu theuren Preises der Bernsteinsäure statt derselben Weinsteinsäure, Schwefelsäure, Essigsäure u. s. w. angewendet, oder man hat auch den Liquor zu sehr mit Wasser verdünnt. Es muss also demnächst der Liquor das vorgeschriebene spec. Gew. von 1,050 bis 1,060 haben und völlig neutral seyn. Wird der Liquor bis auf den dritten Theil verdampft, so darf sich auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure kein Geruch nach Essig- oder Salzsäure zeigen, und setzt man zu einem andern Theile der bis zur Hälfte verdampften Flüssigkeit Essigsäure, wodurch ein weißer krystallinischer Niederschlag entsteht, so enthält der Liquor weinsteinsaures Kali. Die Weinsteinsäure erkennt man durch den weißen in Wasser unlöslichen Niederschlag, welcher durch Zusatz von essigsaurem Bleioxyd erfolgt, oder, daß man die Flüssigkeit bis zur Trockne verdampft und den Rückstand stark erhitzt, wobei sie den eigenthümlichen Geruch der verbrennenden Weinsteinsäure unter Hinterlassung einer voluminösen Kohle verbreitet. Ferner dürfen salpetersaures Silberoxyd und essigsaurer Baryt keine weißen in Salpetersäure unlöslichen Niederschläge hervorbringen, im entgegengesetzten Falle würde diefs, und zwar im ersten Falle, auf einen Gehalt von Salmiak, im andern auf einen Gehalt von schwefelsaurem Ammoniak deuten. Sie ist vorzüglich dann als rein anzusehen, wenn Eisenoxydsalze einen braunrothen Niederschlag, und essigsaures Bleioxyd einen weißen, in Essigsäure auflöslichen Niederschlag bewirken.

Anwendung. Als Arzneimittel innerlich, wobei Eisenoxydsalze, sowie die reinen Alkalien vermieden werden müssen, da der Liquor in diesem Falle eine Zersetzung erleidet. Man gebraucht diesen Liquor auch in der analytischen Chemie zur quantitativen Bestimmung des Ei-

senoxyds *).

Essigsaures Ammonium (Ammonium aceticum).

Wird wie die bernsteinsaure Ammoniakslüssigkeit nur im flüssigen Zustande als Liquor ammonii acetici als Arzneimittel angewendet, ist als eine neutrale Verbindung von Ammoniak und Essigsäure anzusehen, und 1732

zuerst von Boerhave angewandt worden.

Bereitung. Man erhält es durch Neutralisiren des Ätzammoniaks oder des kohlensauren Ammoniaks mit concentrirtem Essig, Filtriren, Zusatz von Wasser bis zu dem vorgeschriebenen spec. Gewichte, welches nach der preußischen Pharmacopöe 1,030 bis 1,040 betragen soll. Nach der preußischen Pharmacopöe erhält man es, indem man 3 Theile reines kohlensaures Ammoniak zerreibt, in einer Porcellanschale giebt und so lange unter stetem Umrühren concentrirte Essigsäure zusetzt, bis die Flüssigkeit neutral ist, wobei die Flüssigkeit, um die Kohlensäure zu entfernen, gelinde erwärmt werden muß; hierauf wird der filtrirten Flüssigkeit so viel destillirtes Wasser hinzuge-

^{*)} Als Ersatzmittel des theueren Liquor Cornu Cervi succin atus wurde früher der Liquor Ammonii tartarici, welcher ganz auf dieselbe Weise wie die bernsteinsaure Ammoniakflüssigkeit dargestellt wurde, nur daß man anstatt der Bernsteinsäure Weinsteinsäure anwandte, gebraucht.

setzt, bis das Gewicht der Flüssigkeit 24 Unzen beträgt. Wird diese Flüssigkeit mit gleichen Theilen, oder nach der Pharmacopoea militaris mit 3 Theilen destillirtem Wasser verdünnt, so erhält man den Spiritus Mindereri. Durch die Berührung des kohlensauren Ammoniaks mit concentrirtem Essig wird das kohlensaure Ammoniak unter Entwickelung von Kohlensäuregas und Bildung von essigsaurem Ammonium zersetzt.

Eigenschaften. Derselbe bildet eine wasserhelle, völlig neutrale, nicht brandig riechende, gelind salzigschmeckende Flüssigkeit, wird von den stärkern Basen, Kali, Natron u. s. w. unter Entwickelung von Ammoniak-

gas zersetzt.

Verunreinigungen und Prüfungen. Er muß das oben angegebene spec. Gew. und die erwähnten Eigenschaften besitzen, muß sich, ohne den mindesten Rückstand zu hinterlassen, verflüchtigen lassen, darf weder durch essigsaures Silberoxyd, essigsauren Baryt, noch Schwefelwasserstoffwasser eine Trübung erleiden. Kali causticum muß denselben unter Entwickelung von Ammoniakgas und Schwefelsäure unter Entwickelung von Essigdämpfen zersetzen. In diesem Falle ist er als rein anzusehen.

Salpetersaures Ammonium (Ammonium nitricum).

Chemische Formel NH3 + NO5 + HO = 83,6.

Synonyme. Salpetersaures Ammoniak, Nitrum flammans (brennbarer Salpeter). Wurde im 17. Jahrhundert von Glauber entdeckt.

Bereitung. Man erhält es durch Neutralisiren des kohlensauren Ammoniaks oder reinen Ammoniaks mit Salpetersäure, Filtriren und Verdampfen bis zum Krystallisationspunct, woraus es beim Erkalten in farblos durchsichtigen, sechsseitigen Säulen mit 6 Flächen zugespitzt krystallisirt.

Eigenschaften. Es stellt ein weißes, leicht lösliches und zersließliches Salz dar, besitzt einen scharfen, salzigen, bitterlich kühlenden Geschmack. Wird es in einer offenen Glasröhre erhitzt, so entflammt es, daher der Name Nitrum flammans, wobei das Salz in Wasser und Stickoxydulgas zersetzt wird.

Anwendung. Als Arzneimittel wird es nicht mehr angewendet, dient aber zur Bereitung des Stickoxydul-

gases (Lustgases).

Oxalsaures Ammonium (Ammonium oxalicum). Chemische Formel NH³ + $\overline{0}$ + 2 H0 = 68,9.

Wird erhalten durch Auflösen von kohlensaurem Ammoniak. Neutralisiren desselben mit Oxalsäure, Filtriren und Verdampfen bis zur Krystallisation, woraus es beim Erkalten in glänzenden Prismen herauskrystallisirt. Wasser ist es schwer löslich, im Alkohol ganz unlöslich. Bei diesem Processe verbindet sich die Oxalsäure mit dem Ammoniak, während der andere Bestandtheil des kohlensauren Ammoniaks, die Kohlensäure, entweicht. Als Arzneimittel wird es nicht angewendet, wohl aber als Reagens zur Entdeckung und insbesondere zur Fällung der Kalkerde, mit welcher die Oxalsäure einen in Wasser unlöslichen, wohl aber in Mineralsäuren löslichen weißen Niederschlag giebt. Ferner gebraucht man es als Scheidungsmittel des Kalks von der Bittererde. Wird nach Dumas dieses Salz einer trocknen Destillation unterworfen, so wird das Salz zersetzt: man erhält zuerst Wasser, dann Ammoniak, darauf sublimirt sich kohlensaures Ammoniak, es entwickelt sich ferner Kohlenoxydgas und Cyangas, und dabei sublimirt sich, unter Hinterlassung von Kohle, ein fester Körper zu 4 oder 5 Procent vom Gewicht des angewandten Salzes, welcher von Oxalsäure und Ammoniak den Namen Oxamid erhalten hat.

Schwefelsaures Ammonium (Ammonium sulphuricum, Sal ammoniacum secretum Glauberi).

Chemische Formel NH+ $0 + 80^3 + aq. = 75,18$.

Findet sich in vulkanischen Gegenden, in den Seen von Toscana und wird von den Mineralogen Mascagnin genannt. Wird als Arzneimittel nicht angewendet, wohl aber dient es zur Darstellung des Salmiaks, und wird in Fabriken durch Zersetzen des gefaulten Harns oder aus dem durch trockne Destillation der Knochen gewonnenen noch unreinen kohlensauren Ammoniak mittelst Gyps oder Eisenvitriol dargestellt. Über wasserfreies, schwefelsaures Ammoniak vergl. H. Rose, Pharmac. Centralbl. Jahrg. 39. Nr. 35.

Schwefelwasserstoffsaures Ammonium (Ammonium hydrothionicum).

Synonyme. Liq. ammonii hydrothionici, Liq. ammonii sulphurati, Schwefelwasserstoffammoniak, nach Berzelius einfaches Schwefelammonium.

Bereitung. Im trocknen Zustande wird es erhalten, wenn man gleiche Vol. Ammoniak - und Schwefelwasserstoffgas in eine Glocke treten läst, im flüssigen Zustande aber, dass man in Atzammoniakslüssigkeit so lange Schwefelwasserstoffgas hineinleitet, bis der Ammoniakgeruch verschwindet und der des Schwefelwasserstoffgases vorwaltet, oder so lange hineinleitet, bis eine Lösung von schwefelsaurer Magnesia (Bittersalz) nicht mehr dadurch zerlegt wird. Hierauf muß es in hermetisch verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden, da durch den hinzutretenden atmosphärischen Sauerstoff ein Theil Schwefelwasserstoff zersetzt wird, wodurch sich ein Theil Schwefel ausscheidet, indess von dem übrigbleibenden Schwefelwasserstoffammoniak wieder aufgelöst wird, wodurch die vorher farblose Flüssigkeit gelb erscheint, eine Eigenschaft, die die Anwendung desselben, die Metalle aus ihren Auflösungen als Schwefelmetalle zu fällen, nicht beeinträchtigt. Bei dem Contact von 1 M.G. Ammoniak mit 2 M.G. Schwefelwasserstoff wird NH4 S + SH gebildet. Zweck. mäßig ist es, wenn es nur in geringen Quantitäten dargestellt und in mehreren kleinen Gläsern aufbewahrt wird.

Eigenschaften. Der Liquor ammonii hydrothionici stellt anfänglich eine wasserhelle, stark nach Schwefelwasserstoffgas riechende Flüssigkeit dar, die später durch den Zutritt des atmosphärischen Sauerstoffs gelb gefärbt wird; es besteht aus gleichen M.G. Schwefelammonium und Schwefelwasserstoffgas; seine chemische Formel ist daher NH⁴ S + SH.

Prüfung. Es muß die hier angegebenen Eigenschaften besitzen, auf Zusatz von Säuren unter Aufbrausen Schwefelwasserstoffgas entwickeln, ohne dabei milchig zu werden, eine Erscheinung, die schon eine begonnene Zersetzung desselben ankündigen würde. Öfters hat dieses Präparat einen sehr starken Bodensatz von ausgeschiedenem Schwefel, und die darüber befindliche Flüssigkeit sieht farblos aus; in diesem Falle ist es gänzlich zu verwerfen.

Anwendung. Als Arzneimittel wird es nicht angewendet, wohl aber als ein Reagens zur Fällung der Metalle aus ihren Auflösungen, namentlich solcher, die aus sauern Auflösungen durch Schwefelwasserstoffwasser nicht gefällt werden; das Schwefelwasserstoffammoniak wirkt daher nicht allein vermöge seines Schwefelwasserstoffs, sondern auch wegen seines Ammoniakgehaltes. Einige Metalloxyde verhalten sich zu dem Schwefelwasserstoffammoniak indifferent, d. h. sie werden nicht gefällt, dahin gehören die Oxyde der Alkalimetalle und der alkalischen Erden, als: Kali, Natron, Lithionoxyd, Baryt, Strontianerde, Kalkerde, Bittererde, Andere werden vom Schwefelwasserstoffammoniak als Oxyde gefällt, dahin gehören folgende: Thonerde (Alaunerde), Beryllerde, Thorerde, Yttererde, Ceroxydul, Zirkonerde, Titansäure, Chromoxyd, Tantalsäure. Andere werden aus ihrer Auflösung als Schwefelmetalle gefällt, und auf Zusatz eines Überschusses von Schwefelwasserstoffammoniak nicht wieder aufgelöst, dahin gehören folgende: Manganoxyd, Eisenoxyd, Zinkoxyd, Kobaltoxyd, Nickeloxyd, Uranoxyd, Kadmiumoxyd, Bleioxyd, Wismuthoxyd, Kupferoxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxyd, Palladiumoxyd, Rhodiumoxyd, Osmiumoxyd. Noch andere werden durch Schwefelwasserstoffammoniak gefällt, aber durch einen Überschufs wieder aufgelöst, dahin gehören folgende: arsenige Säure, Arseniksäure, selenige Säure,

Antimonoxyd, Zinnoxyd, Goldoxyd, Platinoxyd, Iridiumoxyd, Molybdänoxyd, Wolframoxyd, Vanadinoxyd, Telluroxyd.

Anmerkung. Sämmtliche durch Schwefelwasserstoffammoniak erzeugte Niederschläge unterscheiden sich von denen durch Schwefelwasserstoff entstandenen durch einen größern Gehalt von Schwefel, und deshalb erscheinen sie auch meistens heller von Farbe.

Beguin's flüchtiger Schwefelgeist (Spiritus Sulphuris volatilis Beguini).

Synonyme. Hydrothionigsaures Ammoniak (Ammoniacum hydrothionosum), Boyle's rauchende Flüssigkeit (Liquor fumans Boyli).

Geschichtliches. Diese Verbindung wurde im 17. Jahrhundert zuerst von Beguin und Boyle dargestellt.

Bildung und Bereitung. Die Verbindung bildet sich, wenn wasserleeres Schwefelammonium mit noch mehr Schwefel in Verbindung kommt, und überhaupt bei der Destillation der Schwefelungsstufen des Kaliums mit Salmiak. Gewöhnlich wird es bereitet, indem man Schwefelwasserstoffammoniak so lange mit Schwefel schüttelt, als sich noch solcher aufzulösen vermag, und nach der ältern Begnin'schen Vorschrift erhält man denselben durch Destillation eines innigen Gemenges von 2 Theilen Salmiak, 3 Theilen Kalk und 1 Theil Schwefel; oder indem man dieses Gemenge in eine Retorte giebt, an dieselbe eine Vorlage fügt, in welcher sich 3 Theile destillirtes Wasser befinden. Der Inhalt der Retorte wird dann so lange erhitzt, bis nichts mehr übergeht. Bei dem Erhitzen dieser Mischung bildet sich Anfangs reines Ammoniak, dann hydrothionsaures Ammoniak in Krystallen, welche sich in der darauf folgenden übergehenden Flüssigkeit auflösen und mit dieser die rauchende Flüssigkeit darstellen. Als Rückstand erhält man hierbei Gyps, Chlorund Schwefelcalcium.

Eigenschaften. Dieser Liquor stellt eine gelbe Flüssigkeit von öliger Consistenz dar, besitzt einen durch-

dringenden, widerlichen, der Hydrothionsäure ähnlichen Geruch, welche an der Luft raucht, eine Erscheinung, die der raschen Oxydation zuzuschreiben ist, wodurch das hydrothionsaure Ammoniak in unterschwefeligsaures Ammoniak verwandelt wird. Diese Verbindung vermag noch mehr Schwefel aufzulösen und bildet mit jenem noch höhere Schwefelungsstufen.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit desselben hängt von oben erwähnten Eigenschaften ab. Besonders müssen Säuren denselben unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas und Fällung eines reichlichen weißen Nie-

derschlages von Schwefel zersetzen.

Anwendung. Wird als Arzneimittel angewandt, ebenso kann man dieses Präparat auch anwenden zur Fällung der Metalle als Schwefelmetalle.

4) Chlor.

Chemisches Zeichen Cl = 35,4.

Synonyme. Oxydirte Salzsäure, Chlorine, Hologen, dephlogistisirte Salzsäure (d. h. ihres Brennstoffs beraubte Salzsäure), Bleichsäure, oxygenirte Salzsäure (Acidum muriaticum oxygenatum).

Geschichtliches. Das Chlor wurde 1774 von Scheele entdeckt und von ihm dephlogistirte Salzsäure

genannt.

Vorkommen und Bildung. Das Chlor kommt in der Natur nie frei, sondern stets gebunden vor, und zwar 1) mit Metallen als Chlormetalle, z. B. mit Natrium als Koch-, Stein-, Meer- oder Seesalz, mit Quecksilber, Blei, Silber, Calcium, Kalium, Magnesium u. s. w.; 2) mit Wasserstoff als Salzsäure in dem Magensafte. Nach Sprengel sollen auch Seepflanzen Chlor entwickeln, ferner soll nach Hugo Reinsch (vergl. dessen Schrift über die wahrscheinliche Zusammensetzung der chemischen Grundstoffe, Hof und Wunsiedel 1839.) durch die Einwirkung galvanischer und electrischer Kräfte auf Wasser, Chlor künstlich gebildet werden.

Bereitung. Es wird dargestellt, indem man in

eine ziemlich geräumige, mit einer Gasleitungsröhre versehene Retorte oder einem Kolben ein Gemenge von 51 Unzen Braunsteinpulver, 8 Unzen trocknem Kochsalz giebt, und dieses Gemenge mit einer erkalteten Mischung von 161 Unzen Schwefelsäure und 8 Unzen Wasser übergiefst, den Inhalt der Retorte Anfangs vorsichtig, später stärker erhitzt, und das so freiwerdende Chlorgas, da es von kaltem Wasser absorbirt wird, so muss es entweder in, mit heißem Wasser oder concentrirter Kochsalzlösung gefüllten, Gläsern oder Glocken aufgefangen werden. Übrigens ist bei der Entwickelung dieses Gases die größte Vorsicht nöthig, da das Chlorgas eingeathmet höchst nachtheilig werden kann; es müssen daher, noch ehe selbst zu diesem Processe geschritten wird, mehrere mit heißem oder warmem Wasser gefüllte Gläser vorräthig seyn, damit kein Aufschub bei dem Wechseln der Gläser stattfindet; auch versehe man sich zugleich mit etwas Ätzammoniak, damit man sogleich, wenn die Geruchsorgane zu sehr von dem auftretenden Chlorgas afficirt werden, etwas auf die Hand gießen kann, um so die Geruchsorgane vor der schädlichen Wirkung des Chlorgases zu schützen. Auch wirkt es nachtheilig auf die Augen; um daher allen diesen nachtheiligen Folgen des Chlorgases möglichst vorzubeugen, würde man am besten das ganze Gesicht mit einer Glasmaske versehen und die am Munde befindliche offene Stelle durch einen mit Ätzammoniak befeuchteten Schwamm verschließen. Soll es nur in kleinen Quantitäten dargestellt werden, so kann es auch schon durch blofses Erhitzen von 1 Theil gepulvertem Braunstein mit 6 Theilen Salzsäure von 1,16 spec. Gew. bereitet werden. Übrigens müssen auch hier die oben angegebenen Regeln beobachtet werden.

Bei dem Sauerstoffe wurde schon gesagt, dass wenn Manganhyperoxyd mit Schweselsäure erhitzt wird das Manganhyperoxyd = MnO² in Manganoxydul (MnO) und Sauerstoff (O) zerlegt wird. Ersteres verbindet sich mit der Schweselsäure zu schweselsaurem Manganoxydul, welches als solches zurückbleibt, während der Sauerstoff gassörmig

auftritt; ist aber zugleich auch Kochsalz, eine Verbindung von Natrium und Chlor, vorhanden, so verbindet sich der so von dem Manganhyperoxyde freiwerdende Sauerstoff im Augenblicke seiner Entwickelung mit dem einen Bestandtheile des Kochsalzes, dem Natrium, bildet Natriumoxyd (Natron), welches sich mit einem andern Antheile Schwefelsäure zu schwefelsaurem Natron verbindet, welches nebst dem schwefelsauren Manganoxydule in dem Entwickelungsgetäße zurückbleibt, während der andere Bestandtheil des Kochsalzes, das Chlor, frei wird und gasförmig auftritt. Wendet man aber bei der Bereitung nur Manganhyperoxyd und Salzsäure an, so werden, wenn man auf 1 M.G. MnO2 2 M.G. Salzsäure (HCl) anwendet, indem die 2 Sauerstoffantheile des Braunsteins an 2 M.G. Wasserstoff treten, 2 M.G. Wasser gebildet, die 2 Antheile Chlor der Salzsäure werden frei, in dem Augenblicke aber ihres Freiwerdens tritt 1 M.G. desselben an das Mangan, bildet Chlormangan, welches in dem Entwickelungsfäße zurückbleibt, während das 2te M.G. Chlor frei wird und so gasförmig aufgefangen werden kann.

Eigenschaften. Läst man es in weißen Gläsern oder Glocken auftreten, so kann man seine dem Chlorgas eigenthümliche gelblichgrüne Farbe erkennen; daher hat es auch von dem griechischen χλωρος (gelblichgrün) seinen Namen Chlor erhalten. Es besitzt einen eigenthümlichen, die Respirationsorgane höchst afficirenden Geruch, und indem es eingeathmet wird, bewirkt es einen Reiz auf die Schleimhäute; selbst wenn es nur in geringer Menge eingeathmet wird, bewirkt es heftigen Husten und Schnupfen, wird es in größern Quantitäten eingeathmet, so bewirkt es Bluthusten, Beklemmungen, Ohnmachten. Ebenso soll es nach Christis on und Turner (Edinb. medic. and surgic. Journ. Bd. 28. p. 461., und Christison's toxicologisches Werk S. 819.) nachtheilig auf den Vegetationsprocess wirken. Als das beste und schnellwirkendste Gegenmittel müssen wir das von Hünefeld *) und

^{*)} Horn's Archiv 1829. Septbr. u. Octbr.

Pleischl*) empfohlene Schwefelwasserstoffgas deswegen oben anstellen, weil es ungemein rasch auf das Chlor wirkt: auch neuere Versuche von Tott **) und Franz Simon ***) haben die Anwendung des Schwefelwasserstoffgases ebenfalls sehr wirksam gefunden. "Ohne Erfolg dagegen," sagt Simon, "wurde das von Hermbstädt empfohlene Ammoniak angewendet." Sein spec. Gew. beträgt 2,47, kann, wie Faraday gezeigt hat, bei einem mächtigen Druck zu einer tropfbaren Flüssigkeit von 1.33 spec. Gew. verdichtet werden +). Es wirkt überaus energisch auf alle organische Körper, sowohl thierischen als vegetabilischen Ursprungs ein, indem es jenen den Wasserstoff entzieht, zerstört sie denselben. Deshalb gebraucht man es auch zum Bleichen und betrachtet es als das kräftigste Desinfectionsmittel zur Zerstörung der Miasmen und fauler Effluvien, zu welchem Zwecke es zuerst von Guyton-Morveau empfohlen und angewandt wurde. Um daher das Chlor als Luftreinigungsmittel in Krankensälen anzuwenden, wird die oben angegebene Mischung von Braunstein, Kochsalz und verdünnter Schwefelsäure auf eine Schale gebracht, die auf ein Kohlenbecken gestellt wird, welches man in das Zimmer oder den Raum bringt, wo eine Desinfection (Luftreinigung) beabsichtigt wird. Bei Brustkranken muß es indeß mit Vorsicht angewandt werden, obwohl man sogar das Einathmen desselben, mit atmosphärischer Luft vermischt, in neuerer Zeit nicht ohne günstigen Erfolg bei Schwindsüchtigen angewandt hat. -Es ist weder brennbar, noch kann es das Verbrennen brennbarer Körper unterhalten, besitzt eine ungemeine Verwandtschaft zu den Metallen und übertrifft in dieser Hinsicht in der Regel die Verwandtschaft des Sauerstoffs zu den Metallen. Schon bei gewöhnlicher Temperatur verbinden sich die meisten derselben mit dem Chlor unter

^{*)} Kästner's Archiv. Bd. 4. S. 422.

[&]quot;') Allgemeine medicinische Zeitung 1834. Nr. 90.

[&]quot;") Simon's und Sobernheim's Toxicologie. S. 424.

^{†)} Vergl. Mohr's Verfahren (Annal. d. Pharmac. Mai 1837.), tropfbarflüssiges Chlor zu bereiten.

Feuererscheinung; diefs läfst sich durch einen schönen Versuch beweisen, dass man feinzertheiltes Antimonmetall in ein mit Chlorgas gefülltes Glas nach und nach einträgt. Durch diese seine Verbindungen mit den Metallen erhält man Verbindungen, die Chlormetalle genannt werden. Einige Metalle, wie das Eisen, Quecksilber u. s. w. verbinden sich in mehrfachen Verhältnissen mit dem Chlor. Man nennt nun diejenigen Verbindungen, welche die geringste Menge Chlor enthalten, wie z. B. 1 M.G. Quecksilber und 1 M.G. Chlor (Calomel), Chlorure, diejenigen aber, welche das Chlor in größerer Menge wie der Sublimat (eine Verbindung von gleichen M.G. Quecksilber und Chlor) enthalten, Chloride. Es entsprechen demnach die Chlorüre hinsichtlich ihres Chlorgehaltes den Oxydulen, und die Chloride den Oxyden, d. h. es würde, wenn z. B. ein Oxydul oder ein Oxyd in ein Chlorür oder Chlorid umgewandelt werden sollte, sowohl das Oxydul als auch das Oxyd eine dem Sauerstoff entsprechende Menge Chlor aufnehmen, z. B. das Eisenoxydul besteht aus gleichen M.G. Eisen und Sauerstoff, soll dieses in Chlorür umgewandelt werden, so wird es 1 M.G. Chlor aufnehmen müssen. Sämmtliche Verbindungen des Chlors mit den Metallen haben eine salzähnliche Beschaffenheit, man nennt daher das Chlor, wie auch das Brom, Jod und Fluor, da sie sich direct mit den Metallen zu salzartigen Verbindungen vereinigen können, Salzbildner, Halogenia (von τὸ ἄλς, das Salz, und γεννάω, ich erzeuge), und die Producte derselben, d. h. die Verbindungen derselben (als Chlor, Brom, Jod und Fluor) mit den Metallen, Haloidsalze. Läfst man das in Glocken oder Gläsern über heißem Wasser aufgefangene Chlorgas längere Zeit auf der Brücke der pneumatischen Wanne stehen, so wird das Gasvolumen nach und nach verschwinden und an die Stelle wird Wasser treten, das Chlorgas wird demnach von dem Wasser verschluckt, absorbirt, und zwar nimmt das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur 2 Vol. auf und bildet mit diesem das officinelle

Chlorwasser (Aqua chlorata).

Synonyme. Bleichwasser, wäßrige oxydirte Salzsäure, Aqua oxymuriatica.

Bereitung. Zum pharmaceutischen Gebrauch erhält man es, wenn man das Chlorgas in mit Wasser gefüllten Gläsern auffängt, so dass ungefähr das Gas 2 des Raumes des Glases beträgt, worauf dann die Öffnung des Glases mit dem Finger fest verschlossen und gut umgeschüttelt wird; hierauf wird das so erhaltene mit Chlor gesättigte Wasser entweder in gelben Gläsern oder in vor dem Zutritt des Lichtes geschützten Räumen aufbewahrt. Das Chlorwasser besitzt den Geruch, Geschmack und die Farbe des Chlorgases, sowie auch die übrigen erwähnten Eigenschaften. Wird es einigen Graden unter 0 ausgesetzt, so scheiden sich gelbe krystallinische Blättchen (Chlorhydrat) aus; wird es erwärmt, so entweicht das Chlor. Dem Sonnenlicht ausgesetzt, wird das Chlorwasser unter Entwickelung von Sauerstoffgas in verdünnte Salzsäure umgewandelt. Bei der ärztlichen Anwendung desselben müssen alle weiteren Zusätze, als Infusionen, Extracte, Syrupe u. s. w. vermieden werden, da dieselben, sowie überhaupt alle thierischen und vegetabilischen Substanzen von demselben zerstört werden. Das Chlor entzieht nämlich jenen den Wasserstoff, es entsteht Salzsäure, wodurch die Flüssigkeiten sauer reagiren.

Prüfung. Es muß die oben erwähnten Eigenschaften besitzen, einen starken Geruch nach Chlor zeigen und eine Indigolösung, welche durch Behandlung des Indigos mit concentrirter Schwefelsäure erhalten wird, schnell entfärben.

Anwendung. Man bedient sich sowohl des Chlorgases als auch des Chlorwassers äußerlich und innerlich, besonders als Luftreinigungsmittel, zur Reinigung der Krankenwäsche, Verbandstücke, sowie auch überhaupt als Präservativ gegen Ansteckungsstoffe, theils solcher, welche durch die Luft verbreitet werden (Miasmen), theils solcher, welche durch unmittelbare Berührung anstecken (Contagien). Von v. Humboldt und Einhof wurde das Chlorwasser als keimungsbeförderndes Mittel alter Saamen vorgeschlagen.

Verbindungen des Chlors mit dem Wasserstoff.

Salzsäure (Acidum muriaticum).

Chemische Formel HCl = 36,4.

Synonyme. Chlorwasserstoffsäure (Acidum hydrochloricum), Hydrochlorsäure, und da sie aus dem Kochsalz dargestellt wird, wird sie auch Kochsalzsäure genannt.

Geschichtliches. Basilius Valentinus lehrte sie im 15. Jahrhundert durch Destillation des Kochsalzes mit Eisenvitriol darstellen; dieses Verfahren wurde von Glauber 1652 dadurch verbessert, daße er zur Zersetzung des Kochsalzes Schwefelsäure vorschlug. Im gasförmigen Zustande wurde sie 1774 zuerst von Priestley dargestellt. Im Jahre 1810 zeigte Davy, daße es eine Wasserstoffsäure sei und daß sie aus gleichen Vol. Chlor- und Wasserstoffgas bestehe.

Vorkommen und Bildung. Frei kommt sie in der Nähe der Vulkane, sowie auch in dem Magensafte vor, und es scheint die Salzsäure ein wesentliches Agens des Verdauungsprocesses zu seyn. Sie bildet sich, wenn gleiche Raumtheile Chlor- und Wasserstoffgas bei dem Lichte einer Kerze in eine Glocke geleitet und dem Sonnenlichte ausgesetzt werden. Die Verbindung beider Gasarten erfolgt stets unter Explosion. Endlich bildet sie sich, wenn Chlorwasser dem Sonnenlichte ausgesetzt wird, so wie auch überhaupt bei der Einwirkung des Chlors auf thierische und vegetabilische Körper.

Darstellung. Als Gas erhält man dieselbe, wenn Kochsalz mit Schwefelsäure in der Wärme behandelt wird, und das so auftretende Gas, da es vom Wasser schnell absorbirt wird, über Quecksilber auffängt. — Wird das Kochsalz (eine Verbindung von Natrium und Chlor) mit Schwefelsäurehydrat (Schwefelsäure und Wasser) behan-

delt, so wird das Wasser zersetzt, der Sauerstoff tritt an das Natrium, bildet Natriumoxyd, welches sich mit der Schwefelsäure zu schwefelsaurem Natron (Glaubersalz) verbindet, welches in dem Entwickelungsgefäße zurückbleibt und als solches benutzt werden kann, namentlich dann, wenn man auf 1 MG. Kochsalz 1 MG. Schwefelsäurehydrat angewandt hatte, während der andere Bestandtheil des Wassers, der Wasserstoff, sich mit dem Chlor des Kochsalzes verbindet, mit diesem Salzsäuregas bildet, welches gasförmig auftritt, und in diesem Zustande ein farbloses Gas von 1,256 spec. Gew. darstellt, einen eigenthümlich stechenden, erstickenden Geruch besitzt, weder brennbar ist, noch den Verbrennungs - und Athmungsprocess zu unterhalten vermag. Es röthet Lakmuspapier und kann nach Faraday bei 10° C. durch einen Druck von 40 Atmosphären zu einer tropfbaren Flüssigkeit verdichtet werden. Zu dem Wasser zeigt es große Verwandtschaft, weshalb das farblose, salzsaure Gas an der Luft augenblicklich weiße Nebel bildet und von dem Wasser in großer Menge absorbirt wird, und zwar nimmt letzteres bei 200 461 Vol. Salzsäuregas auf und bildet mit jenen die

tropfbarflüssige Salzsäure,

welche in concentrirtem Zustande Acidum muriaticum fumans, und im verdünnten Acidum muriaticum dilutum oder Spiritus salis communis ge-Zum pharmaceutischen Gebrauch bereitet nannt wird. man sie, indem in einem geräumigen Kolben 10 Theile Kochsalz mit 12 Theilen concentrirter Schwefelsäure, welche vorher mit 4 Theilen Wasser verdünnt worden war und erkaltet ist, übergossen werden, die Öffnung des Kolbens mit einem Specksteinstöpsel verschließt, in welchem sich 2 Öffnungen befinden, in deren eine Welter'sche Sicherheitsröhre, in die andere dagegen eine solche a h Glasröhre befestigt wird, dass der eine Schenkel a in die Öffnung des Kolbens, der andere Schenkel b in die erste Öffnung einer kleinen Woulf'schen Flasche reicht, in welcher sich ungefähr 4 bis 6 Unzen Wasser befinden, der Schenkel darf jedoch nur 1 Zoll über das Wasser zu stehen kommen. In die zweite Offnung dieser Woulf'schen Flasche befestigt man wieder eine solche Glasröhre, doch so, dass der Schenkel etwa 1 bis 2 Zoll über das Wasser zu stehen kommt, den andern Schenkel dagegen lässt man durch die Öffnung einer Flasche gehen, in welcher sich ungefähr 9 bis 10 Pfund destillirtes Wasser befinden, so dass der Schenkel 3 Zoll tief in das Wasser reicht. Der Kolben wird in ein Sandbad gestellt, die Gasleitungsröhre und der Specksteinstöpsel müssen mit einem fetten Kitt, aus Thon und Leinölfirnifs, verstrichen werden, die übrigen Öffnungen der Woulf'schen Flasche können mit guten Korkstöpseln verschlossen werden. Ist der Apparat auf diese Art vorgerichtet, so wird der Inhalt des Kolbens mit Kohlenfeuer anfänglich gelinde, später stärker erhitzt. Das freiwerdende salzsaure Gas wird von dem Wasser aufgenommen, verdichtet. - Das zur Verdichtung des Salzsäuregases bestimmte Gefäß muß stets kühl dadurch erhalten werden, dass es entweder in ein anderes mit kaltem Wasser gefülltes Gefäß gestellt wird, oder man läfst einen Strahl kaltes Wasser auf das zur Verdichtung des Salzsäuregases bestimmte Gefäß laufen. Bemerkt man nach einiger Zeit, dass die Gasblasen von Salzsäuregas aus dem zur Verdichtung desselben bestimmten Wasser unverändert in die Höhe steigen, so kann man das Wasser als mit Salzsäuregas gesättigt betrachten, und dann kann das Gefäs weggenommen und durch ein anderes ersetzt werden, in welchem sich etwa noch 1 Pfund destillirtes Wasser befindet, wodurch endlich noch die letzten Antheile von Salzsäuregas verdichtet werden. Die in der ersten Woulf'schen Vorlage befindliche Salzsäure ist in der Regel nicht rein, sondern gefärbt, und ist daher für pharmaceutische Zwecke nicht anwendbar. wohl aber zu anderweitigen technischen Zwecken in der Färberei u. s. w. Die Salzsäure in der zweiten Flasche dagegen ist als chemisch rein anzusehen, und kann mit Wasser vermischt zu einer Salzsäure von beliebigem spec. Gew. verdünnt werden. Als Rückstand erhält man saures schwefelsaures Natron, welches zur Bereitung anderer Säuren, z. B. der Essigsäure aus dem essigsauren Natron, Kali oder Bleioxyd u. a. Säuren vortheilhaft angewandt werden kann. — Auch die käufliche Salzsäure, welche in der Regel mit schwefelichter Säure verunreinigt ist, kann zur Darstellung einer reinen Säure angewandt werden, wenn sie einer nochmaligen Destillation unterworfen wird, wobei die schwefelichte Säure durch einen Zusatz von Braunstein in Schwefelsäure verwandelt werden muß; und damit die so gebildete Schwefelsäure gebunden werde, wird zugleich bei der Rectification in die Retorte etwas Kochsalz zugesetzt. Auf 1 Pfund käuflicher Salzsäure können ungefähr 3vj Braunstein und 3β Kochsalz angewandt werden.

Eigenschaften. Im concentrirtesten Zustande besitzt die Salzsäure bei + 15° ein spec. Gew. von 1,18, stösst an der Luft weisse Nebel aus, indem sie das stets in der atmosphärischen Luft befindliche Wassergas condensirt. Bei dem angegebenen spec. Gew. enthält sie nahe an 36,36 Proc. Säure. Wird sie in diesem Zustande erhitzt, so entlässt sie 1 Theil ihres salzsauren Gases, und zwar wird dieses so lange entweichen, bis sie ein spec. Gew. von 1,09 angenommen hat; in diesen Fällen enthält sie nur noch 18 Proc. Salzsäuregas und kocht bei 110°. das bei dieser Temperatur übergehende Destillat für sich gesammelt, so erhält man eine völlig geruchlose Salzsäure. Nach der preußischen Pharmacopöe muß die Salzsäure ein spec. Gew. von 1,110-1,120 besitzen. Von den leicht oxydirbaren Metallen, als Eisen, Zink u. s. w., wird sie, indem sich das Chlor derselben mit jenen Metallen verbindet, Chlormetalle bildet, unter Entwickelung von Wasserstoffgas zersetzt. Wird das freiwerdende Wasserstoffgas dem Raume nach bestimmt, so lässt sich, da die Salzsäure aus gleichen Vol. H und Cl Gas besteht, die Salzsäure quantitativ bestimmen. Die meisten Metalloxyde erzeugen mit der Salzsäure unter Bildung von Chlormetallen Wasser. In den Lösungen der Quecksilberoxydulsalze, Bleisalzen und Silbersalzen erzeugt sie weiße voluminöse

Niederschläge (Chlormetalle), und zwar bildet sich Quecksilberchlorür, Chlorblei und Chlorsilber, auch Hornmetalle genannt, weil sie im geschmolzenen Zustande eine hornähnliche Masse darstellen; deshalb gebraucht man namentlich die wäßrige Lösung von salpetersaurem Silberoxyd als das empfindlichste Reagens zur Auffindung der Salzsäure und aller löslichen Chlormetalle, z. B. des Kochsalzes, Chlorkalium u.s. w. Wird der in diesem Falle entstehende weiße, käsige Niederschlag von der Flüssigkeit abfiltrirt, mit destillirtem Wasser ausgesüßt, getrocknet und gewogen, so lässt sich durch proportionale Berechnung die Quantität der Salzsäure und die der löslichen Chlormetalle bestimmen. Von den Hyperoxyden wird die Salzsäure unter Entwickelung von Chlorgas zersetzt. organische Substanzen, besonders vegetabilischen Ursprungs, wirkt sie, indem sie ihnen das Wasser entzieht, zerstörend.

Werden 2 Theile starke rauchende Salzsäure mit 1 Theil Salpetersäure vermischt, so erhält man eine Flüssigkeit, die das Gold, Platina u. s. w. zu lösen vermag; da man das Gold früher als den König der Metalle betrachtete, so wurde auch nach diesem die Säuremischung K önigswasser (Aqua regia), oder richtiger Acidum nitrico - muriaticum (Salpetersalzsäure) genannt. der Vermischung nehmen die vorher farblosen Säuren eine gelbe Farbe an, und waren die Säuren concentrirt, so zeigt sich nach der Vermischung ein Geruch von Chlor und salpetriger Säure, Körper, von welchen die gelbe Färbung derselben bedingt wird. - Diese Mischung wird ausschliefslich nur zur Auflösung des Goldes und Platina's, sowie auch in der analytischen Chemie zur Oxydation und Auflösung der Schwefelmetalle angewandt. Die Auflösung des Goldes, sowie des Platina's beruht lediglich darauf, dass die Salpetersäure in Verbindung mit Salzsäure größtentheils ihres Sauerstoffs beraubt wird, salpetrige Säure sich bildet, welche beim Erwärmen als rothe Dämpfe entweicht, während der übrige Sauerstoff sich mit dem Wasserstoffe der Salzsäure verbindet, und das

Chlor in Freiheit setzt, welches auflösend auf die genannten Metalle wirkt.

Aus folgender von Edmund Davy entworfenen Tabelle läst sich durch Erörterung des spec. Gew. der Procentgehalt einer Salzsäure bestimmen:

Spec. Gew.			Chlorwasserstoff-				Sp	Spec. Gew.						
				säure in Procent.							säure in Procent.			
	1,21					42,43		1,10					20,20	
	1,20					40,80		1,09					18,18	
	1,19					38,28		1,08					16,16	
	1,18					36,36		1,07					14,14	
	1,17					34,34		1,06					12,12	
	1,16					32,32		1,05					10,10	
	1,15					30,30		1,04					8,08	
	1,14					28,28		1,03					6,00	
	1,13					26,26		1,02					4,04	
	1,12					24,24		1,01					2,02	
	1,11					22,22.		11111					line suito	
	**							-	-					

Verunreinigung und Prüfung der Salzsäure. Sie muss das angegebene spec. Gew. besitzen, muss wasserhell, nicht gelb gefärbt seyn, in welchem Falle sie freies Chlor enthielt, welches durch Auflösen eines hineingebrachten Goldblättchens zu erkennen ist. Rührte die gelbe Färbung vom Eisen her, so besitzt sie einen eigenthümlichen safranartigen Geruch, welches durch Blutlaugensalz durch die Bildung eines blauen Niederschlages erkannt werden kann. Rührte die gelbe Färbung vom Jod oder Brom her, so erfolgt auf Zusatz von etwas Amylonkleister, im ersten Falle eine blaue, im letztern Falle eine orangegelbe Färbung. Sie muß sich vollkommen verflüchtigen lassen. Auf Zusatz von Chlorbaryum, nachdem die Säure zuvor mit Wasser verdünnt wurde, darf kein weißer Niederschlag erfolgen, sonst würde sie Schwefelsäure, oder wenn bei dem Verflüchtigen ein Rückstand hinterblieb, so könnte sie auch schwefelsaure Salze enthalten. Einen Gehalt von Arsenik erkennt man durch den gelben Niederschlag, welcher beim Hindurchleiten von Schwefelwasserstoffgas, oder auf einen Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser entsteht. Wird sie mit Ätzammoniak neutralisirt, so scheiden sich, wenn sie Eisen enthält, braunrothe Flocken ab, und enthielt sie Kupfer, so wird auf einen Zusatz eines Überschusses von Ätzammoniak die Flüssigkeit, je nach dem Gehalt des Kupfers, blau gefärbt erscheinen. Endlich die schwefelichte Säure erkennt man schon an ih-

rem eigenthümlichen stechenden Geruche.

Anwendung der Salzsäure. Dieselbe wird sowohl äußerlich als innerlich in der Medicin angewendet, wobei, wie überhaupt bei allen Säuren, basische Zusätze vermieden werden müssen, sowie auch solche Substanzen, mit denen das Chlor unlösliche Verbindungen eingeht. Außerdem findet sie in den Künsten und Gewerben, sowie auch in der analytischen Chemie die mannichfaltigste Anwendung.

Schon bei den Eigenschaften wurde gesagt, das sie von den oxydirten Metallen unter Bildung von Wasser und Chlormetallen zerlegt wird. Sämmtliche Chlormetalle sind

in Wasser, zum Theil auch in Alkohol auflöslich.

Zu dem Sauerstoff zeigt das Chlor nur geringe Verwandtschaftskräfte. Man kennt bis jetzt genau 4 Oxydationsstufen des Chlors: die Überchlorsäure, Chlorsäure, chlorige Säure und unterchlorige Säure. Das von H. Davy 1811 dargestellte Chloroxydul, auch Euchlorine genannt, ist nach Versuchen von Soubeiran (vergl. Annal. der Pharmac. Bd. 1. S. 258.) nur als ein Gemenge von Chlor und chloriger Säure anzusehen.

Chlorsäure (Acidum chloricum).

Chemische Formel ClO⁵ = 75,4 (im wasserleeren Zustande).

Synonyme. Acidum muriaticum hyperoxygenatum

(hyperoxydirte Salzsäure).

Geschichtliches. 1786 entdeckte Berthollet die Salze dieser Säure, 1814 wurde die Säure zuerst als

Hydrat von Gay-Lussac dargestellt.

Bildung und Bereitung. Sie entsteht, wenn man auf reine oder kohlensaure Alkalien Chlor einwirken läfst. Mit Kali, als chlorsaures Kali (Kali muriaticum hyperoxydatum s. Kali chloricum), wird sie erhalten, wenn

man in eine concentrirte Lösung von Kalihydrat oder kohlensaures Kali anhaltend Chlorgas hineinleitet. Denkt man sich z. B. 6 M.G. Kali (KO) und 6 M.G. Chlor (Cl) in Wechselwirkung, so verbindet sich 1 M.G. Chlor mit 5 M.G. O von 5 M.G. KO, es entsteht Chlorsäure, welche sich mit den 6ten unzersetzt gebliebenen M.G. Kali zu chlorsaurem Kali verbindet, welches sich im Laufe der Operation als schwerlösliches Salz in blättrigen Krystallen aus der Flüssigkeit abscheidet, wogegen die 5 rückständigen M.G. entsauerstofften Kali's, also Kaliumantheile mit den 5 übrigen M.G. Chlor verbinden, Chlorkalium bilden, welches als eine leicht lösliche Verbindung in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt und von dem gebildeten chlorsauren Kali abfiltrirt werden kann. Aus diesem chlorsauren Kali erhält man dann die Chlorsäure, wenn eine heiße wäßrige Lösung desselben mit Fluor - Siliciumwasserstoffsäure vermischt wird, wodurch sich in Wasser schwerlösliches Fluorsiliciumkalium bildet, welches sich zu Boden setzt, während in der überstehenden Flüssigkeit die Chlorsäure aufgelöst bleibt und durch langsames Verdampfen an der Lust concentrirt werden kann.

Eigenschaften. Im concentrirten Zustande stellt sie eine gelbliche Flüssigkeit von ölartiger Consistenz dar, besitzt einen sauren zusammenziehenden Geschmack, röthet das Lakmuspapier, ohne es zu bleichen. Wird nach Serullas die bis zur Syrupsconsistenz verdampfte Chlorsäure der Destillation unterworfen, so erhält man die vom Grafen v. Stadion 1815 entdeckte

Überchlorsäure (Acidum perchloricum), Acidum chloricum oxygenatum (oxydirte Chlorsäure),

welche im concentrirten Zustande ein spec. Gew. von 1,65 zeigt, tropfbarflüssig, geruchlos ist, einen reinen angenehm sauren Geschmack besitzt, und das Lakmuspapier, ohne seine Farbe zu zerstören, röthet.

Sowohl die Chlorsäure als auch die Überchlorsäure

bilden mit den salzfähigen Basen Salze.

1) Charakter der chlorsauren Salze. Sie

lösen sich zum Theil in Wasser, werden beim Glühen unter Entwickelung von Sauerstoffgas in Chlormetalle verwandelt. Die schmelzbaren chlorsauren Salze, wie z. B. das chlorsaure Kali, verpuffen, wenn sie mit brennbaren Körpern, z. B. Schwefel, Phosphor u. s. w. gemischt werden, schon durch bloßen Schlag, mit Phosphor schon durch leises Reiben (darauf beruht die Anwendung des chlorsauren Kali's in Verbindung mit Phosphor zur Bereitung der Congrevschen Zündhölzchen), mit Schwefelsäure dagegen verpuffen sie schon durch die bloße Berührung.

2) Charakter der überchlorsauren Salze. Die Verbindungen der Überchlorsäure mit den salzfähigen Basen sind, mit Ausnahme der mit Kali*) und Ammoniak, leicht in Wasser löslich, in der Hitze weniger leicht zersetzbar und verputsen mit verbrennlichen Körpern nur schwach. Wird das chlorsaure Kali im geschmolzenen Zustande vorsichtig mit concentrirter Schwefelsäure bei einer Temperatur von 40° R. erwärmt, so wird das chlorsaure unter Bildung von überchlorsaurem Kali und Entwickelung von

chloriger Säure (acidum chlorosum)

Chloroxyd, zersetzt, eine Verbindung, die 1814 vom Grafen v. Stadion entdeckt, später von Davy, Gay-Lussac und Soubeiran genauer untersucht worden ist. Das Gas muß, da es vom Wasser absorbirt wird, über Quecksilber aufgefangen werden.

Eigenschaften. Das Gas besitzt eine orangengelbe Farbe, ein spec. Gew. von 2,7, und läst sich durch Druck und Kälte zu einer dunkelgelben Flüssigkeit verdichten. Es besitzt einen eigenthümlichen etwas gewürzhaften Geruch und einen unangenehmen widerlichen Geschmack, wird vom Wasser absorbirt, feuchtes Lakmuspapier wird gebleicht, und es zerstört, wie das Chlor, alle organischen Pigmente. Es besteht aus 2 Atomen Chlor und 4 Atomen Sauerstoss; seine chemische Formel ist daher = Cl₂ O₄.

^{*)} Deshalb wendet man auch die Überschlorsäure zur Unterscheidung des Natron vom Kali, sowie auch zur Trennung desselben an.

Unterchlorige Säure (Acidum hyperchlorosum).

Chemische Formel Cl² 0 = 77,8.

Geschichtliches und Bildung. Diese Säure bildet sich, wenn man in verdünnte Lösungen kohlensaurer Alkalien Chlorgas einwirken läst; sie wurde von Berthollet zuerst dargestellt, und von diesem Chemiker, wegen ihrer zerstörenden Einwirkung auf die Pigmente Bleichsalze genannt und für oxydirt salzsaure Salze gehalten. Von Balard (Annal. d. Pharmac. XIV. S. 167.) 1835 wurden ihre Eigenschasten sowie ihre Zusammensetzung einer genauern Prüfung unterworfen und von ihm unterchlorige Säure genannt.

Darstellung. Man erhält sie in Verbindung mit oxydirten Körpern und Chlormetallen gemischt, wenn man z. B. in Kalkmilch oder in eine verdünnte Lösung von kohlensaurem Kali Chlorgas hineinleitet, wodurch sich Chlormetalle und unterchlorigsaure Salze bilden, und zwar nach Liebig's Schema in folgender Weise:

2 At. M.O. ') = 2 M '') + 10
1 At. Chor =
$$\frac{4 \text{ Cl}}{2 \text{ M} + 2 \text{ O} + 4 \text{ Cl}}$$
 | $\frac{5}{5}$ 1 At. Unterchlorigsaures Metalloxyd (Cl+0) + (M+0)

4 Cl + 2 O + 2 M.

Soll sie rein dargestellt werden, so vermischt man ihre wäßrige concentrirte Lösung mit trocknem, salpetersaurem Kalk, einer Verbindung, welche ihr das Wasser entzieht, das freiwerdende Gas wird dann über einer gesättigten Lösung von salpetersaurem Kalk aufgefangen.

Eigenschaften. Es besitzt eine noch dunklere Farbe, als das Chlorgas, explodirt mit Phosphor, Schwefel, Selen, Kohle, Arsenik, Metallen u. a. Körpern, wird von dem Wasser rasch absorbirt, und bildet mit demselben die wäßrige unterschlorige Säure, welche schwach gelblich gefärbt ist, einen eigenthümlichen starken durchdringenden Geruch besitzt, organische Körper bleicht und zerstört. — Mit den Basen bildet sie die unterchlorig-

^{*)} Bedeutet Metalloxyd.

^{**)} Bedeutet Metall.

sauren Salze (Bleichsalze), welche als Verbindungen von Chlormetallen und unterchlorigsauren Salzen anzusehen sind, wohin der Chlorkalk u. s. w. gehört. Sie sind wichtig, da sie als die kräftigsten Desinfectionsmittel anzusehen sind, ferner zur Reinigung faulichter und brandiger Geschwüre, gelb gewordener und cariöser Zähne, um den übelriechenden Athem zu verbessern, und zur Zerstörung von ansteckenden in der Luft verbreiteten Krankheitsstoffen angewandt werden. Die gebräuchlichen sogenannten Präservativ - oder Riechflaschen sind Mischungen von gleichen Theilen Chlorkalk und saurem schwefelsaurem Kali.

5) Jod (Jodum) Jodine.

Chemisches Zeichen J = 126,57.

Geschichtliches. Dasselbe wurde im Jahre 1811 von Courtois, einem Sodafabrikanten in Paris, entdeckt, seine Eigenschaften aber wurden später von Gay-Lussac

und Davy' erforscht und beschrieben.

Vorkommen. Man findet es als Begleiter des Chlors im Meerwasser und in den in Seen wachsenden Fucus- und Ulvenarten, in dem Badeschwamm (Spongia marina). Apotheker Hupfer de l'Orme*) in Hanau fand es in dem röthlich-gelb-braunen Berger Leberthran (Ol. Jecoris Aselli), in Verbindung mit Brom in sphaeroccocus crispus **). Nach Fuchs kommt es in dem Steinsalz in Tyrol vor, in mehreren Salzsoolen, namentlich zu Sülz und Halle, ferner in mehrern Mineralwässern. Vauquelin fand es in einem mexicanischen Erze an Silber gebunden. Von Mentzel wurde es in den schlesischen Zinkerzen entdeckt.

Darstellung. In den pharmaceutischen Laboratorien wird es nicht bereitet, sondern wird in Fabriken dargestellt. Man gewinnt es aus der Kelp- oder Varecasche (welche durch Einäschern der Seegewächse erhalten

^{*)} Hufeland's und Osann's Journal u. s. w., und in den Annal. der Pharmac. Bd. 21. H. 1.

[&]quot;) Pharmac. Centralbl. Nr. 10. 1839, sowie auch Vogét's Notizen Bd. III. Nr. 9. S. 209.

wird), indem sie zunächst von ihren krystallisirbaren Salzen dadurch befreit wird, dass man sie einer mehrmaligen Krystallisation unterwirft, und die nicht krystallisirbare Mutterlauge, in welcher das Jod an Natrium, Calcium oder Magnesium gebunden ist, um das gleichzeitig noch in derselben befindliche Kochsalz und Schwefelnatrium zu zersetzen, ungefähr mit der Hälfte Schwefelsäure vermischt und in einer Abdampfschale gelinde erhitzt, wodurch Salzsäuregas und Schwefelwasserstoffgas gebildet werden, welche als solche entweichen. Hierauf wird die ganze Masse mit Braunstein gemischt und in einer bleiernen Retorte; woran eine geräumige Vorlage befestigt ist, der Destillation unterworfen. Bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf die jodhaltige Mutterlauge werden Jodwasserstoffsäure und schwefelsaure Salze erzeugt: durch den Zusatz des Braunsteins (MnO2) wird die Jodwasserstoffsäure, indem der Wasserstoff derselben sich mit dem 2. M.G. O des Braunsteins zu Wasser verbindet, zersetzt. Jod wird frei und verdichtet sich in der Vorlage, während man als Rückstand schwefelsaures Manganoxydul, schwefelsaures Natron, schwefelsaure Magnesia, schwefelsauren Kalk u. s. w. erhält. Soubeiran vermischt die jodhaltige Mutterlage mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul und schwefelsaurem Kupferoxyd, wodurch ein Niederschlag von Kupferjodür gebildet, welches mit Braunstein und Schwefelsäure zersetzt wird.

Eigenschaften. Bei gewöhnlicher Temperatur erscheint das Jod fest und zwar in schwarzgrauen metallisch glänzenden Blättchen, welche an Farbe dem Coaks*) oder dem Graphit (Bleistiftmasse) sehr ähneln. Aus einer concentrirten Lösung von Hydrojodsäure krystallisirt es in rhombischen Octaedern, ist Nichtleiter der Electricität, weich, zerreiblich und besitzt ein spec. Gew. von 4,948. Es besitzt ferner einen scharfen kratzenden Geschmack

^{*)} Ist der Rückstand, welchen man bei der Gewinnung des zur Beleuchtung angewandten Kohlenwasserstoffgases aus der Steinkohle gewinnt.

und einen eigenthümlichen dem Chlor ähnlichen Geruch. Bei 84° R. schmilzt es und bei einer Temperatur von 104° verflüchtigt es sich in schönen violetten Dämpfen (daher sein Name abgeleitet von to lov, das Veilchen). Es zerstört *), obwohl im schwächern Grade als das Chlor, organische Substanzen, die Haut färbt es braun, es wirkt daher giftig; das beste chemische Gegenmittel ist das Amylon (Stärke) oder Waizenmehl, welches mit einer hinreichenden Menge Wasser zu einem Kleister gekocht, in großen Gaben anzuwenden ist. Es ist in 7000 Theilen Wasser löslich, leichter und schneller löst es sich in Alkohol und Ather. Werden nach der Pharm. Borussic. 48 Gr. Jod in 1 3 Alkohol gelöst, so erhält man die officinelle Tinctura jodi. Vermischt man eine freie jodhaltige Flüssigkeit mit etwas Amylonkleister, so wird die Flüssigkeit blau gefärbt; man benutzt daher auch die Eigenschaft, das Amylon als Entdeckungsmittel zur Auffindung des Jods, sowie auch umgekehrt die Jodlösung zur Auffindung des Amylons. Nach Stromeyer kann auf diese Weise noch 400,000 Jod nachgewiesen werden. Ist aber das Jod an Metalle gebunden, z. B. an Kalium, Natrium, so muss die auf Jod zu prüfende Flüssigkeit mit Chlorwasser vermischt, damit Chlormetalle gebildet werden (statt des Chlorwassers können auch einige Tropfen Salpetersäure angewandt werden), wodurch das Jod frei wird, und dann ebenfalls durch die blaue Färbung des Amylons erkannt werden kann.

Verunreinigungen und Prüfungen. Das Jod ist wegen seines Preises öfters ein Gegenstand der Verfälschung, namentlich setzt man solche Körper hinzu, die an Farbe dem Jod ähneln, dahin gehören folgende: Graphit, Coaks, Schwefelantimon, Hammerschlag. Auch

^{*)} Die zerstörende Wirkung der Salzbildner überhaupt beruht in der Neigung Wasserstoffsäuren zu erzeugen, wodurch besonders bei Gegenwart von Wasser letzteres zersetzt, Sauerstoff frei wird, und dadurch zugleich auch ein Oxydationsprocefs stattfindet.

setzt man, um das Gewicht zu vermehren, Sand hinzu; endlich soll das aus Jodkupfer dargestellte Jod (vergl. Vogét's Notizen III. Bd. Nr. 2. S. 39.) öfters Kupfer, bisweilen aber auch (Aschoff, Anweisung zur Prüfung der Arzneimittel S. 123.) einen bedeutenden Wassergehalt enthalten. Das Jod ist als rein zu betrachten, wenn es sich, in einer kleinen Glasröhre erhitzt, ohne den mindesten Rückstand zu hinterlassen, verflüchtigen läfst, und ebenso in Alkohol ohne Rückstand auflöst.

Anwendung. Das Jod gehört zu den heroischen Arzneimitteln, es erfordert daher bei der Anwendung die größte Vorsicht. Es wird sowohl äußerlich als auch innerlich angewendet, besonders hat man es mit Erfolg angewendet bei Scropheln, Kropf, bei lymphatischen Geschwülsten jeder Art, beim Tripper, selbst acutem, bei chronischer Leukorrhöe, Hodengeschwülsten u. s. w.

Mit dem Sauer - und Wasserstoff geht das Jod wie das Chlor analoge Verbindungen ein.

Verbindung des Jods mit dem Wasserstoffe.

Hydrojodins äure (Acidum Hydrojodinicum).

Chemische Formel JH = 127,56.

Synonyme. Hydrojodsäure (acidum hydrojodicum), Jodwasserstoffsäure.

Darstellung. Als Gas erhält man sie, wenn 1 Theil Phosphor und 16 Theile-Jod mit feuchtem Glaspulver bedeckt, in einem pneumatischen Apparate erhitzt und das entweichende Gas über Quecksilber aufgefangen wird.

Eigenschaften. Es bildet ein farbloses Gas, zeigt ein spec. Gew. von 4,384, besitzt einen dem Chlorgas ähnlichen Geruch, röthet Lakmuspapier, ist weder brenn, noch athembar. — Von dem Wasser wird es, wie das Salzsäuregas, absorbirt, und bildet mit diesem die tropfbarflüssige Hydrojodsäure, welche nach Jost durch Übergießen eines Gemenges von 40 Theilen Jod,

eben soviel feinzertheiltem metallischem Blei mit 24 Theilen Wasser, Erwärmen und Schütteln bis die Flüssigkeit ihren Geruch verloren hat, und so langes Hineinleiten von Schwefelwasserstoff, bis das schwerlösliche Jodblei sich vollkommen zersetzt hat, bereitet wird. Die wäßrige Säure besitzt die Eigenschaften der gasförmigen. In einer Platinauflösung erzeugt sie eine dunkelbraunrothe Färbung, besonders nach einiger Zeit zeigt sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit ein metallisches Häutchen von metallischem Platina, ein Verhalten, welches als Reagens zur Auffindung des Platinas, sowie auch die Platinalösung zur Auffindung der Hydrojodsäure angewandt werden kann.

Mit den Metalloxyden bildet die Hydrojodsäure, unter Bildung von Wasser, Jodmetalle, oder die sogenannten hydrojodinwasserstoffsauren Salze, welche zum Theil in Wasser, größtentheils auch in Alkohol auflöslich sind und giftig wirken. In den wäßrigen Lösungen erzeugen salpetersaures Quecksilberoxydul einen grünlichgelben, salpetersaures Quecksilberoxyd einen scharlachrothen und Bleioxydsalze einen pomeranzenfarbenen Niederschlag. Sämmtliche Salze werden von Chlor, Brom, Schwefel- und Salpetersäure, unter Ausscheidung von Jod, zersetzt, deswegen müssen auch jene bei der Anwendung der hydrojodsauren Salze vermieden werden.

Verbindungen des Jods mit dem Sauerstoffe.

Jodsäure (Acidum jodicum). Chemische Formel JO' = 166,56.

Sie bildet sich auf eine analoge Weise wie die Chlorsäure, wenn man Jod in Ätzkali oder Natronlauge auflöst, wodurch jodsaures Natron oder Kali gebildet wird, welche sich als schwerlösliche Salze ausscheiden, während in der Flüssigkeit Jodkalium oder Jodnatrium aufgelöst bleiben. Aus diesem erhaltenen jodsauren Natron kann nach Sérullas die Jodsäure durch Kieselflussäure, welche sich mit dem Natron verbindet, dargestellt werden.

Eigenschaften. Im reinen Zustande erscheint sie

in farblosen Krystallen, löst sich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol auf, schmeckt scharf, sauer, zusammenziehend, wird an der Luft nicht verändert. In den Lösungen der Morphiumsalze, sowie auch in denen des reinen Morphiums bewirkt sie augenblicklich eine rothbraune Färbung, deshalb wendet man auch die Jodsäure als Reagens des Morphiums an. Organische Substanzen werden, indem sie oxydirend wirken, von der Jodsäure zerstört.

Sie bildet, wie die Chlorsäure, mit den Metalloxyden die jodsauren Salze, welche in der Hitze, wie die chlorsauren Salze, unter Entwickelung von Sauerstoffgas zerlegt werden, und mit brennbaren Substanzen erhitzt oder gerieben, ebenfalls detoniren. Wird das jodsaure Natron mit unterchlorigsaurem Natron erhitzt, so erhält man die Überjodsäure (JO⁷) in Verbindung mit Natron.

Mit dem Stickstoffe bildet das Jod, wie das Chlor, ebenfalls eine fulminirende Verbindung (Jodsticktoff), welche entsteht, indem man Jod mit Liquor ammonii caustici digerirt, oder eine Lösung von Jod in Alkohol mit einem Überschusse von Ätzammoniak vermischt, wodurch lösliches hydrojodsaures Ammoniak gebildet wird, während der Jodstickstoff sich in Form eines schwarzen Pulvers ausscheidet, welches im trocknen Zustande bei der leisesten Berührung explodirt.

Mit den Metallen, besonders wenn sie sich im feinzertheilten Zustande befinden, verbindet sich das Jod wie das Chlor öfters unter Licht- und Wärmeentwickelung und bildet mit jenen Jodmetalle, welche in der Regel schön gelb oder roth gefärbt sind.

6) Brom.

Chemisches Zeichen Br = 78,39.

Geschichtliches und Vorkommen. Dieser Körper wurde 1826 von Balard entdeckt und von ihm zuerst in geringer Menge in der Mutterlauge, die bei den Salinen zu Montpellier nach der Krystallisation des Kochsalzes übrig bleibt, aufgefunden. In dem Meerwasser kommt es als Begleiter des Chlornatriums mit Magnesium verbunden vor. In bedeutender Menge wurde es in dem Wasser des todten Meeres aufgefunden, später fand man es in fast allen Salzquellen des Continents, besonders in der zu Theodorshalle bei Kreuznach; vor kurzer Zeit wurde es auch von Brandes*) in nicht unbedeutender Menge in

der Soole der Saline zu Rehme aufgefunden.

Darstellung. Das ursprüngliche Verfahren zur Darstellung des Broms von Balard besteht darin, dass man in die bromhaltige Mutterlauge, um dasselbe von seinen Metallen abzuscheiden, Chlorgas **) leitet, wodurch entsprechende Chlormetalle erzeugt werden, das Brom frei und die Flüssigkeit braun gefärbt wird. Die Flüssigkeit wird hierauf so lange mit neuen Antheilen von Ather geschüttelt, als derselbe noch gefärbt wird. Durch diese Behandlung wird das Brom von dem Äther aufgenommen und die Mutterlauge erscheint farblos, sodann wird der Äther mit Ätzkalilauge geschüttelt und zwar so lange, bis der Ather farblos erscheint. Durch diese Behandlung wird bromsaures Kali und Bromkalium gebildet, welche Flüssigkeit dann von dem Ather getrennt, verdampft, und um das bromsaure Kali zu zersetzen, zuletzt geglüht wird, wodurch man eine Masse von Bromkalium erhält. Dieses wird mit der Hälfte Braunstein gemischt, das gleiche Gewicht Schwefelsäure hinzugesetzt, welche vorher mit der Hälfte Wasser verdünnt worden war, und aus einer Retorte mit langem Halse, welcher in eine mit kaltem Wasser zum Theil gefüllte Vorlage taucht, bei gelinder Wärme destillirt, wobei die Vorlage, die zur Verdichtung der Bromdämpfe bestimmt ist, zur schnellern Abkühlung mit einem Netz oder Leinenzeug umgeben wird, worauf man stets einen Strom kaltes Wasser laufen läßt. Ebenfalls erhält man es schon, wenn die bromhaltige Mutterlauge nach dem Hineinleiten von Chlorgas der Destillation unterworfen wird. Andere kürzere Verfahrungsarten von

^{*)} Vog ét's Notizen 2. Bd. S. 352.

^{**)} Ein Überschufs ist zu vermeiden, da Chlorbrom erzeugt wird, wodurch ein Verlust stattfindet.

Löwig, Herrmann, Desfosses s. in Geiger's Pharm. neust. Aufl. 1838. S. 247 — 248., sowie auch Barruel im Journ. de Pharmac. 23.17, ein Verfahren, zu Folge dessen das Brom sowie auch das Jod aus dem Kelp

dargestellt wird.

Eigenschaften. Bei der gewöhnlichen Temperatur stellt das Brom eine dunkelbraunrothe Flüssigkeit von 2,99 spec. Gew. dar, bei - 16° R. wird es fest und bildet in diesem Zustande eine krystallinische bleigraue Masse. Schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft verflüchtigt es sich unter Verbreitung rother, der salpetrichen Säure ähnlichen Dämpfe, deshalb muß es auch stets unter Wasser aufbewahrt werden; bei 36° R. siedet es schon. Es besitzt einen eigenthümlichen, widrig brennenden, stark schrumpfenden Geschmack und einen höchst durchdringenden Geruch (weshalb auch dieser Körper von ὁ βρωμός den Namen Brom erhalten hat) und wirkt gistig. Der Bromdampf wirkt ähnlich wie das Chlor, indes minder energisch als das Chlor. Auf organische Körper wirkt es wie das Chlor und Jod zerstörend, deshalb ist es auch von Löwig als miasmenzerstörendes Mittel empfohlen worden. Auf die Epidermis gebracht, erregt es heftiges Brennen und Entzündung. Mit dem Amylon bildet es eine orangegelbe Färbung, deshalb gebraucht man auch das Amylon als Reagens zur Auffindung des Broms. Von Wasser wird es in geringer Menge aufgelöst. Setzt man Brom mit Wasser einigen Graden unter 0 aus, so scheiden sich hyacinthrothe krystallische Blättchen (Bromhydrat) aus.

Anwendung. In der Medicin ist es als Arzneimittel bis jetzt noch wenig angewandt werden. Von Magendie (vergl. dessen Formulaire 1819.) ist es, sowie überhaupt die Brompräparate, gegen Scropheln u. s. w.

empfohlen worden.

Mit dem Sauer- und Wasserstoffe bildet es, wie das Chlor und Jod, Bromsäure und Bromwasserstoffsäure, welche auf eine analoge Weise wie die Jodsäure und Jodwasserstoffsäure dargestellt werden. Mit den Metallen verbindet es sich ebenfalls wie das Chlor und Jod, und zwar meistens unter Wärme- und Lichtentwickelung.

7) Fluor.

Chemisches Zeichen Fl = 18,74.

Die Fluorine (Fluorum, Flusspathsäurestoff) bezeichnet einen noch hypothetischen Körper *), welcher den aciden Bestandtheil des Flusspathes (Calcium + Fluor) ausmacht. Es kommt vorzüglich in dem Mineralreiche als Flusspath mit Calcium verbunden, ferner im Topase, Glimmer u. a., sowie auch in geringer Menge im Thierreiche, namentlich in dem Harne und in den Knochen mehrerer Thiere vor.

Wird der kieselfreie Flusspath im pulverisirten Zustande in einem bleiernen oder Platinagefässe mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, so beginnt in Folge der großen Verwandtschaft der Schwefelsäure zu den salzfähigen Basen eine Zersetzung des Wassers, der Sauerstoff desselben verbindet sich mit dem einen elementaren Körper des Flusspathes, dem Calcium, bildet Kalk (Calciumoxyd), welcher sich im Momente seiner Bildung mit der Schwefelsäure zu Gyps (schwefelsaurem Kalk) verbindet, während der andere Bestandtheil des Wassers, der Wasserstoff, mit dem andern elementaren Körper des Flusspathes, dem Fluor, die Fluorwasserstoffsäure (Flussäure, auch Phtorinsäure [von φθείσειν, zerstören] genannt) bildet, welche die höchst merkwürdige Eigenschaft besitzt, das Glas zu ätzen, welche sich auf die große Verwandtschaft des Fluors zu dem Silicium, der metallischen Grundlage der Kieselsäure, des electronegativen Bestandtheiles des Glases, gründet. Auf diese Eigenschaft gründet sich zugleich das Verfahren, das Fluor

^{*)} Nach Baudrimont soll das Fluor ein dunkel gelblichbraunes Gas seyn, viele Eigenschaften mit Chlor gemein haben, und durch Zersetzung des Fluor-Borgoses mittelst Mennige dargestellt werden. (?)

in seinen Verbindungen nachzuweisen. Zu diesem Zweck werden die auf Fluor zu prüfenden Verbindungen fein gerieben und in einer bleiernen oder Platinschale *) mit concentrirter Schwefelsäure übergossen. Ehe aber noch die fragliche Verbindung mit Schwefelsäure übergossen wird, muß schon eine mit weißem Wachse überzogene Glastafel in Bereitschaft seyn, wo man einige Schriftzüge eingravirt hatte, so dass also einige unbedeckte Stellen am Glase sichtbar werden. Hierauf wird unmittelbar darauf, nachdem die Verbindung mit Schwefelsäure übergossen wurde, das Gefäß mit dieser Glastafel bedeckt, gelinde erwärmt und nach ungefähr 10 Minuten wieder heruntergenommen, das Wachs von dem Glase abgeschabt und die letzten Antheile mit noch etwas Äther weggenommen. Enthielt nun die fragliche Verbindung Fluor, so werden die eingravirten Schriftzüge auf der Glasplatte sichtbar seyn. - Von den Metallen, als Zink, Eisen, Natrium, Kalium u. s. w. wird die Fluorwasserstoffsäure unter Entwickelung von Wasserstoffgas und Bildung von Fluormetallen zersetzt. Zu medicinischen Zwecken ist das Fluor und seine Verbindung bis jetzt noch nicht angewendet worden, indess verdienen sie alle Ausmerksamkeit, da sie von Berzelius zur Analyse mehrerer Mineralkörper empfohlen und angewandt wurden.

Anmerkung. Bei der Entwickelung der Fluorwasserstoffsäure ist die größte Vorsicht nöthig, da sie eine höchst ätzende Säure ist, welche, auf die Epidermis gebracht, leicht Eiterblasen hervorbringt, und besonders

nachtheilig auf die Augen wirkt.

8) Schwefel (Sulphur).

Chemisches Zeichen S. == 16,12.

Geschichtliches und Vorkommen. Derselbe ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt (Plin. histor. nat. lib. 35. cap. 15.) Derselbe kommt in der Natur schr häufig

^{*)} Andere Gefäse kann man nicht anwenden, da sie von dem Fluor angegriffen werden.

und zwar 1) frei in der Nähe der Vulkane, theils derb, theils krystallisirt vor, z. B. zu Sulfatora im Neapolitanischen, im Kirchenstaate, auf Sicilien, Lipari, Island, Guadeloupe und vielen a. O.; 2) gebunden an Metalle, z. B. mit Quecksilber als Zinnober, mit Eisen als Schwefelkies u. s. w. Die natürlich vorkommenden Schwefelmetalle werden Blenden, Glanze oder Kiese genannt; 3) mit Wasserstoff als Schwefelwasserstoff in den Schwefelquellen; 4) oxydirt als Schwefelsäure in Verbindung mit Metalloxyden, als schwefelsaure Salze, z. B. Gyps (schwefelsaurer Kalk), Schwerspath (schwefelsaure Baryterde) u. s. w. Außerdem kommt er noch in gerinden.

ger Menge im Pflanzen - und Thierreiche vor.

Gewinnung. Man erhält ihn entweder durch nochmalige Destillation oder Ausschmelzen aus dem natürlich vorkommenden Schwefel, oder aus seinen Verbindungen mit Metallen, besonders aus dem Schwefelkiese (eine Verbindung von 1 M.G. Eisen und 2 M.G. Schwefel) durch Destillation in horizontalliegenden halbevlindrischen Röhren. Der so dargestellte Schwefel (Rohschwefel) wird, um ihn von seinen beigemengten Unreinigkeiten zu befreien, durch nochmaliges Umschmelzen gereinigt und in Holzformen gegossen; auf diese Weise erhält man den im Handel vorkommenden Stangenschwefel. bei diesem Umschmelzen gewonnene Rückstand, mit erdigen Theilen gemengte Schwefel, wird in den Officinen unter dem Namen Rofsschwefel (Sulphur coballinum) aufbewahrt; statt dessen findet man aber meistens ein Artefact (Kunstproduct), Lehm in Zuckerhutform, äußerlich mit Schwefel überzogen. - Wird dieser Stangenschwefel nochmals in einem eisernen Kessel geschmolzen, so verflüchtigt er sich, mengt sich mit der dieses Schwefelgas umgebenden erhitzten Luft, und indem man diese Dämpfe in einen kühlen Raum gehen läst, verdichtet sich das Schwefelgas, wodurch man den Schwefel als ein feines Pulver erhält; in diesem Zustande wird dann der Schwefel Flores sulphuris (Schwefelblumen, sublimirter Schwefel) genannt. - Bei diesem Übergange des Schwefels aus

seinem festen in den gasförmigen Zustand verbrennt ein Theil Schwefel auf Kosten des in der atmosphärischen Luft befindlichen Sauerstoffgases, wodurch schwefelige Säure gebildet wird, von welcher die Flor. sulphuris durch Waschen mit lauwarmem Wasser befreit werden müssen, welches so oft wiederholt werden muß, bis das blaue Lakmuspapier nicht mehr geröthet wird. Der Schwefel wird dann vorsichtig getrocknet und in diesem Zustande ger einigter Schwefel, Sulphur depuratum, gewaschene Schwefelblumen, Flores sulphuris loti, genannt.

Eigenschaften. Derselbe erscheint bei der gewöhnlichen Temperatur als eine gelbe durchsichtige oder undurchsichtige Masse. Aus seiner Lösung, besonders von Schwefelkohlenstoff (Alkohol Sulphuris), krystallisirt er in Rhombenoctaedern. Sein spec. Gew. beträgt 2,98. Er ist geruch - und geschmacklos, wird er aber in der Hand erwärmt, so verbreitet er einen eigenthümlichen Geruch, wo man zugleich ein Knistern wahrnimmt, leitet die Electricität nicht, wird aber durch Reiben electrisch. Bei + 111° schmilzt er zu einer dünnen, gelben Flüssigkeit; wird er bis zu 160° R. erhitzt, so wird er dickflüssig, zähe und braun, gießt man ihn dann in das Wasser, so bleibt er längere Zeit flüssig; wird er endlich bis zu 252° R. erhitzt; so wird der Schwefel in Gas verwandelt: bringt man in dieses Schwefelgas Metalle in seinem zertheilten Zustande, wie z. B. Eisenfeile, so verbinden sie sich mit dem Schwefel und zwar meistens unter Licht- und Wärmeentwickelung und bilden die Schwefelmetalle. Auch der Schwefel verbindet sich analog wie der Sauerstoff mit den Metallen in mehreren Verhältnissen. Die niedrigern Schwefelangsstufen werden Sulphüre, die höhern Sulphide und die höchsten Schwefelungsstufen der Metalle, d. h. welche den Schwefel in Maximo enthalten, Persulphide genannt. Vom Weingeist, Ather und von fetten Ölen wird der Schwefel gelöst, in Wasser dagegen ist er unlöslich. - Wird 1 Theil feingepulverter Schwefel in 4 Theilen Leinöl unter Erhitzen aufgelöst, so erhält man eine Masse, die in der Kälte eine gelatinöse klebende Flüssigkeit darstellt, welche in den Officinen unter dem Namen Ol. lini sulphuratum aufbewahrt wird, in ätherischen Ölen löslich ist und mit diesen die ätherischen Schwefelbalsame bildet.

Wird zu einer Lösung von fünffach Schwefelkalium, welches durch Zusammenschmelzen von kohlensaurem Kali mit einem Überschusse von Schwefel, oder durch Auflösen des Schwefels in Atzkalilauge bereitet wird, sehr verdünnte Schwefelsäure hinzugesetzt, so erfolgt eine Zersetzung des fünffach Schwefelkalium (KS5) und des Wassers, der Sauerstoff des letztern tritt an das Kalium, bil det Kaliumoxyd (Kali = KO), welches mit der Schwefelsäure schwefelsaures Kali bildet, das in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt, während der Wasserstoff des Wassers sich mit einem Antheile Schwefel verbindet und als Sehwefelwasserstoffgas entweicht, während die übrigen 4 Antheile Schwefel sich in höchst feinzertheiltem Zustande ausscheiden, wodurch die Flüssigkeit milchig wird. Filtrirt man diese Flüssigkeit, wäscht den auf dem Filter befindlichen feinzertheilten Schwefel so lange mit Wasser aus, bis das Abwaschwasser durch Chlorbaryum keine Trübung mehr erleidet und trocknet bei gelinder Wärme, so erhält man den Schwefel in Form eines höchst zarten feinen Pulvers von graulichweißer mehr oder weniger in's Gelbe fallender Farbe, welchen in diesem Zustande Schwefelmilch (Lac sulphuris), oder präcipitirter Schwefel (Sulphur praecipitatum) genannt wird, welcher nach Rose's *) Ansicht eine geringe Menge Schwefelwasserstoff enthalten soll, und sich von den Flor. sulphuris nur durch seine blässere Farbe und durch seine höchst feine Zertheilung, welcher ohne Zweifel der Schwefelniederschlag seine größere Wirksamkeit zuzuschreiben ist, unterscheidet. Nach Döbereiner erhält man den Sulph. praecipitat., wenn schwefelige Säure mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt wird, denn SO2 + 2 SH geben 2 M.G. HO und 3 M.G. S, welche sich ausscheiden.

^{*)} Poggendorff's Annal. XLVII. S. 164-166., oder pharm. Centralbl. Jahrgang 1839. Nr. 28. S. 411-412.

Verunreinigungen und Prüfung. Die Flor. sulphuris loti dürfen keine freie Säure (schwefelige Säure) enthalten, welche durch Anrühren mit Wasser und Lakmuspapier erkannt wird. Die gefährlichste Verunreinigung, die sehr häufig in den Flor. sulph. vorkommt, ist Arsenik, worauf man ihn prüft, indem man entweder nach Reimann und Geiger die Schwefelblumen mit Ätzammoniak digerirt, nach einiger Zeit die Flüssigkeit abfiltrirt und das Filtrat (durchgelaufene Flüssigkeit) mit Salzsäure vermischt, wodurch, wenn Arsenik vorhanden war, ein gelber Niederschlag von Schwefelarsenik entsteht, oder man mengt 1 Theil der fraglichen Schwefelblumen mit 4 Theilen Salpeter, trägt die Mischung in einen glühenden Schmelztiegel, nach der Verpuffung wird die Masse in Wasser aufgelöst, filtrirt, und mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd vermischt; enthielt der Schwefel Arsenik, so entsteht ein braunrother Niederschlag (arseniksaures Silberoxyd), welcher getrocknet, mit Kohlenpulver gemischt, in einem kleinen Glaskölbehen geglüht einen metallischen Beschlag von Arsenik liefert. Auf Selen prüft man die Fl. sulph., indem man sie mit Königswasser digerirt, filtrit, mit Kali sättigt und mit schwefeligsaurem Ammoniak vermischt, in welchem Falle, wenn Selen vorhanden war, sich rothe Flocken ausscheiden. -Der Sulph. praecipitat. muß einmal die oben angegebenen Eigenschaften besitzen, sich, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, verflüchtigen lassen; bleibt hier ein Rückstand, so kann er entweder Magnesia, Thonerde, oder auch Kalkerde, wie auch metallische Verunreinigung enthalten; häufig findet sich sogar derselbe mit Amylon (Stärke) vermischt; diese Verunreinigung wird erkannt, indem ein Theil desselben mit Wasser gekocht und einige Tropfen Jodtinktur zugesetzt werden; enthielt er Amylon, so entsteht, indem sich Jodamylon bildet, eine blaue Färbung. Auf Arsenik wird er auf dieselbe Weise wie die Flor. sulph. geprüft.

Anwendung. Die Flor. sulph. werden sowohl innerlich in Pulverform, als auch äußerlich mit Fett in Salbenform, der Sulph. praecipitatum in Pulver - und Pillenform angewendet. Außerdem findet der Schwefel in Künsten und Gewerben die mannichfaltigste Anwendung.

Verbindungen des Schwefels mit Sauerstoff.

Bis jetzt sind 4 Oxydationsstufen des Schwefels: die unterschwefelige Säure, schwefelige Säure, die Unterschwefelsäure und Schwefelsäure bekannt.

1) Unterschwefelige Säure (Acidum hypersulphurosum).

Chemische Formel SO = 24,12.

Diese von Vauquelin 1808 entdeckte, und von Gay-Lussac näher untersuchte Säure ist im isolirten Zustande noch unbekannt. Man erhält sie in Verbindung mit Basen, wenn man leicht oxydirbare Metalle in schwefelichter Säure auflöst, ferner bei der Auflösung des Schwefels in wäßrigen Alkalien und bei der Berührung wäßriger Schwefelleberlösungen an der Luft.

Schwefelige Säure (Acidum sulphurosum). Chemische Formel SO² = 32,12.

Synonyme. Spiritus sulphuris per campanum, flüch-

tiger Schwefelgeist.

Geschichtliches, Vorkommen und Bildung. Diese Säure ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt. Stahl war der erste, welcher sie als eine eigenthümliche Säure betrachtete; 1774 wurde sie von Priestley gasförmig dargestellt und von Gay-Lussac und Berzelius analysirt. — Sie bildet sich beim Verbrennen des Schwefels an der Luft (man erinnere sich nur an den stechenden Geruch, welcher bei dem Verbrennen eines Schwefelfadens entsteht), sowie auch bei der Behandlung der Schwefelsäure (SO³) mit solchen Körpern, welche derselben das 3te M.G. Sauerstoff entziehen; dahin gehören folgende: Kohle, Kupfer, Quecksilber u. s. w., wodurch SO² (schwefelige Säure) übrig bleibt, welche gasförmig

entweicht und über Quecksilber aufgefangen werden kann. In großer Menge wird sie bei dem Abschwefeln der Erze gebildet.

Darstellung. Man erhält sie auf eine billige Weise, wenn 5 Theile Braunsteinpulver mit 4 Theilen Schwefel in einer Retorte erhitzt werden. Soll sie wasserfrei und in flüssiger Form dargestellt werden, so muß an dem Retortenhals eine Röhre angekittet werden, in welcher sich geschmolzenes Chlorcalcium befindet, welches zur Aufnahme der Feuchtigkeit bestimmt ist; an diese Röhre ist dann eine Vorlage zu verbinden, welche entweder mit einer Kältemischung, oder mit Eis umgeben, damit das so auftretende Gas verdichtet wird. Im wasserhaltigen Zustande wird sie erhalten, wenn so lange schwefelichsaures Gas in kühlgehaltenes destillirtes Wasser hineingeleitet wird, als dasselbe von dem Wasser noch absorbirt wird, wobei dasselbe bei + 15° R. das 37 fache seines Vol. schwefeligsaures Gas aufnimmt. Bei der Einwirkung von 1 M.G. MnO2 und 2 M.G. S bildet sich 1 M.G. MnS (Schwefelmangan), welches zurückbleibt, während das 2te M.G. S sich mit den 2 M.G. O des MnO² verbindet und als SO2 bildet.

Eigenschaften. Sie bildet ein farbloses Gas, besitzt einen eigenthümlich stechenden, durchdringenden Geruch *) und einen unangenehmen (schwefeligen) Geschmack, zeigt nach Berzelius ein spec. Gew. von 2,247, gehört unter die irrespirabeln (nicht einathembaren) Gasarten und ist nicht brennbar. Sie bleicht die thierischen und vegetabilischen Körper, und wird deshalb zum Bleichen besonders solcher Körper angewandt, die von dem Chlor zerstört werden, dahin gehört die Wolle, Seide u. s. w. (hierauf beruht das Schwefeln). Durch Kälte und starken Druck kann sie in die tropfbarflüssige Form über-

^{*)} Gegen den Reiz, welche die schwefelige Säure auf die Respirationswerkzeuge bewirkt, wird von C. F. Hänle das Einathmen der Dämpfe von rauchender Salpetersäure empfohlen; der entstandene Husten läfst augenblicklich nach. (Buchner's Repert. 11. Bd. 1. H. 1835. Schmidt's Jahrb. 1835. S. 10.)

geführt werden; beim Verdampfen erregt sie eine so große Kälte, daß nach Bussy selbst das Quecksilber fest wird.

Vom Wasser wird sie absorbirt und bildet die tropfbarflüssige schwefelige Säure, welche den Geschmack, Geruch der gasförmigen besitzt und an der Luft durch Aufnahme von Sauerstoffgas in Schwefelsäure verwandelt wird. In der Lösung von Zinnchlorür erzeugt die schwefelige Säure, vorzüglich bei dem Erwärmen, sogleich einen gelben, später dunkler werdenden Niederschlag *), welcher bisher für eine Verbindung von Zinnoxyd und Schwefel gehalten wurde, nach den Versuchen von Hering aber (pharm. Centralbl. Jahrg. 1839. S. 109—110.) als Zinnsulphid angesehen wird.

Anwendung. In Gasform wird sie in der Medicin zu Bädern, namentlich Hautkranker, wozu sich besonders der von Arcet in dem Dumaschen Handbuche der Chemie, Weimar 1829. I. Bd. S. 207 bis 220 beschriebene und abgebildete Apparat eignet, sowie auch in der Technik

zum Bleichen angewandt.

Wird das schwefeligsaure Gas in ein Gefäß geleitet, worin sich in Wasser vertheilter, feingepulverter Braunstein befindet, so wird nebst Schwefelsäure

3) die Unterschwefelsäure,

eine Verbindung von 1 M.G. S und 2½ M.G. Sauerstoff, gebildet, welche im Jahr 1819 von Welter und später

von Gay-Lussac genauer untersucht wurde.

Sowohl die schwefelige- als Unterschwefelsäure bildet mit den salzfähigen Basen die schwefelig- und unterschwefelsauren Salze. Die Verwandtschaft der schwefeligen Säure zu den salzfähigen Basen ist jedoch nur gering, denn sie werden, mit Ausnahme der Kohlenund Blausäure, von jeder andern Säure zersetzt, und an der Luft in schwefelsaure Salze umgewandelt. — Die

^{*)} Das Verfahren des Zinnchlorürs zu schwefeliger Säure kann deshalb auch als Reagens, namentlich zur Entdeckung der schwefeligen Säure, in der käuflichen Salzsäure benutzt werden.

Lösungen der unterschwefelsauren Salze werden beim Kochen unter Entweichen von schwefeliger Säure in schwefelsaure Salze verwandelt und verhalten sich gegen die Blei- und Barytsalze indifferent, d. h. sie werden nicht gefällt, wodurch sich die unterschwefelsauren von den schwefelsauren Salzen unterscheiden.

4) Schwefelsäure (Acidum sulphuricum).

Chemische Formel SO³ = 40,12 (im wasserleeren Zustande).

Synonyme. Vitriolsäure (Acidum vitrioli), Vitriolöl (Oleum vitrioli), im verdünnten wäßrigen Zustande Vitriolgeist (Spiritus vitrioli).

Geschichtliches. Basilius Valentinus erwähnt sie schon im 15. Jahrhundert. 1720 fing man in England an, die Schwefelsäure durch Verbrennen des Schwefels zu bereiten, nach andern Angaben soll nach dieser Weise schon 1697 in England Schwefelsäure bereitet worden seyn. 1785 zeigte Dollfus, dass das saure, flüchtige, leicht krystallisirende Princip des Eisenvitriols nichts anderes als Schwefelsäure sei, was später von Döber einer und Vogel bestätigt wurde. Der von Clement und Desormes zur Umwandlung der schwefeligen Säure empfohlene Salpeter wurde von Chaptal als nothwendiges Erfordernis bestätigt und von Berzelius wurden ihre Bestandtheile ermittelt.

Vorkommen und Bildung. Sie kommt frei in den Quellen und Flüssen in der Nähe activer Vulkane vor. So wurde sie von v. Humboldt in dem Pusambio (Essigflus) gefunden, welcher in einer Höhe von 10200 Fuß bei den Vulkanen Puracé und Sakara (in der mittlern Kette der Anden von Neugranada gelegen) entspringt, so viel Schwefel- und Salzsäure enthält, daß kein Fisch darin leben kann. An Basen gebunden kommt sie in den schwefelsauren Salzen, z. B. im Gyps, Schwerspath, Eisenvitriol, Alaune u. s. w., vor. Sie entsteht, wenn schwefelige Säure, Stickoxydgas, atmosphärische Luft oder Sauerstoff mit Wassergas in Wechselwirkung treten, bei der Behandlung der Schwefelmetalle mit Königswasser, sowie

auch bei dem Verwittern der Schwefelmetalle. Ferner nach Rose bei der Zersetzung mehrerer höhern Oxyde der Metalle durch Schwefelwasserstoffgas (vergl. Pog-

gendorff's Annal, XLVII, S. 161-164.).

Im Handel werden 2 Sorten unterschieden: 1) die Nordhäuser Schwefelsäure, welche etwas gefärbt ist und an der Luft weisse Nebel ausstösst; 2) die en glische Schwefelsäure, welche in der Regel farblos ist und an der Luft nicht raucht.

Darstellung. Die Nordhäuser oder sächsische Schwefelsäure, welche als eine Verbindung von 2 M.G. wasserfreier Schwefelsäure und 1 M.G. Wasser = 2 SO3 + HO anzusehen ist, wird aus dem Eisenvitriol, welcher in 100 Theilen aus 25,36 Eisenoxydul, 28,91 Schwefelsäure und 45,73 Theilen Wasser zusammengesetzt ist, dargestellt. Ehe aber eine Zersetzung des Eisenvitriols stattfinden kann, muß der Eisenvitriol zunächst calcinirt (d. h. unter Zutritt der Luft erhitzt) werden, wodurch er 39,18 Proc. Wasser verliert; wird er noch stärker erhitzt, so nimmt das Eisenoxydul noch einhalbmal soviel Sauerstoff auf, als dasselbe enthält, wodurch ein Theil Schwefelsäure unter Entwickelung von schwefeliger Säure zersetzt wird und man erhält so basisch-schwefelsaures Eisenoxyd, welches mit noch etwas Wasser verbunden zurückbleibt. Dieses wird dann in steinerne Kruken vertheilt, welche durch ein gemeinschaftliches Feuer Anfangs gelinde erhitzt werden, sobald aber die Entwickelung von Schwefelsäure beginnt, wird an jede Kruke eine Vorlage angekittet, in welcher sich ungefähr 1 Pfund Wasser befindet; nach Beendigung der ersten Destillation wird die Kruke von Neuem mit basisch - schwefelsaurem Eisenoxyd gefüllt, welches so lange wiederholt werden muß, bis die Schwefelsäure den gehörigen Grad der Stärke erreicht hat. Das in der Retorte Zurückbleibende ist Eisenoxyd, eine Verbindung von 1 M.G. Eisen und 11 M.G. Sauerstoff (FeO11 = Fe2 O3), eine rothbraune Masse, welche von den Alten Calcathor vitrioli, Caput mortuum genannt wurde, im Handel unter dem Namen Englischoder Neuroth vorkommt und zu verschiedenen technischen Zwecken angewendet wird.

Ferner wird, wie schon oben gesagt wurde, Schwefelsäure gebildet, wenn Stickoxydgas, schwefelige Säure, atmosphärische Luft und Wassergas in Wechselwirkung kommen; das Stickoxydgas (NO2) nimmt, indem es mit der atmosphärischen Luft in Berührung kommt, 1 M.G. Sauerstoff auf, wodurch das Stickoxydgas in salpetrige Säure (NO3) verwandelt wird; tritt hierzu gleichzeitig schwefelige Säure (SO2), so wird die salpetrige Säure, indem sie 1 Theil ihres Sauerstoffs an die schwefelige Säure abgiebt, wieder in Stickoxydgas regenerirt, die schwefelige Säure aber in Schwefelsäure verwandelt, welche von dem gleichzeitigen Wassergas verdichtet und so in tropfbarflüssige Schwefelsäure verwandelt wird. Darauf beruht die Darstellung der englischen Schwefelsäure, welche anzusehen ist als eine Verbindung von 1 M.G. Säure und 1 M.G. Wasser; ihre chemische Formel ist daher SO³ + HO. Bei der Darstellung derselben wird 1 Theil Salpeter *) mit 8 Theilen Schwefel gemengt, mit etwas Werg geschichtet und in bleiernen Kammern auf Schalen verbrannt, indem man zugleich Wasserdämpfe und atmosphärische Luft hinzutreten läfst; die so erhaltene verdichtete Säure wird dann von dem größten Theile ihres Wassers durch Abdampfen concentrirt, welches anfänglich in bleiernen, später in Platinakesseln geschehen muß.

Eigenschaften. Die Nordhäuser oder sächsische Schwefelsäure sieht in der Regel etwas dunkel gefärbt aus, stößt wegen ihres Gehaltes an wasserleerer Schwefelsäure an der Luft weiße Dämpfe aus, eine Eigenschaft, die der großen Affinität der wasserleeren Schwefelsäure zu dem

23 *

^{*)} Anstatt des Salpeters zur Erzeugung des Stickoxydgases kocht man auch den im Handel vorkommenden braunen Zuckersyrup mit gewöhnlicher Salpetersäure, wobei man zugleich als Rückstand in der Retorte eine Flüssigkeit erhält, die bei der Krystallisation Oxalsäure liefert, eine Säure, die zu vielen Zwecken angewendet wird und die die Kosten des Syrups, sowie auch die der Salpetersäure überträgt.

Wasser zuzuschreiben ist, liefert bei der Destillation die wasserleere Schwefelsäure, welche in Form weißer, dicker Dämpfe in die kühlgehaltene Vorlage übergehen, sich in derselben zu einem Haufwerk von kleinen farblosen, seideglänzenden, asbestähnlichen, zähen Krystallen verdichtet, welche mit dem Schwefel branne, grüne und blaue Verbindungen eingeht, durch kleine Quantitäten von Jod tief blau gefärbt wird, an der Lust dicke, weise Nebel ausstöfst, nach Bussy ein spec. Gew. von 1,97 besitzt und mit kleinen Mengen Wasser unter Feuererscheinung und Explosion die wasserhaltige Säure bildet. - Lässt man das rauchende Vitriolöl, welches ein Gemenge des ersten Hydrats mit 6 bis 8 Procent des zweiten Hydrats ist und in diesem Zustande ein spec. Gew. von 1,86 zeigt, unter 0° erkalten, so krystallisirt das erste Hydrat in wasserhellen, blättrigen Krystallen heraus. - Die englische Schwefelsäure dagegen sieht in der Regel wasserhell aus, ist wie die rauchende Schwefelsäure dickflüssig wie Öl, ist als zweites Hydrat anzusehen und besitzt ein spec. Gew. von 1,84 bis 1,85, enthält 181 Procent Wasser, siedet bei 260° R., gefriert dagegen erst bei - 28° R. Werden 100 Theile dieses zweiten Hydrats vorsichtig mit 18th Procent Wasser gemischt, so erhält man das dritte Hydrat $(SO^3 + 2 HO)$, welches ein spec. Gew. von 1,78 besitzt; wird endlich das zweite Hydrat mit 37 Theilen Wasser gemischt, so erhält man das vierte Hydrat (SO3 + 3 HO), welches ein spec. Gew. von 1,62 zeigt.

Die Schwefelsäure gehört zu den mächtigsten Säuren, sie übertrifft in der Regel an Verwandtschaft zu den salzfähigen Basen die aller übrigen Säuren, deshalb wird sie auch z.B. bei der Bereitung der Salpetersäure, Essigsäure u. s. w. angewendet. Sie ist sehr ätzend, stark sauer, zerstört wegen ihrer ungemein großen Verwandtschaft zum Wasser alle organischen Körper, wobei sie verkohlt werden. Mit dem Wasser vermischt, erhitzt sie sich sehr stark, es ist deshalb bei dem Vermischen derselben, wie schon früher angedeutet wurde, die größte Vorsicht nöthig, und es darf dabei das Wasser nicht zur Schwefel-

säure, sondern umgekehrt, die Schwefelsäure zu dem Wasser in kleinen Quantitäten und unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe gesetzt werden. - Sowohl die Nordhäuser als englische käufliche Schwefelsäure ist nicht rein, sondern enthält noch schwefelsaures Kali, schwefelsauren Kalk, schwefelsaures Eisenoxyd und schwefelsaure Thonerde, Selen; die englische schwefelsaures Bleioxyd, Salpetersäure, Salzsäure, Gyps und öfters noch Arsenik, weshalb sie zu pharmaceutisch-medicinischen Zwecken von ienen Verunreinigungen durch eine nochmalige Destillation befreit werden muß. Zu diesem Zweck werden etwa 2 Pfund Schwefelsäure in eine Retorte gegeben, an den Hals derselben fügt man eine trockne Vorlage, ohne jedoch dieselbe zu verkitten. Die Retorte wird in eine Sandkapelle gesetzt, und um den schnellen Temperaturwechsel zu verhindern, wodurch leicht ein Zerspringen der Retorte veranlasst wird, wird dieselbe mit einer Blechhaube bedeckt; hierauf wird der Inhalt der Retorte mit Kohlenfeuer Anfangs gelinde, später stärker erhitzt. Bei dieser nochmaligen Destillation geht Anfangs, wenn man Nordhäuser Schwefelsäure in die Retorte gegeben hatte, wasserfreie Schwefelsäure in weißen Dämpfen über, die sich nach und nach zu einer weißen, krystallinischen, asbestartigen Masse verdichten; hatte man dagegen englische Schwefelsäure in die Retorte gegeben, so erhält man ein wäßriges Destillat, welches schwefelige Säure, Salzsäure, öfters auch Salpetersäure enthält; um diesen Verunreinigungen daher vorzubeugen, wird die erste Vorlage weggenommen und durch Anlegung einer zweiten ersetzt, hierauf wird das Feuer verstärkt und so lange unterhalten, bis fast alle Säure übergegangen ist. Damit das Sieden und die Destillation schneller vor sich gehe, füge man zugleich in die zu reinigende Schwefelsäure in die Retorte Glassplitter oder besser Platindrath, welcher als Wärmeleiter zugleich das Sieden unterstützt (das Platin wird durch die Schwefelsäure nicht angegriffen, kann daher nach Beendigung der Destillation wieder herausgenommen

und immer von Neuem wieder benutzt werden) *). — Über den Gehalt der gemeinen Schwefelsäure an wasserhaltiger und wasserfreier Säure siehe Ur e's Tabelle in Berzelius Lehrb. d. Chem. 3. Aufl. S. 20 u. 21.

Prüfung. Eine reine Schwefelsäure muß farb- und geruchlos seyn, das angegebene spec. Gew. besitzen und sich, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, verflüchtigen lassen. Ein Rückstand würde einen Gehalt von saurem schwefelsaurem Kali, von Thonerde oder Bleioxyd, anzeigen. Anstatt der gereinigten Schwefelsäure kommt nicht sehr selten eine mit Salpetersäure entfärbte Schwefelsäure vor; in diesem Falle entwickelt sich beim Erwärmen mit metallischem Kupfer Stickoxydgas, welches an der Luft rothe Dämpfe bildet. Eine Verunreinigung mit Salzsäure erkennt man durch das Freiwerden von Chlorgas, wenn die fragliche Schwefelsäure mit Manganhyperoxyd erwärmt wird. Entsteht auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser in der bis zur schwachsauren Reaction mit Kali neutralisirten Säure nach einiger Zeit ein gelber Niederschlag, so enthielt die Schwefelsäure arsenige Säure, enthielt sie aber auch zugleich Blei, so erscheint der Niederschlag schwarzbraun. In diesem Falle wird der Niederschlag abfiltrirt, mit Ätzammoniak digerirt und mit so viel Salzsäure vermischt, bis die Flüssigkeit schwach sauer reagirt; erfolgt dadurch ein gelber Niederschlag, so enthielt die Schwefelsäure zugleich auch Arsenik. Erfolgt ferner auf Zusatz von Blutlaugensalz ein blauer Niederschlag, so enthielt sie Eisen, erscheint aber der Niederschlag rothbraun, so be-

^{*)} Um eine arsenikhaltige Schwefelsäure zu pharmaceutischen Zwecken noch sicher anzuwenden, bemerkt C. A. Bartels (ph. Centralb. Nr. 6. S. 93., u. Vogét's Notiz. I. Bd. S. 144.), "nehme ich 5 Theile aq. destill., füge 1 Theil concentrirte Schwefelsäure hinzu und lasse das Gemisch in den Wintertagen 8 bis 12 Tage lang im geheizten Zimmer ruhig stehen (in den Sommertagen kann man es der Sonne aussetzen). Man gewahrt alsdann, dass sich die Arseniksäure mit Eisenoxyd nebst Selen gelblichbraun präcipitirt, welche durch sorgfältiges Filtriren zu trennen ist."

weist diess die Gegenwart von Titan. Vermischt man einen Theil der fraglichen Schweselsäure mit Alkohol oder behandelt sie in der Wärme mit Salzsäure, worauf dann auf einen Zusatz von schweseligsauren Ammoniak ein rother Niederschlag entsteht, welcher auf der Kohle vor dem Löthrohre sich unter Verbreitung eines Rettiggeruchs verflüchtigt, so enthielt die Schweselsäure Selen.

Anwendung. Sie gehört zu den hestigwirkendsten Säuren, als das beste Gegenmittel müssen wir der von Orfila empfohlenen gebrannten kohlensauren Magnesia den Vorzug geben, weil die kohlensaure Magnesia eine zu große Menge Luft im Magen entwickelt, wodurch die Gedärme übermäßig ausgedehnt und dadurch lästige Zufälle herbeiführt werden. Wegen ihrer zerstörenden Wirkung wird sie auch nur in ihrem mit 5 Theilen Wasser verdünnten Zustande als Spiritus vitrioli, acidum sulphuricum dilutum angewendet, wobei theils solche Mittel vermieden werden müssen, die mit der Schwefelsäure unlösliche Verbindungen eingehen, als Baryt-, Kalk- und Bleisalze, theils solche Salze, die eine schwächere Säure als die Schwefelsäure enthalten. In der Pharmacie wird sie zur Darstellung vieler Säuren, sowie auch anderer Präparate, gebraucht, und in der Technik findet sie ebenfalls die mannichfaltigste Anwendung, namentlich gebraucht man das rauchende Nordhäuser Vitriolöl zur Auflösung des Indig's.

Zu den Basen besitzt sie eine beträchtliche Affinität; sie übertrifft in dieser Hinsicht fast alle übrigen Säuren und bildet mit denselben theils basische, theils neutrale und saure, schwefelsaure Salze, von denen die basischen unlöslich, die neutralen zum Theil, die sauren dagegen sämmtlich in Wasser löslich sind. Sämmtliche schwefelsaure Salze werden von Phosphorsäure, Boraxsäure in der Glühhitze zersetzt, ebenso scheidet die Oxalsäure den Kalk von der Schwefelsäure, sowie auch die Traubensäure das Kali. Die Verbindung der Metalloxyde mit Schwefelsäure werden gewöhnlich mit den Namen Vitriole bezeichnet. (Grüner Vitriol [schwefelsaures Eisenoxydul], blauer Vitriol [schwefelsaures Kupferoxyd], weißer Vitriol [schwefelsaures Zink-

oxyd]). In den Lösungen der schwefelsauren Salze erzeugen Blei- und Barytsalze weiße in Wasser und Salpetersäure unlösliche Niederschläge, deswegen gebraucht man jene auch zur Auffindung der Schwefelsäure. Werden sie mit Kohle, einem Körper, welcher der Schwefelsäure sowie auch der salzfähigen Grundlage in der Hitze den Sauerstoff entzieht, geglüht, so werden die meisten schwefelsauren Salze in Schwefelmetalle verwandelt, z. B. Kohle mit Gyps geglüht giebt Schwefelcalcium, Kohle mit Schwerspath (schwefelsaurer Baryt) giebt Schwefelbaryum u. s. w.

Verbindungen des Schwefels mit dem Wasserstoffe.

1) Hydrothionsäure (Acidum hydrothionicum).

Chemische Formel HS = 17,12.

Synonyme und Geschichtliches. Schwefelleberluft, hepatische Luft, Schwefelwasserstoffsäure. Wurde zuerst von Scheele 1772 als eine eigenthümliche Gasart erkannt und genauer untersucht, von Trommsdorf 1800 unter die Säuren aufgenommen und Hydrothionsäure genannt.

Vorkommen und Bildung. In den Schwefelwässern macht es den wirksamen Bestandtheil aus, ferner bedingt es den Geruch fauler Eier, entwickelt sich in Kloaken, bildet sich wenn Gypswasser durch einen Moorboden fliefst (Entstehung der natürlichen Schwefelwässer) und wenn Schwefel und Wasserstoff im Entwickelungsmomente auftreten, wenn Schwefelmetalle mit wäfsrigen Säuren in Wechselwirkung treten; gleichfalls entsteht sie bei der Berührung einiger electropositiven Schwefelmetalle mit Wasser, z. B. Schwefelkalium.

Bereitung. Man erhält das Schwefelwasserstoffgas, wenn man in einer Digerirflasche, ja jedes Glas läfst sich schon dazu anwenden, 1 Theil Schwefelcalcium oder Schwefeleisen, welches durch Glühen eines Gemenges von 2 Theilen gereinigtem Schwefel und 3 Theilen Eisenfeile

bereitet wird, in seinem pulverisirten Zustande mit 1 Theil Schwefelsäure *), die man vorher mit ihrem 5 bis 6fachen Gewicht Wasser verdünnt hatte, übergiefst, die Öffnung des Glases mit einem gut schliefsenden Kork verschliefst, in welchen man luftdicht eine solche 7, Gasleitungsröhre befestigt; das so entweichende Gas wird, da es vom kalten Wasser absorbirt wird, in, mit warmen Wasser gefüllten, Gläsern aufgefangen, deren Öffnungen unter Wasser mit gutschließendem Kork verschlossen werden. - Läst man hierbei die ersten noch atmosphärische Luft enthaltenden Antheile von Gas entweichen, so kann man das Gas Jahre lang unzersetzt aufbewahren, enthält es aber zugleich noch einige Antheile atmosphärische Luft, so wird es von dem atmosphärischen Sauerstoff unter Bildung von Wasser und Ausscheidung von Schwefel zersetzt. Bei diesem Processe wird, durch die Verwandtschaft der Schwefelsäure zu den salzfähigen Basen, das Wasser disponirt, in seine Elementarbestandtheile zu zerfallen, der Sauerstoff desselben verbindet sich mit dem Eisen, bildet Eisenoxydul, welches sich mit der Schwefelsäure zu schwefelsaurem Eisenoxydul verbindet, während der Wasserstoff des Wassers sich mit dem andern Bestandtheile des Schwefeleisens, dem Schwefel, verbindet und gasförmig als Schwefelwasserstoffgas entweicht. Wird die rückständige Flüssigkeit von dem noch ungelösten Rückstande durch Filtriren getrennt, erhitzt und zum Erkalten hingestellt, so erhält man als Nebenproduct reinen Eisenvitriol. War aber statt Schwefelsäure Salzsäure angewandt worden, so bildet sich Chloreisen, während der Wasserstoff der Salzsäure mit dem Schwefel des Schwefeleisens Schwefelwasserstoff bildet.

Eigenschaften. Es ist ein farbloses Gas, kann

^{*)} Anstatt der verdünnten Schwefelsäure kann auch Salzsäure angewendet werden. Die Gasentwickelung erfolgt schon bei der gewöhnlichen Temperatur und nur vielleicht zu Ende der Operation kann die Entwickelung des Schwefelwasserstoffgases durch etwas Wärme unterstützt werden.

weder den Verbrennungs - noch den Athmungsprocess unterhalten, schon in geringer Menge eingeathmet wirkt es deprimirend und lähmend auf das Nervenleben, und zersetzend entmischend auf das Blut, und schließt sich hinsichtlich seiner Wirkung an die narkotisirenden Giftpoten-Wegen seiner ungemein schnellen, den Schwefelwasserstoff zersetzenden Wirkung ist das Chlorgas, sowie auch in seiner Auflösung als aqua chlorata als das geeignetste schnell wirkendste Gegenmittel zu empfehlen; es ist brennbar, besitzt einen Geruch, der sich am besten mit dem fauler Eier vergleichen läst, röthet Lakmuspapier, besitzt ein spec. Gew. von 1,177, ist also schwerer als die atmosphärische Luft, kann durch starken Druck zu einer tropfbaren Flüssigkeit verdichtet werden, wird von kaltem Wasser absorbirt und bildet mit demselben das officinelle

Schwefelwasserstoffwasser, Aqua hydrothionica, aqua hydrosulphurata,

welches als eine Auflösung von Schwefelwasserstoffgas in Wasser zu betrachten ist und zum pharmaceutischen und chemischen Gebrauch durch Hineinleiten des Schwefelwasserstoffgases in destillirtes, kaltes Wasser unter öfterm Umschütteln erhalten wird. Das Wasser ist dann als gesättigt zu betrachten, wenn die Gasblasen an der Oberfläche des Wassers unverändert entweichen; wegen seiner schädlichen Wirkung auf den thierischen Organismus, sowie auch wegen seiner Einwirkung auf die Metalle, wähle man einen luftigen Ort; wird in 3jv dieses Wassers 3j Weinsteinsäure aufgelöst, so erhält man das säuerliche Schwefelwasserstoffwasser (aqua hydrothionica acidula), welches früher unter dem Namen Liquor probatorius Hahnemanni in den Officinen, besonders zur Entdeckung des Bleis, aufbewahrt wurde. Nach der ursprünglichen Hahnemann's chen Vorschrift wurden Weinsteinsäure und Schwefelcalcium von jedem 2 Drachmen mit 16 Unzen Wasser geschüttelt, die Mischung zum Klären hingestellt, die klare Flüssigkeit abgegossen und dieser noch eine halbe Unze Weinsteinsäure hinzugesetzt*).

Eigenschaften. Es besitzt die Eigenschaften des gasförmigen HS und muß, da es von dem atmosphärischen Sauerstoff unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von Wasser zersetzt wird, in hermetisch verschlossenen, am besten in kleinen Gläsern vertheilt, aufbewahrt werden.

Anwendung, Leitet man das Schwefelwasserstoffgas über Bleioxyd (Blei und Sauerstoff), und befestigt an die Kugel, worin sich das Bleioxyd befindet, ein Glasrohr, so werden sich dem Beobachter folgende Erscheinungen darbieten: das Bleioxyd wird bei der gewöhnlichen Temperatur schwarz werden, indem sich der Schwefel mit dem Blei verbindet, der Wasserstoff dagegen verbindet sich mit dem Sauerstoff des Bleioxyds und bildet Wasser; wird dann die Kugel, worin sich das gebildete Schwefelblei befindet, gelinde erwärmt, so wird das gebildete Wasser sich in der an der Kugel befindlichen Glasröhre verdichten; analog verhält es sich auch gegen die meisten übrigen Metalloxyde und fällt deshalb die Metalle aus ihren Auflösungen als Schwefelmetalle, welche sich meistens durch eine eigenthümliche Farbe auszeichnen, deshalb ist sowohl das Schwefelwasserstoffgas als auch das Schwefelwasserstoffwasser zu den empfindlichsten für den Pharmaceuten und Chemiker, sowie auch für den Gerichtsarzt unentbehrlichsten Reagentien sowohl bei qualitativen als auch bei quantitativen Untersuchungen der (schweren - oder) Erzmetalle zu rechnen. -In den Lösungen der Eisenoxydsalze, sowie der der chromsauren Salze bewirkt das Schwefelwasserstoffwasser nur eine Desoxydation, wodurch das Eisenoxyd in Oxydul, und die Chromsäure in Chromoxydul verwandelt, wäh-

^{*)} Da aber das Schwefelcalcium in der Regel etwas schwefelichtsauren Kalk enthält, so wird das Schwefelwasserstoffwasser unter Ausscheidung von Schwefel sehr leicht zersetzt, und es ist deshalb zur Auffindung des Bleis, sowie auch anderer Metalle, diesem stets das Schwefelwasserstoffwasser vorzuziehen.

rend die Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Schwefel milchig wird. Analog verhalten sich Chlor, Brom, Jod und schwefelige Säure. Das Verhalten des Schwefelwasserstoffs zu den Metallen variitt, d. h. mehrere werden durch Schwefelwasserstoffgas nicht als Schwefelmetalle gefällt, sondern meistentheils nur in im Wasser lösliche Schwefelmetalle verwandelt, dahin gehören die Metalle der Alkalien, die Erdalkalimetalle und die Erdmetalle. Andere Metalle dagegen werden aus ihren Lösungen mit freier Säure gefällt, dahin gehören folgende: Kadmium, Blei, Zinn, Wismuth, Kupfer, Quecksilber, Silber, Palladium, Rhodium, Osmium, Platin, Iridium, Gold, Tellur, Antimon, Molybdaen, Wolfram und Arsenik. Zu den fällbaren Metallen aus ihren Auflösungen ohne freie Säure gehören folgende: Mangan, Kobalt, Eisen, Nickel, Zink, Kadmium, Blei, Zinn, Wismuth, Kupfer, Quecksilber, Silber, Palladium, Rhodium, Osmium, Platin, Iridium, Gold, Tellur, Antimon, Molybdaen und Wolfram, von denen auch mehrere aus ihrer sauren Auflösung gefällt werden. Zu den fällbaren Metallen aus ihren Anflösungen mit freien Alkalien gehören folgende: Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Zink, Kadmium, Blei, Zinn, Wismuth, Kupfer, Quecksilber, Silber, Palladium, Rhodium und Osmium. Deshalb muß bei der Fällung der Metalle durch Schwefelwasserstoffwasser auf den Zustand der Flüssigkeit Rücksicht genommen werden. Die Farbe der Schwefelmetalle ist, wie schon oben gesagt wurde, verschieden, es können daher auch schon die meisten Metalle durch ihre verschiedene Färbung erkannt werden.

Gelbroth bis bräunlichroth wird das Antimon gefällt. Ebenso auch das Quecksilber aus Quecksilberoxydsalzen und Einfach-Chlorquecksilber, und das Blei aus Anderthalb-Chlorblei bei einem gewissen Verhältnisse der Quecksilbersalze und des Bleisalzes zum Schwefelwasserstoff*).

^{*)} Wackenroder's Anleitung zur Qualität chemischer Analysen. 1. Th. Jena 1836. S. 144.

Citrongelb werden folgende gefällt: Arsenik und Kadmium.

Blafsgelb wird das Zinnoxyd aus seiner Auflösung gefällt.

Bräunlich gelb wird das Osmium gefällt und un-

ter gewissen Verhältnissen auch das Wolfram.

Weifs werden folgende gefällt: Zink und Mangan, sowie auch die Quecksilberoxydsalze, wenn geringe Quantitäten Schwefelwasserstoffwasser angewandt werden, so daß also die Quecksilberoxydsalze vorwaltend bleiben.

Alle übrigen Metalle werden schwarzgefällt, die durch andere geeignete Reagentien dann zu unterscheiden sind.

In der Medicin wird die Lösung des Schwefelwasserstoffgases innerlich, sowie auch äußerlich zum Baden angewendet. Die Schwefelwässer enthalten außer dem hauptsächlich wirkenden Bestandtheil, Schwefelwasserstoffgas, noch Kohlensäure und verschiedene Salze und können nach Döbereiner's Vorschrift (dessen Anleitung zur Darstellung und Anwendung der Bäder und Heilwässer, Jena 1816.) künstlich dargestellt werden, und zwar zum Trinken auf folgende Weise, dass man 3 Pfund künstliches kohlensaures Wasser mit 6 bis 8 Gran Schwefelcalcium oder 3 Pfund Selterswasser mit 6 bis 8 Gran Schwefelnatrium vermischt, und zum Baden durch Zusammenmischen von 200 bis 250 Maafs Wasser mit 4 bis 8 Loth Schwefelcalcium, eben soviel gepulverter Kreide und 6 bis 12 Loth englischer Schwefelsäure, die zuvor mit Wasser verdünnt wurde. Eine andere Vorschrift zur Bereitung eines künstlichen Schwefelbades von Montain zu Lyon, siehe in Linde's Berl. Jahrb. d. Pharm. 1832. S. 380 - 385. Wird eine Lösung von 5fach Schwefelkalium nach und nach tropfenweise unter stetem Umrühren in verdünnte Salzsäure gegossen, so daß die Salzsäure vorherrschend bleibt, so bildet sich Chlorkalcium, während eine ölige Flüssigkeit

2) Wasserstoffschwefel HS5,

welche auch hydrothionige Säure genannt wird, eine Ver-

bindung, die von Scheele entdeckt wurde, zu Boden sinkt, und durch einen Stechheber von der obersten Flüssigkeit gesondert werden kann. — Der Wasserstoffschwefel bildet eine ölartige, durchsichtige, gelbe, in's Grünliche spielende Flüssigkeit, bleicht Lakmuspapier, besitzt einen widerlich brennenden Schwefelgeschmack und den Geruch nach faulen Eiern; in der Wärme, sowie durch Berührung anderer fester Körper und an der Luft wird derselbe zersetzt. Mit den Alkalien bildet er die officinellen Schwefellebern.

Auch mit dem Chlor, Brom und Jod geht der Schwefel Verbindungen ein, von denen besonders die Verbindung des Jods mit dem Schwefel, welche durch gelindes Zusammenschmelzen eines innigen Gemenges von 8 Theilen Jod und 1 Theil Schwefel bereitet wird (ein Glaskölbchen kann dazu angewendet werden), von Biett (Magazin f. Phar. Bd. 21. S. 82.) als ein vorzügliches Mittel gegen hartnäckige Hautausschläge, Lepra u. s. w. empfohlen worden ist.

9) Phosphor (Phosphorus).

Chemisches Zeichen P. = 15,72.

Synonyme. Brandt'scher oder Kunkel'scher

Phosphor *) (Lichtträger).

Gesichtliches. Derselbe wurde im Jahre 1669 von Brandt, einem verunglückten Kaufmanne zu Hamburg, entdeckt, der ihn bei seinen alchymistischen Untersuchungen aus dem menschlichen Harne darstellte, später, 1674, mit den Untersuchungen Brandt's unbekannt, wurde er auch von Kunkel dargestellt, und fast gleichzeitig in England von Boyle. Diese Verfahrungsarten wurden später von Marggraff, Scheele und Gahn verbessert, und sie zeigten, das der Phosphor aus der Phosphor-

^{&#}x27;) In frühern Zeiten gab man einem jedem Körper dem Namen Phosphor, welcher fähig war, leuchtend zu werden, ohne daß er erhitzt wurde. Sein Name Phosphor ist von den griechischon Wörtern φως (Licht) und φέρω (ich trage) gebildet.

säure, einem Bestandtheil der thierischen Knochen, dargestellt werden könne.

Vorkommen. Derselbe kommt nie frei, sondern stets gebunden vor, oxydirt als Phosphorsäure sowohl im Mineral-, als auch Thier- und Pflanzenreiche, und zwar im Mineralreiche in Kalk gebunden als Apatit (Spargelstein) u. s. w., im Thierreiche an Kalk in den Knochen und im Pflanzenreiche an Talkerde gebunden, besonders vorwaltend in den Pflanzen der Familie der Gramineen.

Bereitung. Der Phosphor wird nur in chemischen Fabriken bereitet, und zwar aus der sauren phosphorsauren noch Kalk enthaltenden Phosphorsäure, welche durch Schwefelsäure aus den gebrannten Knochen dargestellt wird. Zu diesem Zwecke wird dieselbe bis zur Syrupsconsistenz verdampft, hierauf wird derselben allmählig so viel Kohle hinzugesetzt, bis das Gewicht derselben 1 der angewandten Phosphorsäure beträgt; diese Mischung wird dann geglüht und in eine irdene Retorte gegeben, deren Hals in eine Vorlage mündet, in welcher sich Wasser befindet, der Hals der Retorte muss jedoch ungefähr 1 Zoll tief unter dem Wasserspiegel des Wassers in die Vorlage zu stehen kommen, damit die entweichenden Phosphordämpfe im Augenblicke ihres Freiwerdens condensirt werden und damit den hier zugleich nebst dem Phosphor gebildeten, freiwerdenden Gasarten, als Kohlensäure- und Kohlenoxydgas ein Ausweg aus der Vorlage gestattet ist, so befestigt man durch den Tubus derselben eine solche Gasleitungsröhre, deren Schenkel ab in ein Glas mit Wasser mündet. Der Inhalt der Retorte wird dann so lange dem Glühen ausgesetzt, als sich noch Gasblasen zeigen. Der so von dem Wasser verdichtete und unter dem Wasser befindliche Phosphor, wird dann noch feucht vorsichtig zerkleinert, in zum Theil mit Wasser gefüllte Glasröhren gebracht, welche unten durch Korke verschlossen sind und in kochendes Wasser gestellt; ist dann der Phosphor in den Röhren flüssig geworden, so werden die oben aufschwimmenden Unreinigkeiten weggenommen und zum

Abkühlen in kaltes Wasser gestellt, worauf dann der Phosphor ausgestofsen werden kann, und so erhält man ihn in Stengeln, wie er im Handel vorkommt. Wird Phosphorsäure (Phosphor und Sauerstoff) mit Kohle in der Glühhitze behandelt, so wirkt die Kohle auf die Phosphorsäure entsauerstoffend, bildet mit demselben (dem Sauerstoffe) theils Kohlensäure-, theils Kohlenoxydgas, der Phosphor wird dadurch isolirt, tritt dampfförmig auf, und indem diese gasförmigen Producte in das in der Retorte befindliche Wasser gelangen, wird der Phosphor condensirt, das Kohlensäure- und Kohlenoxydgas dagegen entweichen durch die in dem Tubus angebrachte Glasröhre. Ofters entsteht außer den bereits angeführten gasförmigen Producten noch Phosphorwasserstoffgas, eine Gasart, die sich an der Luft entzündet und häufig zu gefährlichen Explosionen Veranlassung giebt. Es ist deshalb bei der Bereitung die größte Vorsicht nöthig. Auch muß derselbe, da sich der Phosphor schon bei der gewöhnlichen Temperatur entzündet, stets unter reinem Wasser in, vor dem Lichte geschützten Räumen aufbewahrt werden. Nach Wöhler kann der Phosphor auch durch Destillation eines innigen Gemenges von Beinschwarz, Kieselerde (Sand) und etwas Kohlenpulver dargestellt werden.

Reinigung des Phosphors. Die gewöhnliche Weise, den Phosphor von seinen mineralischen, beigemengten Unreinigkeiten zu befreien, besteht in einem mehrmaligen Umschmelzen unter Wasser, in einer nochmaligen Destillation, oder daß er in seinem geschmolzenen Zustande unter Wasser durch Gemsenleder gedrückt wird. Enthält indeß der Phosphor Arsenik, so wird er durch diese Verfahrungsarten von demselben nicht befreit. Dieß gelingt, wie ich mich durch mehrmalige angestellte Untersuchungen überzeugt habe, wenn derselbe in salpetersäurehaltigem Wasser (auf 5 Theile destillirtes Wasser 1 Theil Salpetersäure) in einer Porcellanschale in einem Wasserbade gelinde ½ Stunde lang im Schmelzen unterhalten wird, wobei derselbe unter stetem, aber vorsichtigem Umrühren mit einem Glasstabe in Bewegung erhalten wird,

so daß das salpetersäurehaltige Wasser mit allen Theilen des geschmolzenen Phosphors in Berührung kommt, wobei die Temperatur von $+45-50^{\circ}$ R. nicht zu überschreiten ist. Das salpetersäurehaltige Wasser wird abgegossen, der Phosphor wiederholt mit kaltem Wasser übergossen, und zwar so lange, bis das Abwaschwasser Lakmuspapier nicht mehr röthet. Der auf diese Weise er-

haltene Phosphor ist dann als rein anzusehen.

Eigenschaften. In seinem reinen Zustande erscheint er bei gewöhnlicher Temperatur fest, hellgelb, biegsam, zähe, halbdurchscheinend. Aus seiner Lösung in Ather, Steinöl, besonders aus seiner Verbindung mit Schwefel, krystallisirt er in regelmäßigen Octaedern und Rautendodecaedern, wird bei einer Temperatur von 36° R. flüssig, siedet bei 240° R., verwandelt sich in Gas und kann daher bei dieser Temperatur überdestillirt werden. Sein spec. Gew. beträgt 1,77. Schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft stößt der Phosphor weiße Nebel aus, die einen eigenthümlichen, knoblauchartigen Geruch verbreiten und im Dunkeln leuchten. Diese Eigenschaft beruht auf einer langsamen Verbrennung (d. h. die Neigung des Phosphors sich mit dem atmosphärischen Sauerstoffe zu verbinden), deshalb muß er auch stets unter Wasser aufbewahrt werden. Ist der Phosphor längere Zeit dem Lichte ausgesetzt, so wird er braunroth gefärbt, und wird er längere Zeit unter Wasser aufbewahrt, so überzieht er sich mit einer weißen Kruste, welche nach Pelouze als ein Hydrat des Phosphors angesehen wird, nach H. Rose dagegen als feinzertheilter Phosphor zu betrachten ist. Wird er unter warmem Wasser geschmolzen und, nachdem der Phosphor flüssig geworden, so lange geschüttelt, bis das Wasser kalt geworden ist, so erhält man den Phosphor in höchst feinzertheiltem Zustande. In Wasser ist er unlöslich, löslich dagegen in Alkohol, Äther und fetten Ölen. Die Lösung des Äthers in Phosphor bildet den officinellen Phosphoräther, welcher durch Übergießen des feinzertheilten Phosphors mit Ather unter öfterm Bewegen der Flüssigkeit erhalten wird. In einer Unze gephosphorten Athers sind ungefähr 2 Gran aufgelöst. Wegen seiner leichten Zersetzbarkeit darf er nie auf zu lange Zeit vorräthig gehalten werden und muß in kleinen Drachmengläsern aufbewahrt werden. Seine Güte beurtheilt man, daß man etwas auf ein Stück Zucker gießt, wodurch der Zucker im Dunkeln leuchten muß; findet dieses nicht statt, so ist anzunehmen, daß der Phosphor schon oxydirt ist. Das Linimentum phosphoratum erhält man nach der Ph. Bordurch Behandeln von 12 Gran Phosphor mit einer Unze Mandelöl, in gelinder Wärme und Abgießen von dem etwa noch ungelösten Phosphor. Der Phosphor wirkt giftig, als Gegenmittel wendet man Magnesia usta in Wasser suspendirt an.

Prüfung. Er muß die oben angezeigten Eigenschaften besitzen; wird er mit Salpetersäure in der Wärme behandelt, so darf auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser kein gelber Niederschlag erfolgen; ebenso darf auf Zusatz von Chlorbaryum kein in Salzsäure unlöslicher Niederschlag entstehen; im erstern Falle würde er Arsenik, im letztern dagegen Schwefel enthalten. Über den Arsenikgehalt des Phosphors vergl. auch Buchner's Repertor. 2. Reihe Nr. 19., oder Vogét's Notizen 1. B. S. 83 u. 84.

Anwendung. In der Medicin wird er in kleinen Gaben innerlich und äußerlich angewendet, in der Pharmacie zur Darstellung der reinen Phosphorsäure, sowie auch in der Technik zur Bereitung der Phosphorfeuerzeuge.

Verbindungen des Phosphors mit dem Sauerstoffe.

Schon das Leuchten des Phosphors im Dunkeln, welches, wie ich schon erwähnt habe, in einer langsamen Verbrennung, Oxydation, beruht, zeigt hinlänglich, dass der Phosphor eine beträchtliche Affinität zu dem Sauerstoffe zeigt. Bis jetzt kennt man 4 Oxydationsstufen des Phosphors: das rothe Phosphoroxyd, die unter-

phosphorige-, die phosphorige- und die Phosphorsäure. Von Einigen wird noch die Unterphosphorsäure, welche nur als ein Gemisch von phosphoriger- und Phosphorsäure anzusehen, als eine eigenthümliche Oxydationsstufe des Phosphors angesehen. Von diesen genannten Oxydationsstufen ist indess nur die Phosphorsäure als ein Gegenstand der pharmaceutischen Praxis anzusehen.

1) Phosphoroxyd nach Pelouze P3 O.

Wird nach Böttger (Annal. d. Pharmac. XXIX. S. 82-84.) rein dargestellt, wenn das durch Verbrennen des Phosphors unter Wasser (welches geschieht, indem man in den unter Wasser geschmolzenen Phosphor Sauerstoffgas hineinleitet) erhaltene noch überschüssige phosphorhaltige Phosphoroxyd mit Schwefelalkohol und Alkohol zu gleichen Vol. übergiesst, schüttelt und einige Zeit stehen läßt, die Flüssigkeit, welche den überschüssigen Phosphor enthält, abgießt, das Verfahren mehrere Male wiederholt und das rückständige Oxyd an der Luft oder im Vacuum über Schwefelsäure trocknet. Es bildet geruchund geschmacklose, zinnoberrothe Flocken. Über die Verbrennung des Phosphors mit Sauerstoff vgl. Le Verrier, Linde's Berl. Jahrb. Jahrg. 1838. S. 321 u. s. f. Nach Mulder (Journ. f. pr. Chem. Bd. 13. Heft 6.) soll die weiße Kruste des Phosphors eine Verbindung von Phosphorwasserstoff und Phosphoroxyd seyn. (?)

Unterphosphorige Säure (Acidum hyperphosphorosum) P² O.

Diese Verbindung wurde von Dulong entdeckt und von H. Rose untersucht. Sie entsteht bei der Zerlegung der Phosphoralkalien mit Wasser, und wird nach Rose im wäßrigen Zustande durch Zersetzung des unterphosphorigsauren Baryts mit Schwefelsäure, Digeriren des Filtrats mit Bleioxyd, Wegschaffen des überschüssigen Bleioxyds mit Schwefelwasserstoffgas, Filtriren und Verdampfen erhalten. Sie bildet eine syrupsdicke Flüssigkeit

von beißend scharfem Geschmack, wird beim Erhitzen unter Entwickelung und Hinterlassung von Phosphorsäure zerlegt, und bildet mit den salzfähigen Basen in Wasser leicht lösliche, zerfließliche Salze.

3) Phosphorige Säure (Acidum phosphorosum) P² O³.

Wurde von Dulong untersucht, und entsteht bei der Behandlung des Phosphors mit verdünnter Salpetersäure, beim Zerlegen des Chlorphosphors mit Wasser, beim unvollkommenen Verbrennen des Phosphors. Sie bildet im wasserleeren Zustande ein weißes, flüchtiges, voluminöses Pulver, und mit den Basen die phosphorigsauren Salze.

4) Phosphorsäure (Acidum phosphoricum) $P^2 O^5$, oder $P = 15,72 + O^5 = 40 \text{ (PO}^5 55,72)$.

Geschichtliches. Sie wurde 1712 von Homberg durch Verbrennen des Phosphors dargestellt, obwohl es nicht unwahrscheinlich zu seyn scheint, daß sie früher schon Boyle kannte; von Margraf wurde sie 1740 aus dem Urinsalze dargestellt, 1769 lehrte sie Scheele aus der Knochenerde darstellen und Lavoisier verdanken wir zuerst die Kenntniß ihrer Zusammensetzung.

Vorkommen. In der Natur kommt sie nie rein, sondern gebunden an salzfähige Basen vor, und zwar verbreitet in allen 3 Naturreichen (vergl. S. 367).

Bereitung. Sie kann 1) entweder durch Oxydation des reinen Phosphors oder 2) aus ihrer Verbindung mit Kalk (Knochenerde) durch Schwefelsäure dargestellt werden.

Durch Oxydation wird sie erhalten, indem man Phosphor in offene Glasröhren giebt, welche in einen Trichter gelegt werden, der auf einer Schale ruht, hierauf wird das Ganze mit einer tubulirten Glasglocke bedeckt, in welche man oben etwa, ½ Zoll weite an beiden Enden offene Glasröhre einkittet, damit dem Phosphor fortan neue Antheile von atmosphärischem Sauerstoff zugeführt werden; da-

durch erhält man die Unterphosphorsäure (?), welche Wasser anzieht und so in die untergesetzte Schale abfliefst. Dieser so erhaltenen Säure wird dann so lange unter Erhitzen Salpetersäure hinzugesetzt, bis sich keine rothen Dämpfe von salpetriger Säure mehr erzeugen. Bei diesem Process oxydirt sich der Phosphor auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffs, es bildet sich Phosphorsäure und phosphorige Säure, welche durch den Zusatz von Salpetersäure in vollkommene Phosphorsäure umgewandelt Nach Geiseler (Archiv der Pharmac. XIX. S. 313-320.) wird sie durch Oxydation des Phosphors mittelst Salpetersäure und zwar, wie ich mich überzeugt habe, rein erhalten, wenn 1 3 Phosphor unter 4 3 Wasser, die mit einer halbe Unze Salpetersäure vermischt sind, geschmolzen, das Ganze umgerührt und nach dem Erkalten die Flüssigkeit abgegossen wird. Dieses Verfahren wird noch mehrere Male wiederholt, der so behandelte Phosphor wird dann in einem Kolben mit 12 Unzen reiner Salpetersäure von 1,205 spec. Gew. übergossen, der Kolben mit einem tubulirten Helm versehen, eine Vorlage unverkittet angelegt und das Gemenge im Kolben anfänglich schwach, dann allmählig stärker und zwar so lange erhitzt, bis der Phosphor aufgelöst ist. Ist die Auflösung noch nicht erfolgt, wenn etwa noch 8 3 Flüssigkeit im Kolben sind, dann wird das Überdestillirte aus der Vorlage (die übergegangene Salpetersäure) durch den Tubulus des Helms in den Kolben zurückgegossen und so lange erwärmt, bis der Phosphor aufgelöst ist *). Nach erfolgter Auflösung des Phosphors wird die Flüssigkeit in eine Porcellanschale gegossen, bis zum Sieden erhitzt, und so lange nach und nach Salpetersäure hinzugesetzt, bis sich auf einen neuen Zusatz keine rothen Dämpfe von salpetriger Säure mehr bilden. Hierauf wird sie dann so lange

^{&#}x27;) Gut ist es, wenn die Temperatur nicht zu hoch gesteigert wird, damit man durch die in diesem Falle sich in zu großer Menge bildenden rothen Dämpfe nicht verhindert werde, den Inhalt des Kolbens zu beachten.

erhitzt, bis die entweichenden Dämpfe Lakmuspapier nicht mehr röthen (bis also die Salpetersäure verjagt ist) und die Flüssigkeit Syrupsconsistenz angenommen hat. Dann wird sie mit soviel aq. destill. verdünnt, dass das Gesammtgewicht der ganzen Flüssigkeit 16 3 beträgt; sodann läßt man eine Zeit lang einen Strom von Schwefelwasserstoffgas hindurchgehen, das Gefäss wird bedeckt und an einem mäßig warmen Ort einige Zeit stehen gelassen, von dem gebildeten Niederschlage abfiltrirt, durch Erwärmen von dem Schwefelwasserstoffgase befreit und so viel Wasser hinzugesetzt, bis das Gewicht der ganzen Säure 13 Unzen beträgt. Die so dargestellte Säure besitzt ein spec. Gew. von 1,130-1,135 und ist durchaus frei von allen Verunreinigungen *). Bei diesem Process wird der Phosphor auf Kosten des Sauerstoffs der Salpetersäure verwandelt, wobei rothe Dämpfe von salpetriger Säure entstehen. Besonders zu Anfang bildet sich erst phosphorige Säure, erst später, bei einem gewissen Concentrationsgrad der Flüssigkeit, wird die phosphorige Säure in Phosphorsäure verwandelt, daher das plötzliche Auftreten der salpetrigen Säure, was namentlich zu Ende der Operation wahrzunehmen ist. Über das Verhalten des Phosphors zu Salpetersäure vergl. Buchnerj., Buchner's Repert. XV. S. 215-223., und Schönbein, Erdm. Journal f. pr. Ch, XVI, S. 121 - 125.

Aus den weißgebrannten Knochen (Knochenasche genannt, bestehend aus phosphorsaurem Kalk, etwas kohlensaurem Kalk mit einem Gehalt von phosphorsaurer Bittererde und Spuren von Fluorcalcium) wird sie erhalten, wenn 20 Theile in ein großes Gefäß gebracht, mit 60 bis 80 Theilen Wasser angerührt und 18 Theile Schwefelsäure von 1,85 spec, Gew. unter Umrühren zugesetzt werden; nachdem man die Masse ungefähr ½—1 Tag lang stehen gelassen hatte, wird die Masse mit noch mehr Wasser verdünnt, wiederum eine Zeit stehen gelassen, und damit die

Dieses Verfahren eignet sich besonders für pharmaceutische Laboratorien.

Zerlegung der Knochenasche durch die Schwefelsäure vollkommner geschieht, wird die ganze Masse eine Zeit lang gekocht oder 1 Tag lang der Digestionswärme ausgesetzt. Hierauf wird die Flüssigkeit von dem gebildeten Gypse abgegossen, der Rückstand wiederholt mit Wasser behandelt, ausgepresst und die Flüssigkeit bis zur Syrupsconsistenz verdampft, wobei tropfenweise Schwefelsäure hinzugesetzt wird, und zwar so lange, bis in einer abfiltrirten Probe keine weisse Trübung erfolgt. Dann wird die Masse mit ihrem gleichen Gewichte Wasser verdünnt und 1 Tag ruhig stehen gelassen, damit sich der Gyps absetzen kann, diese geklärte Flüssigkeit wird dann von dem ausgeschiedenen Gypse abgegossen, und endlich, um die letzten Antheile von Gyps und die noch aufgelöste Bittererde (Talkerde) zu entfernen, wird die Flüssigkeit bis zur Syrupsconsistenz verdampft, mit Alkohol vermischt und 1 Tag ruhig stehen gelassen; durch diese Behandlung löst sich die reine Phosphorsäure in dem Alkohol, der Gyps und die Talkerde dagegen bleiben als unlösliche Substanzen zurück, welche durch Filtriren von der Phosphorsäure getrennt werden. Der Alkohol wird dann abdestillirt, die rückständige Säure wird mit Wasser verdünnt und mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt, um den Arsenik als Schwefelarsenik abzuscheiden; die Flüssigkeit wird hierauf wiederum filtrirt, und bis zur Syrupsconsistenz in einem silbernen Tiegel geschmolzen und auf ein kaltes Blech gegossen; die so dargestellte Säure wird dann in hermetisch verschlossenen Gefäßen mit der Aufschrift: Acidum phosphoricum glaciale aufbewahrt. Bei der Berührung der phosphorsauren Kalkerde mit Schwefelsäure wird Gyps gebildet, welcher sich abscheidet, während die Phosphorsäure in der überstehenden Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Wasserfrei erhält man die Phosphorsäure, wenn Phosphor über Quecksilber in Sauerstoffgas verbrannt wird. Ein anderes Verfahren von Marchand siehe Journ. f. pr. Chem. XVI. S. 373 u. 374. oder ph. Centralbl. Jahrg. 1839. S. 225 u. 226. Eigenschaften. Mit dem Wasser bildet die Phos-

phorsäure 3 Hydrate, die sich hinsichtlich ihrer Eigenschaften von einander wesentlich unterscheiden. Die gewöhnliche Phosphorsäure enthält 3 M.G. Wasser und wird in durchsichtigen, zerfliefslichen Krystallen erhalten, wenn concentrirte Phosphorsäure der Kälte ausgesetzt wird. Wird dieses Hydrat bis auf 170° R. erhitzt, so wird es unter Verlust von & Wasser in Pyrophosphorsäure verwandelt; in diesem Zustande enthält sie nur noch 2 M.G. Wasser und erzeugt in den Lösungen der Silbersalze einen weißen Niederschlag; wird sie endlich bis zum Rothglühen erhitzt, so erhält man die dritte Modification der Phosphorsäure, welche von Graham Metaphosphorsäure genannt wird, und sich von der Pyrophosphorsäure dadurch unterscheidet, dass sie in den Lösungen der Silbersalze einen weißen, klebrig werdenden Niederschlag, in den von Chlorbaryum einen opalweißen, flockigen Niederschlag erzeugt und das Eiweifs coagulirt. Übrigens erscheint die wasserfreie Phosphorsäure in weißen Flocken, die wasserhaltige als ein durchsichtiges, farbloses Glas, welches das Wasser leicht anzieht, einen rein sauren Geschmack hat, Lakmuspapier röthet und noch unter der Weißglühhitze verflüchtigt wird. Die concentrirte Lösung von Syrupsconsistenz besitzt ein spec. Gew. von 2, läfst sich in allen Verhältnissen mit Wasser mischen und ist in Alkohol löslich. - Aus Obigem also geht hervor, dass die Phosphorsäure bei gleicher Zusammensetzung dennoch unter verschiedenen Zuständen existiren kann; solche Körper, die bei gleicher Zusammensetzung dennoch verschiedene Eigenschaften haben, nennt man, von l'oos, gleich, und μέρος, Theil, isomerische Körper.

Prüfung. Die officinelle, wasserhaltige reine Säure muß ein spec. Gew. von 1,255—1,185 besitzen, durch Alkohol nicht getrübt werden, sonst enthielt sie phosphorsauren Kalk oder Talkerde; wird sie mit Kupferfeile erhitzt, so dürfen sich keine rothen Dämpfe von salpetriger Säure bilden, sonst enthielt sie Salpetersäure; sie muß geruchlos seyn, beim Schütteln mit rothem Quecksilberoxyde darf sich kein weißes Salz und nach einiger Zeit

kein metallisches Quecksilber ablagern, sonst enthielt sie phosphorige Säure. In diesem Falle muß sie durch einen Zusatz von Salpetersäure unter Erhitzen in vollkommene Phosphorsäure umgewandelt werden; durch salpetersauren Baryt darf kein in Salpetersäure unlöslicher Niederschlag gebildet werden. Schwefelwasserstoffwasser darf keine Veränderung hervorbringen; entsteht ein gelber Niederschlag, so enthielt sie Arsenik, erscheint der Niederschlag schwarz, so enthält sie anderweitige metallische Verunreinigungen, als Kupfer, Blei, Gold u. s. w.

Anwendung. Die Säure wird sowohl innerlich als auch äußerlich angewandt, wobei die gleichzeitige Anwendung von Kalk-, Quecksilber- und Bleisalzen vermieden werden muß.

Mit den Basen bildet die Phosphorsäure Salze, und zwar enthalten sie 3 M.G. Basis, von denen die Verbindungen der Phosphorsäure mit den Metalloxyden 3 M.G. fixer Basis enthalten, wogegen die Verbindung der Phosphorsäure mit den Alkalien entweder 3 M.G. oder 2 M.G. Alkali und 1 M.G. Wasser enthalten; es kann demnächst auch in diesen Salzen das Wasser das 3. M.G. Alkali ver-Alle phosphorsauren Salze mit alkalischer Basis sind in Wasser löslich, fällen die Metalloxyde aus ihren Verbindungen mit Säuren, und werden die Salze mit 2 M.G. fixer Basis geglüht, so werden sie in pyrophosphorsaure und metaphosphorsaure Salze umgewandelt, eine Veränderung, die bei den, die 3 M.G. fixer Basis enthalten nicht stattfindet. - Die Pyro-, sowie Metaphosphorsäure bilden mit den salzfähigen ebenfalls Salze. Die pyrophosphorsauren Salze enthalten nur 2 M.G. fixer Basis, die sauren dagegen 1 M.G. fixer Basis und 1 M.G. Wasser, welches die Stelle des 2ten M.G. fixer Basis übernimmt, indess durch Kochen mit starken Säuren werden die pyrophosphorsauren Salze wieder in gewöhnliche phosphorsaure Salze verwandelt. Die metaphosphorsauren Salze enthalten nur 1 M.G. fixer Basis, und werden sie mit Alkalien geschmolzen oder geglüht, so werden je nach der Menge

derselben entweder pyrophosphorsaure oder phosphorsaure Salze gebildet.

Mit dem Wasserstoffe bildet der Phosphor theils gasförmige, das nicht selbst entzündliche und das selbst entzündliche Gas, theils feste Producte. Das nicht von selbst entzündliche Phosphorwasserstoffgas entsteht am Reinsten nach H. Rose beim Erhitzen der wasserhaltenden phosphorigen und unterphosphorigen Säure. Es ist ein farbloses Gas, hat einen widerlichen Geruch nach faulen Eiern, besitzt ein spec. Gew. von 1,1846, eingeathmet wirkt es tödtlich. Das selbst entzündliche Phosphorwasserstoffgas erhält man, wenn Phosphor mit Ätzkalilauge oder Kalkhydrat in einer kleinen, mit einer Gasleitungsröhre versehenen Glasretorte erhitzt wird. Dieses Gas ist farblos, hinsichtlich seiner Wirkung auf die Geruchsorgane verhält es sich mit den erstern analog, besitzt nach Dumas ein spec. Gew. von 1.761 und entzündet sich an der Luft, wobei es einen weifsen Rauch von Phosphorsäure bildet. Die Irrlichter sollen ebenfalls Phosphorwasserstoffgas seyn. (?) - Der feste Phosphorwasserstoff entsteht beim Auflösen von Phosphorkalium in Wasser und stellt ein gelbes oder gelbweißes Pulver dar. Indess keine von diesen genannten Verbindungen des Phosphors mit dem Wasserstoffe ist offi-Über Phosphorwasserstoff und seine Verbindung mit Jodwasserstoff vergl. H. Rose, Poggend. Annal. XLVII. S. 633 - 639.

Ebenso verbindet sich der Phosphor mit dem Stickstoffe, Chlor, Brom, Jod, Schwefel, und mit den Metallen verbindet er sich selbst unter Wasser mit Feuerentwickelung. Die Phosphormetalle sind fest, meistens spröde, und besonders die Verbindung des Phosphors mit den Alkalimetallen werden von dem Wasser unter Entwickelung von Phosphorwasserstoffgas zersetzt, eine Eigenschaft, wodurch sie von den Schwefelmetallen unterschieden werden können.

10) Kohlenstoff (Carbonium).

Chemisches Zeichen C = 6,1.

Synonyme. Kohle, Carbo.

Geschichtliches. Der Kohlenstoff als Thierund Pflanzenkohle ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt, indess in seinem reinen Zustande als Diamant wurde er erst von Lavoisier erkannt.

Vorkommen. Rein findet sich der Kohlenstoff als Diamant in den verschiedensten Farbennüançen, krystallisirt in regelmäßigen Octaedern, in Verbindung mit Eisen, Wasserstoff, Stickstoff u. a. K., als Graphit, Anthracit, Steinkohle, in Verbindung mit Sauerstoff als Kohlensäure, mit Wasserstoff als Steinöl, Sumpfluft u. s. w. Ferner macht er einen bildenden Bestandtheil aller thierischen und vegetabilischen Körper aus.

Officinelle Kohlenarten.

Graphit (Graphites), Plumbago, Reissblei.

Derselbe findet sich im Urgebirge, namentlich im Granit, Glimmer- und Thonschiefer in einzelnen Lagern, und zuweilen im Urkalk eingesprengt. Am Reinsten ist er bis jetzt in England, bei Borrowdale in Cumberland, gewonnen worden. Er kommt theils derb, theils krystallisirt in 6seitigen Tafeln vor, besitzt eine eisengraue Farbe, ist stark glänzend, schmuzt ab, giebt einen bleigrauen Strich, fühlt sich fettig an, ist geruch und geschmacklos, sein spec. Gew. beträgt 2,2, und besteht nach Prinsep*) in 100 Theilen aus 53,4 Kohle, 7,9 Eisen und 36,0 Kalk und Talkerde, wogegen der von Baneros in Brasilien so rein seyn soll, dass er beim Verbrennen kaum eine Spur von Asche hinterläst. Zum pharmaceutischen Gebrauch wird der käusliche gereinigt, und dieses geschieht nach der pr. Ph., indem 1 Pfund käuslicher Graphit

[&]quot;) Vergl. Edinb. n. phil. J. XII. 1832. S. 346 ff. Gloker, mineralog. Jahreshefte H. 3. 1833., u. pharmac. Centralb. Jahrg. 1835. S. 222.

1 Stunde hindurch mit Wasser gekocht wird; dieses Wasser wird hierauf abgegossen, mit Salpeter - und Salzsäure, von jeder 2 Unzen, die vorher mit 8 Unzen Wasser verdünnt worden waren, übergossen, 24 Stunden lang digerirt, die Flüssigkeit abgegossen, wiederholt mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und als Graphites depuratus aufbewahrt.

Prüfung. Enthält er Wasserblei, so giebt er auf Porcellan gerieben einen graugrünen Strich, wird der gereinigte mit Wasser angerieben, so darf Lakmuspapier nicht von demselben geröthet werden, sonst war er nicht gehörig ausgewaschen. Wird er mit verdünnter Salpetersäure digerirt, so darf die filtrirte Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoffgas keine Veränderung erleiden, sonst würde das auf einen Gehalt von metallischen Verunreinigungen, als Kupfer, Blei u. s. w. hinweisen. Endlich darf er, vor dem Löthrohre behandelt, keine schwefelige Säure (erkennbar durch den eigenthümlichen, stechenden Geruch) entwickeln, in diesem Falle würde er Schwefel enthalten.

Anwendung. In der Medicin wird er sowohl äufserlich mit Fett, als auch innerlich angewandt. Wird er mit Quecksilber abgerieben, so erhält man den Aethiops graphitae. Außerdem wird er gebraucht zu den Ypsertiegeln, welche aus Thon und Graphit bestehen, zu Bleistiften, sowie auch als Friction verhinderndes Mittel, um die Zapfen u. s. w. bei Maschinen damit zu bestreichen.

Werden organische, sowohl thierische als vegetabilische, Körper in verschlossenen Gefäßen einer höhern Temperatur ausgesetzt, d. h. geglüht, so werden sie unter Entwickelung von festen, tropfbarflüssigen und gasförmigen Producten unter Hinterlassung von Kohle zerstört; und zwar wird der Rückstand von den thierischen Körpern Carbo animalis, dagegen der von vegetabilischen Körpern Carbo vegetabilis genannt. Zur Bereitung der Thierkohle können alle thierischen Theile, als Fleisch, Knochen, Klauen, Blut u. s. w. *) benutzt werden, und zur Berei-

^{*)} Die zu pharmaceutischen, chemischen Zwecken bestimmte Kohle

tung der vegetabilischen Kohle, zum pharmaceutischen. medicinischen Gebrauch, wähle man insbesondere leichtere Holzarten, als Lindenholz. Besonders zu Zahnpulvern eignet sich ganz vorzüglich Kork. Nach der pr. Pharmac, soll die zu medicinischem Gebrauch bestimmte vegetabilische Kohle im gröblich gepulverten Zustande zuvörderst mit einer hinreichenden Menge Wasser ausgekocht und in einem mit einem Loch versehenen Deckel verschlossenen Schmelztiegel so lange geglüht werden, bis keine Dämpfe mehr entweichen; die zurückbleibende Kohle wird hierauf schnell gepulvert und in hermetisch verschlossenen Gläsern mit der Aufschrift: Carbo praeparatus, praparirte Kohle, s. Carbo purus, reine Kohle, außbewahrt. Fast rein erhält man die Kohle nach Döber einer (S. dessen Handbuch der pharmaceutischen Praxis), wenn man Lampen - oder Kienruss mit Alkohol befeuchtet, in einen Tiegel fest einstampft, diesen bedeckt und dann 3 Stunde lang der nach und nach bis zum Weißglühen gesteigerten Hitze eines Windofens aussetzt.

Eigenschaften. Die vegetabilische, sowie die thierische Kohle erscheint schwarz, doch unterscheidet sich die erstere von letzterer durch ein intensiveres Schwarz, durch Mangel an Metallglanz, leichtere Entzündbarkeit

muss, um sie zum Entfärben der Salzlösungen mehr geeigneter zu machen, in einen porösern Zustand verwandelt werden; dieß geschieht nach Döbereiner, wenn man die sein zerriebene Kohle von Knochen u. s. w. mit ihrem doppelten Gewichte gereinigter Potasche innigst vermengt, das Gemenge in einem bedeckten hessischen Schmelztiegel 1 Stunde lang der Rothglähhlitze aussetzt, und die geglähte Masse nach dem Erkalten erst mit wenigem Wasser auskocht, wodarch eine noch potaschenhaltige Auflösung von Blutlaugensalz (Cyaneisenkalium) erhalten wird, und hierauf so lange mit reinem kochenden Wasser auswäscht, bis dieses das Curcumapapier nicht mehr bräunt. Die rücksändige Kohle wird hierauf getrocknet, noch einmal für sich schwach geglüht und in hermetisch verschlossenen Gläsern als Carbo animalis praeparatus außewahrt.

und größere Brennbarkeit, sowohl die Holzkohle, als überhaupt jede andere Kohlenart ist bei Ausschluss der Luft völlig feuerbeständig, unschmelzbar, Leiter der Electricität (der Diamant ausgenommen), und gehört zu den schlechtesten Wärmeleitern. An der Luft verbrennt sie auf Kosten des Sauerstoffs und bildet Kohlensäuregas, wobei die vegetabilischen Kohlen, je nach der angewandten Holzart, mehr oder weniger Rückstand hinterlassen, welcher Asche genannt wird (ein Gemenge aus kohlensauren Salzen, als kohlensaures Kali, Natron, Kalk, mit einem Gehalt von Kieselerde, Manganoxyd und Eisenoxyd). Die thierische Kohle enthält außer Stickstoff und basisch phosphorsaurem Kalk nach Dr. Franz Döbereiner auch Schwefelcalcium, Kochsalz, kohlensaures und pyrophosphorsaures Natron. Von diesen accessorischen Verunreinigungen kann sie indess durch Digeriren mit verdünnter Salzsäure und Aussüßen mit Wasser befreit werden. - Die Kohle zeichnet sich durch zwei ungewöhnliche Eigenschaften aus, sie besitzt 1) die höchst merkwürdige Eigenschaft, aus Flüssigkeiten aufgelöste Körper abzuscheiden, und obwohl zu diesem Zweck schon die vegetabilische Kohle ziemlich ausreichend ist, so zeigt sich dieses Vermögen in einem hohen Grade besonders bei der thierischen Kohle, die man vorher durch Glühen mit Potasche und Auslaugen derselben mit Wasser in einen porösern Zustand verwandelt hatte *). Bringt man z. B. in eine verdünnte Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd ein Stück glühende Kohle, so findet man nach kurzer Zeit die Kohle theils verkupfert, theils mit den buntesten Farben angelaufen. Digerirt man ferner eine eisenhaltige Salzauflösung, z. B. den eisenhaltigen Alaun mit Kohle, und untersucht nach einiger Zeit die von der Kohle abfiltrirte Flüssigkeit, so verhalten sich die die Eisen in-

^{*)} Der metallglänzenden Kohle, welche von Körpern dargestellt wurde, die vor der Verkohlung schmelzen, fehlt diese Eigenschaft gänzlich, obgleich sie zu solchen Zwecken in noch so fein zertheiltem Zustande angewendet wurde. Berzelius Lehrb. d. Chem. 3. Aufl. 1. Bd. S. 274.

dicirenden Reagentien ganz unwirksam *). Dieses Verhalten der Kohle ist daher sehr wichtig, und verdient schon von dem angehenden pharmaceutischen Chemiker alle Beachtung. Indess auch bei dieser Anwendung ist es nicht gleichgültig, welche Kohlenart zu solchen Zwecken anzuwenden ist. Die thierische Kohle scheint in dieser Hinsicht die vegetabilische zu übertreffen, und wahrscheinlich wegen ihres Stickstoffgehaltes, und es scheint, dass das bereits von Geiger ausgesprochene Gesetz sich bestätige, dass namentlich solche Metalle von der Kohle gefällt werden, die mit derselben in Wasser unlösliche Cyanmetalle bilden, wie das Eisen, Kupfer, Blei, Silber u. s. w., wogegen die Kohle auf solche Metalllösungen fast unwirksam gefunden wurde (d. h. von der Kohle nicht gefällt werden), deren Metalle mit dem Cyan, wie das Quecksilber u. a. in Wasser lösliche Cyanmetalle eingehen. Aus diesem Grunde würde man, z. B. um kupferhaltige Salzlösungen von ihrem Kupfergehalte zu befreien, sich stets der thierischen Kohle bedienen müssen. Mir gelang es, selbst schon durch Digestion mit Kohle, eine kieselsäurehaltige Potasche von der Kieselsäure zu befreien **). Dieses merkwürdige Verhalten, welches von Lowitz 1792 entdeckt und später von vielen andern Chemikern bestätigt wurde, erstreckt sich nicht allein auf Körper anorganischen Ursprungs, sondern auch auf organische Körper, denn es lassen sich Farbstoffe ***), Extractivstoffe †),

*) Vergl. auch hierüber die interessanten von Stickel in Kaltennordheim (S. dessen pharmac.chem. Untersuchungen, Leipzig 1836.) angestellten Untersuchungen.

^{**)} Vergl. meine Abhandlung über das Verfahren, die Potasche von der Kieselerde zu reinigen (Erdm. Journ. f. practische Chem. Bd. XV. S. 124., u. Buchn. Repert. H. R. Bd. XVI. Heft 1. S. 133.

[&]quot;") Payen, über die entfärbende Kraft der Kohlen in den A. d. Ch. n. Tom. VI. p. 245. Bussy in dem J. d. Ph. T. VIII. S. 267.

^{†)} Vergl. Thonery's u. Dr. Hopff's Untersuchungen (Buchn. Repert. XXXVI. 91. u. XXXVIII. 403.). Auch hat man bei der Reinigung der Flüssigkeiten darauf Rücksicht zu nehmen,

riechende Stoffe, brenzliche Öle mit Kohle aus Flüssigkeiten entfernen. Selbst stinkendes Wasser wird durch Kohle vollkommen wieder trinkbar, daher wurde von Berthollet das innerliche Verkohlen der Fässer empfohlen, um namentlich für lange Seereisen das Wasser trinkbar zu erhalten. Wegen seiner Wirkung auf aufgelöste Körper wird die Kohle zu vielen Zwecken höchst wichtig und anwendbar, und wird deshalb zum Entfärben der Salzlaugen, der zuckerhaltigen Säfte der Runkelrüben. des Zuckerrohrs, des Honigs, zum Reinigen des Holzessigs, des Branntweins und anderer Flüssigkeiten, und wegen ihrer fäulnisswidrigen Kraft kann sie auch als antiseptisches Mittel benutzt werden. - Lässt man frisch geglühte Kohlen an der Luft liegen, und wiegt sie nach einiger Zeit, so findet man, dass das Gewicht der Kohle um 10 bis 18 Procent zunimmt, es besitzt demnach die Kohle, sowie überhaupt alle porösen Körper 2) die Eigenschaft, verschiedene Gasarten aufzunehmen und bis zu einem gewissen Grad zu verdichten, und zwar nach den Untersuchungen von Fontana und Saussure wird die Gasabsorbtion vermehrt, je niedriger die Temperatur, je größer die Spannung der Lustarten und je poröser die Kohlenarten sind. Bei dieser Verdichtung der Gasarten wird Wärme entwickelt, die öfters bis zur Selbstentzündung gesteigert wird. Besonders sollen sehr schwarze, durch einen heftigen Hitzgrad gewonnene und schnell gepulverte Kohlen, besonders bei Anhäufung in großen und dichten Massen, sehr leicht entzündlich seyn *). Die Kohle kann daher auch als Luftreinigungsmittel in Krankensälen angewendet werden.

Prüfung. Die Kohle hat dann eine gute Beschaffenheit, wenn sie beim Glühen in einem Glaskölbehen keine

riechenden Dämpfe mehr verbreitet.

*) Vergl. rhein. Prov. - Blätter Nr. 69, 1838., oder Vogét's Notiz. 3. Bd. S. 82.

daß manche bittere und süße Pflanzenauszüge durch die Digestion mit Kohle fast geschmacklos werden.

Anwendung. Aus Obigem geht die höchst mannichfache und nützliche Anwendung hervor, und sie ist sowohl für den Techniker, als für den Arzt und Pharmaceuten höchst wichtig. Sie wird von dem Arzt sowohl innerlich, als auch äußerlich angewendet, und es steht zu erwarten, dass die Kohle, und insbesondere die thierische, auch als Gegenmittel bei Metallvergiftungen angewendet werden wird, worauf schon ein amerikanischer Arzt aufmerksam gemacht hat *). - Wie aber die Kohle zu solchen Endzwecken, nämlich zur Reinigung der Salzlösungen und anderer Flüssigkeiten, anzuwenden sei? ist noch nicht gehörig durch Versuche ermittelt. Für größere Zwecke hat Dumont einen eignen dazu eingerichteten Seihapparat empfohlen, welcher mit gröblich gepulverter Kohle gefüllt wird, und durch welche man die zu reinigenden Flüssigkeiten langsam laufen läßt. Ferner wäre zu untersuchen, ob die Flüssigkeiten zu solchen Zwecken zu erhitzen sind, oder nicht, wie die Kohle sich zu sauren und alkalischen Flüssigkeiten verhält, welche Körper aus neutralen, alkalischen oder sauren Flüssigkeiten durch die Kohle gefällt werden. Derartige Versuche wären für die analytische Chemie von größter Wichtigkeit.

An diese officinellen Kohlenarten reihen sich noch die Carbo spongiar, spongiae ustae (gebrannte Schwämme), welche erhalten werden, indem von allen steinigen Körpern befreite, zerkleinerte Schwämme in bedeckten Tiegeln so lange gebrannt (geglüht) werden, bis sich kein Rauch mehr entwickelt. Die rückständige Kohle wird dann gepulvert und in diesem Zustande aufbewahrt. Auf gleiche Weise wird der früher officinell gewesene Pflanzenmohr (Aethiops vegetabilis) aus dem See- oder Blasentang (Fucus vesiculosus) bereitet. Beide Kohlenarten enthalten besonders Jodmetalle, als Jodcalcium, — Kalium, — Natrium, Bestandtheile, weshalb diese Kohlen besonders bei Drüsenkrankheiten, als Kropf u. s. w. angewendet werden. Der Hauptbestand-

^{*)} Buchner's Repert. XLVIII. S. 288.

theil des Russes (Fuligo) ist ebenfalls Kohlenstoff, seine übrigen Bestandtheile variiren, und werden bedingt von den Stoffen, von denen er herrührt. Wird der Russ mit Weingeist digerirt, so erhält man die officinelle Russtinktur (Tinctura fuliginis).

Producte der trocknen Destillation thierischer und vegetabilischer Körper.

Unterwirft man die organischen Körper der trocknen Destillation, und zwar um den Process genau verfolgen zu können, in einer tubulirten Retorte, die man mit einer ebenfalls tubulirten Vorlage in Verbindung setzt, in deren Tubulatöffnung durch einen Kork eine solche Gasleitungsröhre befestigt wird, welcher in eine mit Quecksilber gefüllte pneumatische Wanne und zwar unter dem Trichter des mit Quecksilber oder Wasser gefüllten Gasrecipienten mündet, so werden, nachdem man die in dem Apparate befindliche Luft durch die Wärme entfernt hatte, bei fortgesetzter steigernder Temperatur die organischen Körper zerstört; es entwickeln sich theils gasförmige Körper, als Kohlensäure-, Kohlenoxyd - und Kohlenwasserstoff, theils feste, als brenzliches kohlensaures Ammoniak, vergl. S. 308 u. 309, theils tropfbarflüssige ölige und wäßrige Flüssigkeiten, dahin gehört der Holztheer (Oleum ligni empyreumaticum), Thiertheer (Ol. animale foetidum), welcher durch nochmalige Destillation das ätherische Thieröl (Ol. animale foetidum) liefert, ferner stinkender Hirschhorngeist und Holzessig *) (acidum pyro-lignosum),

^{*)} Wird der Holzessig mit gelöschtem Kalk gesättigt und der Destillation unterworfen, so erhält man das Aqua empyreumatica (Aqua Binelli), welches im frischbereiteten Zustande farblos ist, durch den Einflus des Lichtes aber bald gebräunt und als blutstillendes und antiseptisches Mittel innerlich und äußerlich angewandt wird. Seine blutstillende Wirkung ist dem Kreosotgehalte zuzuschreiben, welches das Eiweiss und Blutroth zum Gerinnen befördert. Über die Wirkung des Aqua Binelli vergl. Simon, de Aqua Binelli et Kreosoti

welcher im gemeinen Leben, sowie in der Medicin als fäulniswidriges (antiseptisches) Mittel angewandt wird. Namentlich waltet bei den Destillationsproducten thierischer Körper das Ammoniak, bei den vegetabilischer Körper dagegen Essigsäure vor. Die übrigen Bestandtheile variiren und sind besonders in neuerer Zeit von Reichenbach untersucht worden, von denen die vorzüglichern folgende sind: Alkohol, Brenzessiggeist*), Cholessterin (die fette Substanz, besonders des Theers, welcher durch trockne Destillation des Fleisches erhalten wird), Naphtalin **) (welches von Garden im Steinkohlentheer entdeckt), Paraffin ***) (von parum und affinis, genannt, wegen seiner mangelnden Verwandtschaftskräfte zu andern Körpern), Eupion +) (von έv, rein, und πιων, fett, benannt), Picamar (von pix, Pech, und amarus, bitter), ist das bittere Princip im Holzessige, sowie im Rauche und Theere, Pitta-

virtute styptica, Berolini Sept. 1833, sowie v. Gräfe's und v. Walter's Journal XXVI. S. 505—512, zufolge des letztern das Wasser, besonders bei parenchymatösen und traumatischen Blutungen indicirt, bewährt gefunden wurde.

^{*)} Der Alkohol, sowie der Brenzessig sind als Educte der trocknen Destillation des Holzes zu betrachten, und sind Bestandtheile des Holzessigs. Der Brenzessig wird auch Mesit (von μεσίτης, Vermittler) genannt.

^{**)} Nach Reichenbach soll es nicht im Steinkohlentheere vorkommen, sondern als ein Product der Verrußung anzusehen seyn, und namentlich dem Ofenrauche den unangenehmen Geruch ertheilen.

^{***)} Dasselbe ist eine weiße krystallinische, gernch – und geschmacklose Masse, fühlt sich fettig an und wird erhalten,
wenn man Buchenholztheer bis zur Trockne destillirt, das
Destillat einer nochmaligen Rectification unterwirft, und sobald
das Destillat dicklich zu werden anfängt, besonders sammelt,
in welchem dann eine Menge Flocken von Paraffin wahrzunehmen sind.

^{†)} Findet sich in größter Quantität in dem Ölthecre, welcher durch trockne Destillation des Rüböls dargestellt wird. Wird dieser mit concentrirter Schwefelsäure angerührt, so scheidet sich das Eupion in Verbindung mit Paraffin oben auf der Flüssigkeit ab.

kall (von πίττα und κάλλον, genannt), ist ein Bestandtheil des Theeröls, besitzt das äußere Anschen des Indigs, Kapnomor (von καπνός und μοίρα, genannt); Rauchtheil ist ein Bestandtheil aller Theere, und ist nebst dem Kreosot in dem Theeröle enthalten, und Kreos ot (von πρέως, Fleisch, und σώζω, ernähren, schützen, genannt), weil es das Fleisch vor der Fäulniss schützt, und namentlich als diejenige Substanz anzusehen ist, welche beim Räuchern des Fleisches in Betracht kommt. Man erhält das Kreosot nach Simon's Vorschrift, welche jedoch im Wesentlichen auf Reichenbach's Vorschrift beruht. Er füllt eine kupferne Destillirblase, welche 80 Berliner Quart fasst, zu & mit Holztheer an und destillirt. Anfänglich gehen die flüchtigern Substanzen über, welche kein Kreosot enthalten und daher nicht benutzt werden. Wenn aber bei verstärktem Feuer eine sehr saure Flüssigkeit übergeht, die durch zugemischtes Wasser getrübt wird und Öl abscheidet, sammelt man das Übergehende auf und setzt die Destillation fort, bis man ein Spritzen in der Blase bemerkt, dann wird die Destillation unter-Die überdestillirte saure Flüssigkeit wird beinahe vollständig mit Kali gesättigt, wieder in die gereinigte Destillirblase gebracht, die zur Hälfte mit Wasser gefüllt und von Neuem destillirt wird. Zuerst geht ein Öl über, welches auf dem Wasser schwimmt und größtentheils Eupion ist, und deshalb entfernt wird. Sobald aber das Öl anfängt, in dem mit übergehenden Wasser unterzusinken, ist es kreosothaltig und wird aufgesammelt. Das übergegangene Wasser wird von Zeit zu Zeit durch einen Tubulus in die Destillirblase wieder zurückgegossen, und die Destillation wird so lange fortgesetzt, als das Destillat noch Öl mit sich führt. Die übergegangene ölartige Flüssigkeit wird nun in Kalilauge von 1,120 spec. Gew. aufgelöst. Was sich in der Kalilauge nicht löst, ist Eupion, und dieses wird abgenommen. Jedoch hat sich ein bedeutender Theil davon mit im Kreosotkali aufgelöst. Das meiste indessen kann daraus geschieden werden, wenn man die Lösung mit ihrem gleichen oder 11 fachen Vol. Wasser

verdünnt und destillirt, während von Zeit zu Zeit reines Wasser in die Blase gegossen wird, so lange das übergehende Wasser noch irgend etwas Eupion mit sich führt. Wenn dieses nicht mehr erfolgt, giefst man in die Blase so viel Schwefelsänre, daß dadurch 1 des angewandten Kali's gesättigt wird, und setzt die Destillation aufs Neue fort. Jetzt geht Kreosot über, wovon jedoch die ersten Portionen noch Eupion enthalten, worauf reines Kreosot erfolgt, d. h. ein solches, welches mit der 6 bis 8fachen Gewichtsmenge kaustischer Kalilauge eine Auflösung giebt, die durch Wasser, soviel auch zugesetzt wird, nicht getrübt wird. - Die in der Destillirblase zurückgebliebene Kreosotverbindung vermischt man jetzt mit Schwefelsäure bis zum gelinden Überschufs und destillirt auf's Neue. Das hierbei zugleich mit übergehende Wasser wird zuweilen in die Blase wieder zurückgegossen, und der Process ist als vollendet anzusehen, wenn mit dem Wasser kein Ölmehr übergeht. - Das erhaltene Kreosot wird mit dem zugleich übergegangenen Wasser noch einmal überdestillirt, wobei man das dabei mit überdestillirende Wasser von Zeit zu Zeit in die Blase zurückgiefst. Nun erhält man das Kreosot farblos, aber es enthält noch immer Wasser, von welchem es durch eine nochmalige Destillation in einer Glasretorte befreit werden muß. Zuerst destillirt das Wasser und hierauf das Kreosot, welches nach erfolgter Reinigung des Retortenhalses von Wasser in einer gewechselten trocknen Vorlage aufgefangen wird. Wird das Kreosot nach einiger Zeit an der Luft roth gefärbt, so wird es einer nochmaligen Destillation unterworfen, worauf es sich sehr gut hält *).

Eigenschaften. In seinem reinen Zustande ist es eine klare, farblose, ölige, dickfließende, neutrale Flüssigkeit, besitzt einen durchdringenden, unangenehmen Geruch, der an geräuchertes Fleisch erinnert, zerstört die Haut, und ist deshalb zu medicinischen Zwecken nur

^{&#}x27;) Nach Koene soll der Theer aus Torf weit mehr Kreosot liefern, als der, welcher aus Tannenholz erhalten wird.

in seinem verdünnten Zustande anzuwenden, es bricht das Licht stark, und wurde deshalb von Marx in die hohlen Linsen zu achromatischen Fernröhren vorgeschlagen, bei + 20° besitzt es ein spec. Gew. von 1,037, bei 203° siedet es und destillirt bei dieser Temperatur unverändert über, es verbrennt mit rußender Flamme, beim Hindurchleiten durch glühende Röhren wird es zersetzt; in Äther, Alkohol, Schwefelalkohol und Steinöl ist es leicht löslich, wenig löslich dagegen in Wasser; die meisten Balsame, Harze, Fette, ätherische Öle, Alkaloide werden in demselben gelöst, und es verbindet sich sowohl mit den Säuren als mit den Basen, und besitzt die höchst merkwürdige Eigenschaft, die eingetretene Fäulniss des Fleisches zu verhindern, sowie auch frisches Fleisch vor der Fäulnifs zu schützen. 10 bis 16 Tropfen wirken nach Corneliani (v. Froriep's Notiz. Nr. 84. J. 1837.) tödtlich; als die geeignetsten Gegenmittel haben sich Mandelöl, Olivenöl, Ricinusöl und flüchtige Reize bewährt gefunden. Nach Liebig besteht das Kreosot in 100 Theilen aus 75,56 Kohlenstoff, 7,78 Wasserstoff und 16,66 Sauerstoff.

Anwendung. Dasselbe wird sowohl äußerlich, und namentlich hat man dasselbe mit Erfolg bei einfachen Geschwüren, in Psoriasis und in mehrern Flechtenarten, als auch innerlich bei Polydipsie, bei chronischem Lungencatarrh und in manchen Diarrhöen u. s. w. angewandt. (v. Froriep's Notiz. Nr. 84. J. 1837. Über das Kreosot in therapeutischer, physiologischer und chemischer Hinsicht, vergl. Julius Wilbrand, Dr., Beiträge zur Würdigung der arzneilichen Wirkung des Kreosots. Gießen 1834. — A. Leo Bergmann, Dr., das Kreosot in chemischer, pharmaceutischer und therapeutischer Beziehung für Ärzte und Pharmaceuten. Nürnberg 1835.).

1) Verbindungen des Kohlenstoffs mit Sauerstoff.

Wird ein Stück glühende Kohle in Sauerstoffgas gebracht, so verbrennt dieselbe mit lebhaftem Glanze auf Kosten des Sauerstoffgases, wodurch ein dem Sauerstoffgase gleiches Volumen

Kohlensäuregas (Acidum carbonicum) gebildet wird.

Chemische Formel CO' = 22,1.

Synonyme. Kohlensäure, Kohlenstoffsäure, Diamantsäure, Kreidesäure, fixe Luft, wildes Gas, Mostgas,

Brunnengeist, Mineralgeist, mephitische Luft.

Geschichtliches. Das Kohlensäuregas gehört zu den ersten Gasarten, welche man von der atmosphärischen Luft unterschied. Van Helmont und Paracelsus kannten sie schon, verwechselten sie aber mit der atmosphärischen Luft. Blak zeigte, daß sie eine Säure sei, und Lavoisier verdanken wir die Ermittelung ihrer Bestandtheile.

Vorkommen und Bildung. Frei macht sie, wie schon S. 292 angegeben wurde, einen accessorischen Bestandtheil der atmosphärischen Luft aus; ungeachtet dass sie schwerer als die atmosphärische Lust ist, so wurde sie sogar von Saussure in einer Höhe von 15,665 Fuß über der Meeresfläche auf dem Montblanc gefunden. Der Kohlensäuregehalt der atmosphärischen Luft variirt nach der Jahreszeit; im Sommer und besonders zur Nachtzeit enthält dieselbe weit mehr Kohlensäuregas als im Winter und zur Tagzeit. An manchen Stellen der Erde entwickelt sich die Kohlensäure, wie z.B. in der Hundsgrotte, am See Agnano bei Neapel in solcher Menge, dass kleinere Thiere, in dieselbe gelangend, augenblicklich getödtet werden. Diese Kohlensäure-Exhalationen werden Mofetten genannt, daher auch der Name mephitische Luft. Ferner findet sie sich öfters in tiefen Schächten (böse Wetter). In Wasser aufgelöst findet sie sich in mehreren Mineralwässern, und ist namentlich als das wirksame belebende Princip der kohlensäuerlichen Wässer anzusehen, wie z. B. in dem Selterswasser; ferner findet sie sich nebst Alkohol in den moussirenden Weinen (Champagner), Bieren u. s. w., und von ihr, namentlich durch ihre Tendenz die Gasgestalt zu behaupten, hängt das

Aufschäumen jener geistigen, gegohrnen Flüssigkeiten ab. Gebunden endlich an salzfähige Basen kommt sie in grofser Menge im Mineralreiche, an Kalk, Eisenoxydul u. s. w. vor. Sie bildet sich beim Verbrennen kohlenhaltiger Körper in atmosphärischer Luft oder Sauerstoffgas, beim Athmen, bei dem Vegetationsprocefs und bei der Behandlung der Metalloxyde mit Kohle (Reductionsprocefs), bei der weinigen Gährung, wenn Zucker, Wasser und Ferment bei einer mäßigen Temperatur auf einander wirken.

Bereitung. Zur Bereitung der Kohlensäure kann jedes kohlensaure Salz angewandt werden, in der Regel wendet man aber wegen seiner Wohlfeilheit die Kreide an, welche am besten in einer mit einer Gasleitungsröhre versehenen Woulf'schen Flasche mit verdünnter Schwefelsäure (auf 5 Theile Wasser 1 Theil concentrirte Schwefelsäure) zersetzt wird. Damit die Kohlensäure nach und nach auftritt, so bringt man die feinzertheilte Kreide mit etwa 2 Theilen Wasser angerührt in die Woulf'sche Flasche, verschließt die mittlere Tubulatöffnung der Woulf'schen Flasche mit einem Kork, in welchen man luftdicht einen Glastrichter befestigt hatte; innerhalb des Trichters befestigt man ebenfalls an eine oben und unten zugeschmolzene Glasröhre einen Kork, so daß, wenn eine Flüssigkeit in den Trichter gegossen wird, durch den an der Glasröhre befindlichen Kork das Abfließen verhindert wird: wird hierauf die zur Zersetzung der Kreide bestimmte verdünnte Schwefelsäure in den Trichter gegossen, und der Kork mittelst der Glasröhre durch in die Höhe Heben entfernt, so kann man die Schwefelsäure beliebig auf die Kreide wirken lassen und dadurch die Entwickelung des Kohlensäuregases beliebig leiten. Das so entweichende Kohlensäuregas muß ebenfalls, da es vom kalten Wasser absorbirt wird, in mit warmem Wasser gefüllten Flaschen aufgefangen werden; bezweckt man aber die Darstellung des Aqua carbonica (kohlensaures Wasser), so wird kaltes Wasser angewandt, und zwar lässt man so viel Kohlensäuregas in die Flaschen eintreten, dass noch 3 Sperrslüssigkeit in den Flaschen übrig bleibt;

hierauf werden sie mit dem Finger fest verschlossen und eine Zeit lang geschüttelt und mit einem Kork verschlossen aufbewahrt *). Die Flaschen können am besten umgekehrt aufbewahrt, d. h. auf den Kork gestellt werden. Bei der Berührung der Kreide (kohlensaurer Kalk) mit Schwefelsäure wird schwefelsaurer Kalk (Gyps) gebildet. welcher zurückbleibt, während die Kohlensäure gasförmig entweicht. Leichter und reiner kann das Kohlensäuregas dargestellt werden, wenn man in einem Ballon etwa 1 Pfund Zucker in 8 Pfund Wasser von + 30° auflöst, und zu dieser warmen Zuckerlösung etwa 4-5 Efslöffel voll Bierhefe setzt. Dadurch wird der Zucker bestimmt, in Kohlensäuregas und Alkohol zu zerfallen, das Kohlensäuregas entweicht, letzterer, der Alkohol, dagegen bleibt in der rückständigen Flüssigkeit und liesert bei der Destillation eine alkoholhaltige Flüssigkeit; oder setzt man der rückständigen gegohrnen Flüssigkeit kleine Rosinen. etwas Ingwer und einige Citronenschalen zu, und füllt nach einigen Tagen die zum Theil abgelagerte Flüssigkeit auf fest verschlossene Flaschen, so erhält man zugleich ein äußerst wohlschmeckendes, angenehm belebendes, schäumendes Getränk. Auch auf pyrochemischem Wege lässt sich das Kohlensäuregas aus dem Natrum carbonicum neutrale bereiten, wenn dasselbe in einer mit einer Gasleitungsröhre versehenen pyropneumatischen Glasröhre erhitzt wird, wodurch das neutrale oder doppelkohlensaure Natron unter Entlassung der 1 Kohlensäure in einfachkohlensaures Natron verwandelt wird.

Eigenschaften. Das Kohlensäuregas besitzt einen eigenthümlichen stechenden Geruch, röthet feuchtes Lakmuspapier — diese Röthung verschwindet jedoch nach einiger Zeit wieder, — ist farblos, besitzt ein spec. Gew.

^{*)} Soll das Wasser mit noch mehr Kohlensaure, etwa mit 3 Vol. geschwängert werden, so sind dazu Compressionsapparate erforderlich, deren Abbildung und Beschreibung in v. Froriep's Laboratorium, Weimar 1828 u. 1829, Heft 5, 10 u. 15 zu sehen ist.

von 1,5245, 1 Cubikzoll, wiegt ziemlich genau 1 Gran, ist demnächst 542mal leichter als das Wasser, es kann weder den Verbrennungs , noch den Athmungsprocess unterhalten, Thiere sterben sehr schnell darin (Gefahr in lange verschlossenen Räumen, Kellern u. dergl.), sie wird von dem Wasser aufgelöst, welches dadurch einen angenehmen säuerlichen Geschmack erhält, und wird es nach Faraday bei einer Temp. von 0° R. auf 1 seines Volumens zusammengepresst, so verdichtet es sich zu einer äußerst flüchtigen Flüssigkeit (flüssige Kohlensäure), der Dampf der tropfbarflüssigen Kohlensäure übt bei 0° Temp. einen Druck von 36 Atmosphären aus (der Druck einer Atmosphäre ist = dem von 28 Zoll oder 336 Pariser Linien), deshalb wurde auch die Anwendung derselben zur Construction neuer Dampfmaschinen vorgeschlagen. Selbst im festen Zustande kann die Kohlensäure erhalten werden, wenn man nach Savaresse (l'Institut. No. 289) einen 15-20-Pfund fassenden Cylinder unter nicht mehr als 6 Atmosphären Druck mit Kohlensäuregas füllt, dann die etwa 12 Millim. weite Öffnung des Hahns mit 5 - 6facher Leinwand verschließt und den Hahn öffnet; das schnell ausströmende Gas geht zum Theil durch, zum Theil condensirt es sich zwischen den Leinwandschichten und wird fest. Aus einem Briefe von Dr. Reufs (welcher einer chemischen Vorlesung Dumas beiwohnte, in welcher Thilorier feste Kohlensäure bereitete) an Buchner j. *) gerichtet, geht hervor, dass die Kohlensäure längere Zeit sich fest erhält. Es wurden, sagt jener, in der Vorlesung Dumas's mehrere solcher Kohlensäureschneeballen unter die Zuhörer geworfen; ein Stück konnte ich auf meinem Sacktuche ungefähr 10 Minuten lang erhalten. Das Verhalten der Kohlensäure ist daher höchst merkwürdig, und es geht hieraus hervor, dass die tropfbarflüssige Kohlensäure in der Tendenz, die Gasform anzunehmen, die feste Kohlensäure übertrifft. Sowohl bei der Formveränderung der tropfbarflüssigen als festen Kohlen-

^{&#}x27;) Buchner's Repertor. f. d. Pharmac. Bd. 13. H. 1.

säure wird ein so hoher Grad von Kälte entwickelt, dass selbst mehre Pfunde Quecksilber dadurch fest werden können. Dem Raume nach besteht das Kohlensäuregas aus 1 Maafs Kohlenstoffgas und 2 Maafs Sauerstoffgas, und diese bilden 2 Maafs Kohlensäuregas. Will sich Jemand von der Anwesenheit des Kohlenstoffs in der Kohlensäure überzeugen, so wähle man Döbereiner's Collegienexperiment zur Analyse der Kohlensäure (Archiv d. Pharmac. XVIII. S. 155.). Nach dieser Vorschrift bringe man in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre 2 Theile geschlämmte Kreide mit 1 Theil zerschnittenen Natrium so in Berührung, dass letzteres ganz vom ersteren umgeben ist und erwärme es über der Lampe. Es erfolgt eine gefahrlose Verpuffung unter Lichtentwickelung, nach welcher die Masse ganz schwarz erscheint. Mit Wasser erhitzt sich die Masse unter Entwickelung von etwas Wasserstoffgas; nimmt man dann den Kreideüberschufs mit verdünnter Salzsäure hinweg, so bleibt fein zertheilte Kohle übrig.

Anwendung. Die Kohlensäure wird besonders in ihrem in Wasser aufgelösten Zustande als aqua carbonica als ein belebendes erfrischendes Getränk, und ebenso auch äußerlich zum Baden angewandt, zu welchem Zweck die Mineralwässer und insbesondere die Säuerlinge angewendet werden. So gebraucht man ebenfalls auch, um die Kohlensäure als wirksames Agens auftreten zu lassen, die sogenannten Brausepulver, die entweder aus neutralem kohlensaurem Natron, kohlensaurer Magnesia und Weinsteinsäure, oder saurem weinsteinsaurem Kali (Cremor tar-

tari) zusammengesetzt werden.

Mit den Basen bildet die Kohlensäure Salze; diese sind mit Ausnahme derjenigen mit alkalischer Basis unlöslich oder schwerlöslich in Wasser; die neutralen kohlensauren oder doppeltkohlensauren Alkalien, wie z. B. das Natron carbonicum neutrale, werden in der Glühhitze unter Entwickelung von Kohlensäuregas in einfach kohlensaure Salze umgewandelt, diejenigen Salze mit alkalischer Basis, selbst die neutralen Salze, reagiren alkalisch.

Sämmtliche kohlensaure Salze werden von allen übrigen Säuren unter Entwickelung von Kohlensäuregas zersetzt, deshalb müssen auch bei der Anwendung solche Mittel, die freie Säure enthalten, vermieden werden, es erheische denn die Absicht des Arztes, wie z. B. bei den Brausepulvern (S. 395) die Kohlensäure als wirksames Princip auftreten zu lassen. In ihrer Lösung erzeugen Baryt und Kalkwasser weiße, in Wasser unlösliche Niederschläge, deshalb gebraucht man diese sowohl zur Entdeckung der freien als auch gebundenen Kohlensäure; der durch Kalkwasser entstehende Niederschlag wird auf Zusatz eines Überschusses von kohlensaurem Wasser wieder aufgelöst. deshalb entsteht in einem kohlensäurereichen Mineralwasser, wenn nur geringe Quantitäten von Kalkwasser hinzugesetzt werden, hein weißer Niederschlag, sondern erfolgt erst auf Zusatz eines Überschusses von Kalkwasser.

Läst man das Kohlensäuregas in einer Röhre über glühende Kohlen streichen, so wird das Volumen um das Doppelte vermehrt, und man erhält eine Gasart, die mit schwacher, blauer, leckender Flamme verbrennt, das

Kohlenoxydgas.

Chemische Formel CO = 14,1.

Eine Gasart, die 1799 von Priestley und Woodhous entdeckt wurde. Man erhält dasselbe beim Glühen schwer reducirbarer Metalloxyde mit Kohle, beim Glühen kohlensaurer fixer Alkalien mit Kohle oder Eisen in verschlossenen Gefäßen, ferner bei der Behandlung der Ameisen- und der Oxalsäure mit Schwefelsäure, letztere zerfällt dadurch in gleiche Raumtheile Kohlensäure- und Kohlenoxydgas, und wird das so erzeugte Gasgemenge in Kalkmilch geleitet, so wird das Kohlensäuregas absorbirt, das Kohlenoxydgas dagegen kann dann aufgefangen werden. Zuweilen bildet sich auch das Kohlenoxydgas bei der Verbrennung der Kohle, wenn der Luftstrom im Verhältniß zu der Masse der glühenden Kohlen zu schwach ist.

Eigenschaften. Dasselbe ist ein farbloses durch-

sichtiges Gas, sein spec. Gew. beträgt 0,9722, ist geschmacklos, besitzt einen eigenthümlichen Geruch, ein hineingebrachtes Licht verlöscht, Thiere ersticken darin. Es kann daher weder den Verbrennungs-, noch den Athmungsprocess unterhalten. Aus diesem Grunde darf mit glimmenden Kohlen nie in verschlossenen Räumen operirt werden. Das eigenthümlich giftig wirkende Princip des Kohlendunstes soll, wie Hünefeld*) gezeigt hat, von einer eigenthümlichen Säure, der Kohlen brandsäure, herrühren. Die übrigen Verbindungen des Kohlenstoss mit dem Sauerstosse sind im 3. Abschnitte bei den organischossicinellen Verbindungen abgehandelt.

2) Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Wasserstoffe.

Der Kohlenstoff geht mit dem Wasserstoffe die mannichfaltigsten Verbindungen ein, und bildet mit diesen theils feste, tropfbarflüssige, theils gasförmige Verbindungen nach festen stöchiometrischen Verhältnissen, die in wissenschaftlicher Hinsicht das größte Interesse gewähren, da mehrere bei gleicher Zusammensetzung dennoch mit den verschiedensten Eigenschaften hervortreten, wie diess z. B. bei mehreren ätherischen Ölen, als: Terpentinöl, Citronenöl, Capaivabalsamöl, Wachholderbeerenöl, Limonenöl, Sadebaumöl, Schmerzpfefferöl, Gewürznelkenöl u. s. w. der Fall ist. Sie scheinen die Basis vieler organischer Körper zu seyn, und bilden mit dem Sauerund Stickstoff die große Reihe uns bekannt gewordener organischer Verbindungen, die theils dem Thierreiche, theils dem Pflanzenreiche angehören, von denen die officinellen im 3. Abschnitte zu finden sind.

Sumpfluft CH4.

Ist diejenige Gasart, welche in stehenden Sümpfen durch die Verwesung organischer Substanzen, ebenso auch in Braun- und Steinkohlenwerken entsteht, wes-

^{*)} Journal f. pr. Chem. Bd. 7. S. 29.

halb es auch Grubengas genannt wird, und namentlich diejenige Gasart ist, die zu häufigen Unglücksfällen in den Kohlenwerken Veranlassung war, und deshalb auch von den Bergleuten feurige Schwaden oder schlagende Wetter genannt wird. Kürstlich kann es durch die pyrochemische Zersetzung des essigsauren Kali's gewonnen werden. Dieses Gas explodirt, wenn es mit Sauerstoffgas oder atmosph. Luft gemischt und entzündet wird. Durch die Anwendung der Davy'schen Grubenlampe, welche mit einem dichten Drahtgewebe umwunden ist, können jetzt die Bergleute ohne alle Gefahr in solchen Schächten arbeiten.

Ölbildendes Gas CH2.

Diese Gasart wurde von Deiman und Troostwyk entdeckt, 1796 beschrieben und von Henry, Saussure, Berthollet genauer untersucht. In der Natur kommt es nicht vor, sondern wird künstlich erhalten durch trockne Destillation organischer Körper, als Harze, fetter Öle u. s. w. Im Großen zur Beleuchtung der Straßen wird es *) durch Erhitzen der Steinkohlen in großen eisernen Cylindern dargestellt, und zu diesem Zweck eignet sich unter den Kohlenarten besonders die sogenannte Cannel-Die hierbei gewonnene grauschwammige poröse Masse wird Coaks genannt und als Feuermaterial be-Bevor jedoch das Gas aus den Steinkohlen zur Beleuchtung angewandt werden soll, muss es von seinen fremdartigen Bestandtheilen, als Schwefelwasserstoffgas, kohlensaurem Ammoniak und brenzlichem Öl befreit werden; dieses geschieht, indem es durch lange Röhren in verschiedenen Reservoiren zur Absetzung dieser Stoffe geleitet und zuletzt, vermittelst einer eigenen Rühranstalt, mit Kalkmilch geschüttelt oder durch trocknes Kalkhydrat geleitet, welches mit Heu oder Moos geschichtet ist, um das Zusammenbacken des Kalkes und dadurch bewirktes

^{*)} Das Gas aus den Steinkohlen enthält stets noch Gruben - und Wasserstoffgas.

Stopfen der Röhren zu verhindern. — Im Kleinen erhält man es, indem man eine Mischung von 1 Theil Alkohol und 4 Theilen concentrirter Schwefelsäure in einem mit einer Gasleitungsröhre versehenen Kolben vorsichtig erhitzt, und das entweichende Gas, um es von dem schwefeligsauren Gas zu befreien, zuvörderst durch Kalkwasser oder Kalkmilch leitet. Das Gas wird über Wasser aufgefangen. Der Alkohol kann als ein Hydrat des ölbildenden Gases angesehen werden, welches im Contact mit der Schwefelsäure sein Wasser an dieselbe abgiebt, wodurch das ölbildende Gas frei wird. Namentlich zu Ende der Operation entsteht zugleich auch schwefeligsaures und kohlensaures Gas, welche durch Kalkmilch von dem ölbildenden Gase befreit werden u. s. w.

Eigenschaften. Es ist ein farbloses Gas, angezündet verbrennt es an der Luft mit lebhaftem Glanze, deshalb gebraucht man es auch zur Beleuchtung; wird es mit Sauerstoff oder atmosph. Luft gemischt und entzündet, so entsteht eine heftige Detonation; es besitzt ferner einen unangenehmen Geruch, ein spec. Gew. von = 0,9722, das der atmosph. Luft = 1 angenommen, und läßt man in eine Flasche, welche zur Hälfte mit ölbildendem Gase angefüllt ist, Chlorgas eintreten, so sondern sich aus der Sperrflüssigkeit (selbst wenn die Gasarten im Dunkeln in Wechselwirkung treten) nach und nach ölähnliche Tropfen (Chloraetherin) ab, deswegen hat auch dieses Gas den Namen ölbildendes Gas erhalten, und da es als die Basis aller Ätherarten anzusehen ist, so nennt man es auch Äthering as.

3) Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Stickstoffe.

Der Kohlenstoff kann sich mit dem Stickstoffe nicht direct verbinden, wohl aber im Entwickelungsmomente, namentlich wenn thierische Kohle mit Potasche geglüht wird, wodurch Cyan*) (CN = Cy) gebildet wird, wel-

^{*)} Der Name Cyan ist von dem griechischen zuavos (blau) ge-

ches sich im Entwickelungsmomente mit dem durch die Kohle gebildeten Kalium zu Cyankalium verbindet. Gleichfalls wird Cyan nach W. Döbereiner gebildet, wenn man das mit einem Metalloxalat verbundene oxalsaure Ammoniumoxyd einer starken Hitze aussetzt; in diesem Falle verbindet sich der Sauerstoff der Oxalsäure mit dem Wasserstoffe des Ammoniumoxyds, bildet Wasser, wogegen der Kohlenstoff der Oxalsäure sich mit dem Stickstoffe des Ammoniumoxyds zu Cyan vereinigt. Im isolirten Zustande wird es durch Erhitzen aus dem Cyanquecksilber (HgCy) auf dieselbe Weise erhalten, wie das Sauerstoffgas aus dem Quecksilberoxyde. Dadurch zerfällt das Cyanquecksilber in metallisches Quecksilber und Cyangas, welches über Quecksilber aufgefangen werden muß, da es von dem Wasser absorbirt wird.

Eigenschaften. Dasselbe ist ein farbloses Gas, besitzt einen durchdringenden, der Blausäure ähnlichen Geruch, wirkt giftig, an der Luft verbrennt es mit einer purpurrothen, grüngesäumten Flamme, besitzt ein spec. Gew. von 1,8187, Wasser nimmt das 4½ fache seines Volumens, bei — 18° wird es verdichtet und bildet eine farb-

lose Flüssigkeit.

Das Cyan verhält sich ganz eigenthümlich, es nähert sich, obwohl es ein zusammengesetzter Körper ist, den bereits betrachteten Salzbildnern, Chlor, Brom, Jod und Fluor, es verbindet sich wie diese mit den Metallen und bildet theils lösliche, theils unlösliche Verbindungen (Cyanmetalle), theils Cyanüre, theils Cyanide, welche den Oxydulen, Oxyden, Chlorüren, Chloriden hinsichtlich ihrer quantitativen Zusammensetzung entsprechen. Mit den elementaren Bestandtheilen des Wassers bildet es Säuren, und zwar mit dem Sauerstoffe die Cyansäure*)

bildet, weil es mit dem Eisen blaue Verbindung (Berlinerblau) eingeht.

^{*)} Die Cyansäure ist anzusehen als eine Verbindung von gleichen M.G. Cyan und Sauerstoff, und bildet sich beim Glühen von Cyaneisenkalium mit Manganhyperoxyd, ferner beim

und die Knallsäure*), und mit dem Wasserstoffe bildet es die officinelle

Blausäure, (Hydrocyansäure, acidum hydrocyanicum).

Cyan und Wasserstoff, daher die chemische Formel Cy+H oder CNH=21,19.

Synonyme. Cyanwasserstoffsäure, Berlinerblausäure, preußische Säure (acidum borussicum, acidum zooticum).

Geschichtliches. Die wäßrige Blausäure wurde 1780 von Scheele im reinen wasserleeren, sogar im festen Zustande 1815 wurde sie von Gay-Lussac dargestellt, dem wir auch die Ermittelung ihrer Bestandtheile verdanken.

Glühen von Kali in Cyangas, und wenn Cyangas in eine wäßrige Lösung von Kalihydrat geleitet wird; sie ist nur in ihrem
wasserhaltigen Zustande bekannt, bildet mit den Basen die
cyansauren Salze und besitzt die höchst merkwürdige Eigenschaft, mit dem Ammoniak Harnstoff zu bilden, welcher
beim Erhitzen in Cyanursäure verwandelt wird, die dann
als ein weißes Pulver zurückbleibt.

^{*)} Die Knallsäure ist auf eine analoge Weise, wie die Cyansäure zusammengesetzt, und wird deswegen Knallsäure genannt, weil sie mit dem Quecksilberoxyd, Silberoxyd u. s. w. Körper liefert, die durch Reiben, Stoßen oder Erwärmen unter Entwickelung von Stickgas und Kohlenoxydgas explodiren; sie werden deshalb auch vorzüglich als Zündkraut zur Füllung der Kupferhütchen für Percussionsgewehre, zu Knallerbsen. Knallfidibus u. dergl. benutzt. Man erhält sie in Verbindung mit Quecksilber - oder Silberoxyd als Knallquecksilber oder Knallsilber, wenn 1 Theil salpetersaures Quecksilberoder Silberoxyd in 6-8 Theilen Salpetersäure bei gelinder Wärme aufgelöst wird und der Auflösung 8-12 Theile 85-90 proc. Alkohol zusetzt, die Flüssigkeit so lange erwärmt, bis die Entwickelung des Salpeteräthers beginnt und die Flüssigkeit zu sieden scheint, worauf dann das Gefäß vom Feuer weggenommen und zum Erkalten ruhig hingestellt wird. Die Flüssigkeit trübt sich dann, und es scheidet sich, je nachdem salpetersaures Quecksilber - oder Silberoxyd angewandt wurde, entweder das Knallquecksilber in kleinen und durchsichtigen Krystallen, oder das Knallsilber in blendend weißen, sehr glänzenden, feinen Nadeln ab.

Vorkommen und Bildung. Die Blausäure findet sich in Verbindung mit ätherischem Öle gebildet im Pflanzenreiche, namentlich in einigen Pflanzentheilen, die dem Geschlechte Prunus und Amygdalus angehören: als in den Kernen von Amygdalus communis, amara, persica, Prunus armeniaca, domestica, Cerasus; in den Blüthen von Prunus spinosa, Padus, Amygdalus persica; in der Rinde von Prunus Padus; in den Blättern von Prunus Lauro-Cerasus, Padus und Amygdalus persica. Unterwirft man daher diese Pflanzentheile mit Wasser, und um der leichten Zersetzung vorzubeugen mit einem Zusatz von Alkohol, der Destillation, so erhält man ein Blausäure und ätherisches Öl haltiges Wasser, welches, wenn man bittere Mandeln angewandt hatte, das officinelle Aqua amygdalarum amararum*), und wenn man die Fo-

^{*)} Das Aqua amygdalarum amararum lässt sich auch, wie Liebig und Wöhler durch höchst interessante und für die Therapie wichtige Versuche (vergl. den Auszug der Göttiger Anzeigen in d. Repert. f. d. Ph. Bd. XI. H. 2.) gezeigt haben, aus dem Amygdalin darstellen, einem Körper, welcher weder basisch noch sauer ist, und die merkwürdige Eigenschaft besitzt, im Contact mit einer sußen Mandelemulsion, vorzüglich beim Erwärmen zunehmend, augenblicklich einen Blausäuregeruch zu entwickeln, weshalb es auch von denselben (Pharm. Centralbl. Jahrg. 1837. St. 29. S. 457.) als Ersatzmittel der destillirten blausäurehaltigen Wässer, und insbesondere des Aqua amygdalarım vorgeschlagen worden ist, und zwar um ein dem Aqua amygdalarum amar. Pharmacop. Bor. völlig an Blausäure - und Ölgehalt entsprechendes Mittel zu bereiten, würde man 567 Gran Amygdalin in so viel süßer Mandelemulsion auflösen, daß das Gesammtgewicht 32 Unzen beträgt. Das Amygdalin läfst sich Jahre lang unzersetzt aufbewahren, und liefert mit der Emulsio amygdal. dulc. in einem gewissen Verhältnisse stets eine Flüssigkeit von einem bestimmten Blausäuregehalt, und es dürfte daher zu erwarten seyn, daß das Amygdalin den Arzten ein gewünschtes Mittel sei, støtt der Aq. amygdal. amar., - fol. Lauro-Cerasi, sowie auch der Blausäure, welche sehr leicht der Zersetzung unterworfen sind, sich desselben in Verbindung mit der Emulsio amygdalar. dulc. in solchen Fällen zu bedienen, wo Blausäure oder irgend eins von diesen indicirt befunden wird. - Zu diesem Zweck

lia Lauro - Cerasi angewandt hatte, das Aqua fol. Lauro cerasi genannt wird. — Die Blausäure bildet sich, wenn Ammoniakgas über glühende Kohlen geleitet wird, wenn Cyangas und Wasserstoffgas im Entwickelungsmo-

kann das Amygdalin im Großen nach F. L. Winckler (Buchner's Repert. XV. S. 1-24.) dargestellt werden. Die bittern Mandeln werden gröblich zerstofsen, in einem flachen Gefäse im Wasserbade vorsichtig auf 60° erwärmt, so dass die Dämpfe die Masse nicht berühren, und dann wird das fette Öl möglichst abgeprefst. Die Kleie zerstöfst man möglichst fein, siebt sie, kocht sie mit dem 5 bis 6fachen Gewichte 80 proc. Weingeist aus, colirt noch heifs, prefst den Rückstand aus, zerstöfst ihn, fenchtet ihn nochmals mit Weingeist an, prefst wieder aus, läfst die vereinigten Auszüge erkalten, filtrirt sie, und destillirt so viel Weingeist ab, dass der Rückstand halb soviel wiegt, als die angewendeten Mandeln. Durch ein Filter von grobem Fliefspapier wird das oben aufschwimmende O1 getrennt, das Filter mit destillirtem Wasser ausgewaschen, alle Flüssigkeit im Wasserbade zur Syrupsdicke eingedampft und an einen kühlen Ort hingestellt. Nach 2 bis 3 Tagen hat sich Alles in eine scheinbar trockne-krystallinische Masse verwandelt, aus welcher man dann durch Übergießen mit 80 proc. Weingeist und Umrühren mit einem Holzstabe die zuckerige Substanz auszieht, das Amygdalin durch Filtration absondert, kalt mit 80 proc. Weingeist auswäscht und durch mehrmaliges Wiederauflösen in kochendem Weingeist und Krystallisirenlassen reinigt. Auf diese Weise erhält man aus 80 3 bittern Mandeln 11 3 eines in feinen, ganz weißen perlmutterglänzenden Schuppen krystallisirten, ohne Rückstand in der Glühhitze flüchtigen und ohne Trübung im Wasser löslichen Amygdalins. Liebig und Wöhler dagegen wenden zur Darstellung des Amygdalins möglichst starken Weingeist an, schaffen den Zuckergehalt (Archiv der Pharmac. Bd. XIII.) durch Gährung weg und reinigen das Amygdalin durch Ather. So läfst sich das Amygdalin auch aus den Kirschlorbeerblättern durch Extraction mit Alkohol, und nach Hübschmann (Schweiz. Zeitschrift N. F. Bd. 1. S. 312-316.) kann es auch aus den Pfirsichkernen dargestellt werden. Von Winckler (Buchner's Repert. XVI. S. 327 - 333.) worde es auch aus den Pflaumenkernen dargestellt. Andere vortheilhafte empfehlungswerthe Verschriften zur Darstellung des Amygdaline s. Vogét's Notiz. 11. Bd. S. 89-91. Bettes Verfahren in den Annal. d. Pharmac. XXXI. S. 211 - 214.

mente sich begegnen, was geschieht, wenn man gelöste Cyanmetalle mit Wasser und Schwefelsäure in Berührung bringt, oder Cyanmetalle mit Wasserstoffsäure, z. B. mit Salzsäure, zersetzt, und nach W. Döbereiner, wenn ameisensaures Ammoniumoxyd (NH⁴ O + CHO³) stark erhitzt wird; dadurch zerfällt dasselbe in 4 M.G. HO und 1 MG. CNH.

Vorbemerkung. Ehe ich die Darstellung der Blausäure selbst beschreibe, muß ich auf einige Vorsichtsmaßregeln aufmerksam machen, da die Blausäure zu denjenigen giftigen Potenzen gehört, die am schnellsten tödtlich wirken. Thieren, denen man concentrirte Blausäure giebt, sinken wie vom Blitze getroffen leblos zusammen; sie wirkt ohne Ausnahme auf alle thierische Organismen vernichtend, auf die warmblütigen Thiere *) wirkt sie jedoch rascher, als auf die kaltblütigen **), nicht minder wirkt sie nachtheilig auf die Vegetation ***); schon der Dunst, selbst mit atmosph. Luft vermischt, wirkt tödtlich, deshalb ist bei der Bereitung, dem Dispensiren, die größte Vorsicht anzurathen. Noch ehe man zur Bereitung schreitet, müssen die Gegenmittel der Blausäure in einem an dem Laboratorio befindlichen Zimmer aufgestellt seyn; dahin gehören: Liq. ammon. caustic. und Chlorwasser. Am besten versehe man sich mit einer Glasmaske, und binde an die Öffnung des Mundes einen mit Ätzammoniak befeuchteten Schwamm; auch versehe man sich besonders bei dem Umfüllen der Blausäure mit guten ledernen Handschuhen. Gut ist es, wenn nur geübten Händen die Blausäurebereitung überlassen wird. Sollte im unglücklichsten Falle ein Gefäß zerspringen, oder bei dem Um-

^{*)} Sobernheim's u. Simon's Handb. d. practischen Toxicologie S. 448.

Coulon, recherches et considerat. médic. sur l'acide hydroeyanique, Paris 1819. Warmblütige Thiere starben meist binnen 30 Miauten, Frösche dagegen erst nach 2 Stunden.

^{***)} Beker, Diss. de acidi hydrocyanici vi perniciosa in plantas. Jena 1823. Göppert, de acidi hydrocyanici vi in plantas commentatio. Breslau 1827.

füllen ein Glas zerbrochen werden, so muß man den Ort so schnell wie möglich verlassen; die Thür des Laboratoriums sowie auch die Fenster sind daher stets zu öffnen. Zuletzt noch hat man Sorge zu tragen, daß das Gefäß, worin das Blausäuregas verdichtet oder aufgefangen wird, stets kühl erhalten werde, und es ist daher sehr zu tadeln, wenn die Blausäurebereitung in heißen Sommertagen vorgenommen wird. Mit diesen Vorsichtsmaßregeln bekannt, können wir nun zur Blausäurebereitung selbst schreiten, und zunächst zur Betrachtung

der wasserfreien Blausäure

übergehen, welche nach Gay - Lussac bereitet wird durch Zersetzen des Cyanquecksilbers mit Salzsäure in einer tubulirten, mit einer solchen b Gasleitungsröhre versehenen Retorte, und Hinüberleiten des so erzeugten Blausäuredampfes über Kreide und Chlorcalcium, um zunächst das Blausäuregas durch die Kreide von dem gleichzeitig mit übergehenden Salzsäuregas und durch das Chlorcalcium dasselbe vollends zu entwässern, auszutrocknen. Der Schenkel ab des Gasleitungsrohres wird dann in ein Glas befestigt, welches in ein anderes Gefäß gestellt wird, um es mit Eisstücken zu umgeben, damit das so freigewordene Blausäuregas verdichtet wird. Bei diesem Procefs wird das Cyanquecksilber (HgCy) durch Salzsäure (HCl) so zersetzt, dass das Chlor der HCl sich mit dem Quecksilber des HgCy verbindet, Chlorquecksilber bildet, welches in dem Entwickelungsgefäse zurückbleibt, während der Wasserstoff der HCl mit dem Cyan des HgCy Blausäuregas bildet, welches als solches übergeht und in der erkalteten Vorlage zu tropfbarflüssiger wasserfreier Blausäure verdichtet wird. Nach Vauquelin wird bei der Darstellung der wasserleeren Blausäure zur Zersetzung des Cyanquecksilbers statt Salzsäure Schwefelwasserstoffgas angewendet, und nach Trautwein wird die wasserleere Blausäure durch Zersetzen des krystallisirten Kaliumeisencyanür mittelst Schwefelsäurehydrat dargestellt. In

beiden Fällen wird Blausäure gebildet, und zwar nach Vauquelin, indem sich Schwefelquecksilber und Blausäure bildet, und nach Trautwein durch den Contact des Cyaneisenkaliums, Wasser und Schwefelsäure, wodurch das Wasser zersetzt wird; der Sauerstoff tritt an das Kalium des Cyankalium's bildet Kali, welches sich mit der Schwefelsäure zu schwefelsaurem Kali vereinigt; gleichzeitig bildet sich, indem der Wasserstoff des Wassers an das Cyan des Cyankaliums tritt, Blausäure und Cyaneisen. Wird die Mischung weiter erhitzt, so geht die Blausäure über, und das Cyaneisen bleibt nebst dem schwefelsauren Kali in dem Entwickelungsgefäße zurück. In diesem wasserleeren Zustande wird die Blausäure zu medicinischen Zwecken nicht angewendet, sondern entweder in ihrem mit Weingeiste oder mit Wasser verdünnten Zustande.

Wasserenthaltende officinelle Blausäure.

Fast die meisten empfohlenen Methoden zur Darstellung der Blausäure liefern ein Product von verschiedener Beschaffenheit und verschiedener Stärke, und es wäre wünschenswerth, wenn sämmtliche Medicinalcollegien bei Abfassung von Dispensatorien dahin übereinkämen, daßs man die officinelle Blausäure durch Vermischen der wasserleeren Blausäure mit Wasser und zwar nach folgendem Verhältniß bereiten ließe: 10½ Gran wasserfreier Blausäure werden mit 336,2 Gran destillirtem Wasser vermischt, dadurch erhält man stets eine Blausäure, die 3 Proc. wasserfreie Blausäure enthält.

Darstellung. Nach der Pharmac. Bor. soll 1 3 fein zerriebenes Cyaneisenkalium (Blutlaugensalz) mit 2 Unzen reiner Phosphorsäure *) von 1,13 spec. Gew. und 3 Unzen alkoholisirten Weingeistes vermischt, und das-

^{*)} Das Verhältnis des Cyaneisenkaliums zu der vorgeschriebenen Menge Phosphorsäure ist zu gering, und man würde, wie auch schon W. Döbereiner in seinem Handb. der pharmac. Chemie bemerkt, noch einmal so viel Blausäure gewinnen, wenn auf 3j Blutlaugensalz, statt 3jj, 3jv Phosphorsäure angewandt würden.

selbe aus einem etwas hohen gläsernen Kolben, dessen Mündung mit Musselin bedeckt und mit einem Helm nebst Vorlage, die 1 3 Alkohol enthält, luftdicht verbunden ist, bei gelindem Feuer destillirt werden, so lange, als etwas Flüssiges übergeht, und bis der Rückstand nur noch etwas feucht erscheint, wobei die zur Aufnahme der Blausäure bestimmte Vorlage, wie schon oben gesagt wurde, stets kühl erhalten werden muß, was am besten durch Umlegen mit Eisstücken geschieht. Nach Beendigung der Destillation und nachdem der Apparat erkaltet ist, wird dem Destillate so viel Alkohol hinzugesetzt, bis das Gesammtgewicht der ganzen Flüssigkeit 6 Unzen beträgt. Diese Blausäure wird dann vorsichtig in 3 Gläser vertheilt und in vor dem Lichte geschützten kühlen Räumen außewahrt.

Nach Geiger erhält man sie durch Destillation von 4 Theilen krystallisirtem Cyaneisenkalium mit 18 Theilen Wasser und 2 Theilen Schwefelsäurehydrat. In die Vorlage werden 20 Theile Wasser gegeben, und dann wird der Inhalt der Retorte so lange in einem Wasserbade erhitzt, bis das Destillat 38 Theile wiegt.

Die einfachste und zweckmäßigste Art, die Blausäure zu bereiten, besteht nach Düflos, wozu ich aber statt einer tubulirten Retorte folgenden Glasapparat empfehle

welcher, wie Figur zeigt, in einem Kolben besteht, der oben bei a mit einem gewöhnlichen Kork luftdicht verschlossen werden kann, an dessen Hals eine Gasleitungsröhre eingeschmolzen ist, der Kolben wird bis d in ein Chlorcalciumbad gesetzt, der Schenkel ef wird mittelst eines durchbohrten Korkes in eine Flasche gebracht, in welcher sich 4 Theile aq. dest. befinden, und welche zur bessern Abkühlung noch in ein anderes Gefäß mit kaltem Wasser gestellt wird. Hierauf bringt man in den Kolben durch die Öffnung a 2 Theile zerriebenes krystallisirtes Kaliumeisencyanür *), und übergießt

^{&#}x27;) Das käufliche Kalimmeisencyanür enthält sehr häufig Minima von Chlorkalium, in welchem Falle man eine salzsäure-

dasselbe mit einer völlig erkalteten Mischung aus 4 Theilen Wasser und 1 Theil gereinigter concentrirter Schwefelsäure, dann wird die Öffnung a mit einem Kork luftdicht verschlossen, welcher zur größern Sorgfalt noch mit nasser Blase umwunden werden kann. Das Chlorcaliumbad muss so lange erhitzt werden, bis die Flüssigkeit in der Röhre ef nicht mehr niedergedrückt wird, sondern vielmehr in die Höhe zu steigen beginnt; sobald sich dieses zeigt, kann man den Process als beendigt ansehen: der Apparat wird dann aus dem Chlorcalciumbade nebst der Gasleitungsröhre aus der nunmehr fertigen Blausäure herausgenommen, in kleine Gläser vertheilt und in vor dem Lichte geschützten kühlen Räumen aufbewahrt. Soll diese Blausäure aber zu medicinischen Zwecken verwendet werden, so muss sie auf ihre Stärke, d. h. auf ihren Gehalt an wasserleerer Blausäure geprüft und je nach ihrem Gehalt mit aq. destill. verdünnt werden, um eine 3 bis 4 u. s. w. procenthaltige Blausäure zu erhalten. Diefs geschieht am besten mit einer wäßrigen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, welche in einer blausäurehaltigen Flüssigkeit einen weißen Niederschlag von Cyansilber erzeugt, von welcher Menge der Gehalt der wasserleeren Blausäure irgend einer Blausäure oder einer blausäurehaltigen Flüssigkeit bestimmt wird. Zu diesem Zweck wird zu einer bestimmten gewogenen Menge Blausäure so lange salpetersaures Silberoxyd hinzugesetzt, als in einer von der Flüssigkeit abfiltrirten Probe durch salpetersaures Silberoxyd noch ein weißer Niederschlag entsteht; der Niederschlag (Cyansilber) wird hierauf durch ein zuvor abgewogenes Filter abfiltrirt, mit destillirtem Wasser ausgesüst, getrocknet und gewogen. Gesetzt, man hätte z. B. in 100 Gran Blausäure 15 Gran getrocknetes Cyansilber erhalten, so würde, da 5 Gran Cvansilber

haltige Blausäure erhält, eine Verunreinigung, die umgangen wird, wenn das Blutlaugensalz zuvor nochmals umkrystallirt wird, wodurch das Chlorkalium in der Mutterlauge aufgelöst zurückbleibt.

genau 1 Gran wasserleerer Blausäure entsprechen, in diesem Falle die fragliche Blausäure, 3 Gran wasserleere Blausäure, enthalten. Hätte man ferner von der oben beschriebenen Blausäure, und zwar in 100 Theilen 30 Gran getrocknetes Cyansilber erhalten, so müßte, wenn eine 3 Proc. haltige Blausäure vorgeschrieben ist, die so dargestellte Blausäure mit ihrem gleichen Gewichte aqua destill. verdünnt werden *). - So läst sich ferner auch die Blausäure nach Clark's Vorschrift ohne Destillation darstellen, indem man 72 Gran Weinsteinsäure in einer Unze Wasser auflöst, die Lösung mit 32 Gran Cyankalium **) vermischt und nach anhaltendem Umschütteln in einem zugestöpselten Gläschen in kaltes Wasser stellt, damit sich der gebildete Weinstein absetzen kann. Nach einiger Zeit wird die Flüssigkeit abgegossen, diese Blausäure enthält 13 Gran wasserleere Blausäure, und der Weinsteingehalt derselben beträgt 5 Gran. Dieses Verfahren ist namentlich von Buchner (dessen Repertor.

^{*)} Zur Bestimmung des wahren Blausäuregehaltes hat man noch andere Methoden, wie namentlich die Berlinerblaubildung, sowie auch das Schütteln mit Quecksilberoxyd vorgeschlagen, indefs keine von diesen Methoden liefert so zuverlässige Resultate, als wie das bereits Angegebene. Über die Prüfung der Blausäure, sowie der blausäurehaltigen Wässer vergl. Jahn, A. d. Ph. 21. Bd. S. 149, oder Lindes Jahrb. d. Pharmac. Jahrg. 1837. S. 71—99. Ferner über denselben Gegenstand Düflos, ph. Centralbl. 1837. S. 559.

[&]quot;) Das Cyan kalium (eine Verbindung von gleichen M.G. Cyan und Kalium) wird zu diesem Zweck durch Schmelzen des ent-wässerten Cyaneisenkaliums in einer schmiedeeisernen Flasche bei anfangender Weißglühhitze, bis sich kein Stickstoffgas mehr entwickelt, bereitet. Die Masse wird in destillirtem Wasser aufgelöst, von dem gebildeten Kohleneisen abfiltrirt und bis zur Krystallisation verdampft. Nach Wittstein (Buchn. Repert. Bd. LXV. S. 363—366.) wird es dargestellt, durch directe Verbindung des Ätzkali's mit Blausäure. Dasselbe erscheint farb - und geruchlos, besitzt einen seharfen, stechenden, alkalischen und bittermandelartigen Geschmack, krystallisirt in Würfeln und deren abgeleiteten Formen und wird an der Luft durch Absorbtion von Kohlensäuregas zersetzt, wobei die Flüssigkeit einen Geruch nach Blausäure zeigt.

II. Reihe. Bd. XVI. H. 1. S. 80—85.) in neuester Zeit deswegen empfohlen worden, weil man hiernach die Blau-

säure sich jederzeit frisch verschaffen kann.

Eigenschaften der wasserleeren Blausäure. Bei gewöhnlicher Temp. ist sie wasserhell, tropfbarflüssig, zeigt bei einer Temp. von + 7° ein spec. Gew. von 0,70583, gesteht bei - 15° zu einer festen krystallinischen Masse, verdunstet sehr rasch, besitzt einen starken durchdringenden Geruch nach bittern Mandeln und einen kühlenden, dann brennenden, kratzenden Geschmack. welcher ein eigenthümliches, höchst unangenehmes Gefühl im Schlunde zurückläßt; ist, wie schon oben erwähnt, das fürchterlichste aller Gifte (die Gegenmittel siehe S. 404), und besteht in 100 Theilen nach Gay-Lussac aus 44,65 Kohlenstoff, 51,71 Stickstoff und 3,64 Wasserstoff. Sie reagirt sauer. Die Eigenschaften der wäßrigen Blausäure stimmen mit denen der wasserleeren überein, indels treten sie nur im mindern Grade hervor und sie wirkt weniger giftig; sie zersetzt sich. und insbesondere unter Zutritt des Lichtes, der Wärme und atmosphärischen Luft, wodurch sie zum Theil in Cyanammonium verwandelt wird. Diese Zersetzung der Blausäure wird indefs theilweise verhindert durch die Anwendung von Alkohol *) statt Wasser, d. h. dass man bei der Bereitung der Blausäure den Blausäuredampf, statt von Wasser, von Alkohol absorbiren läfst. Wird die Blausäure oder irgend eine blausäurehaltige Flüssigkeit mit so viel Ätzkalilösung vermischt, dass der Geruch der Blausäure verschwindet, und setzt man zu dieser Flüssigkeit eine Lösung eines Eisenoxyduloxydsalzes, so erfolgt ein blaugrüner Niederschlag; wird hierauf etwas Salzsäure hinzugesetzt, so erscheint der Niederschlag schön blau. Dieses Verhalten ist gewiß so charakteristisch, daß dasselbe für das beste Erkennungsmittel der Blausäure angesehen werden kann.

^{*)} Eine alkoholhaltige Blausänre in gelben Gläsern aufbewahrt erhält sich Jahre lang.

Prüfung der medicinischen Blausäure. Sie muss wasserhell, nicht gelb gefärbt aussehen, sich ohne einen Rückstand verflüchtigen lassen; wird sie auf einer Uhrschale gelinde erhitzt, bis sie ihren eigenthümlichen Geruch verloren hat, so darf der Rückstand Lakmuspapier nicht mehr röthen; findet dieses statt, so deutet dieses auf einen Gehalt von Ameisensäure hin, und in diesem Falle wird, wenn die ameisensäurehaltige Blausäure mit rothem Quecksilberoxyde gelinde erhitzt wird, das rothe Quecksilberoxyd geschwärzt, indem sich metallisches Quecksilber und Quecksilberoxydul absetzt. Wird sie mit Wasser verdünnt, so darf durch eine Lösung von Chlorbaryum kein weißer in Salzsäure unlöslicher Niederschlag entstehen; ebenso darf durch salpetersaures Silberoxyd kein weißer in Salpetersäure unlöslicher Niederschlag erfolgen; im ersten Falle würde diess auf eine Verunreinigung von Schwefelsäure, im zweiten Falle dagegen auf einen Gehalt von Salzsäure deuten. Kalkwasser darf keinen weißen Niederschlag verursachen, sonst enthält sie Phosphorsäure. Erfolgt durch eine Auflösung eines Eisenoxyduloxydsalzes eine blaugrüne Färbung, so war die Blausäure theilweise in blausaures Ammoniak verwandelt, erscheint aber die Flüssigkeit braunroth gefärbt, so enthielt die Blausäure Schwefelblausäure, namentlich dann, wenn man die Blausäure nach der Vauquelin'schen Vorschrift dargestellt hatte. In diesem Falle muß sie noch auf Schwefelwasserstoff durch Schütteln mit basisch salpetersaurem Wismuthoxyd geprüft werden, welches von der Blausäure nicht schwarz gefärbt werden darf. Ferner darf Schwefelwasserstoffwasser keinen schwarzen Niederschlag hervorbringen, in diesem Falle könnte sie entweder Blei oder Quecksilber enthalten; endlich muß sie noch auf ihren Gehalt an wasserleerer Blausäure geprüft werden.

Anwendung. Die Blausäure wird nur in ihrem verdünnten Zustande, und mit der größten Vorsicht sowohl innerlich als äußerlich angewandt.

Mit den salzfähigen Basen bildet die Blausäure unter Wasserbildung Cyanmetalle, welche in Wasser theils löslich, theils unlöslich sind, von denen die in Wasser löslichen, namentlich die Verbindungen des Cyans, mit denen der Metalle der Alkalien sehr leicht zersetzt werden. Die Cyanmetalle verbinden sich mit andern, z. B. Cyaneisen mit Cyankalium u. s. w., und bilden die Doppelcyanide, die entweder krystallisirbar oder unlöslich sind; diesen analog verhält sich Cyanzink, Cyannickel u. s. w., welche ebenfalls mit andern Cyanmetallen entweder krystallisirbare oder in Wasser unlösliche Verbindungen eingehen.

Mit dem Schwefel bildet das Cyan das Schwefelcyan,

das Radical

der Schwefelblausäure (CyS2 + H = 53,43).

Synonyme und Geschichtliches. Schwefelcyanwasserstoffsäure, Anthrazothionsäure, Winterl's Blutsäure. Wurde von Rink entdeckt.

Vorkommen und Bildung. Kommt vorzüglich in den Blüthen und Saamen der Cruciferen vor, und wird gebildet, wenn Schwefelcyan und Wasserstoff im Entwi-

ckelungsmomente sich begegnen.

Bereitung. In ihrem in Alkohol gelösten Zustande erhält man sie, wie W. Döbereiner gezeigt hat, ohne Destillation, wenn man eine weingeistige Auflösung von 98 Gewichtstheilen Schwefelcyan-Kalium *) mit einer Auflösung von 115 Gewichtstheilen krystallisirter Weinsteinsäure vermischt, das Gemische 1 Stunde lang schüttelt und hierauf filtrirt. Das Filtrat enthält die Schwefelblausäure, der Rückstand dagegen ist saures weinsteinsaures Kali. Nach Vogel wird sie auch erhalten, wenn das Schwefelcyankalium in Wasser gelöst mit Phosphorsäure

^{*)} Das Schwefelcyankalium (KS+CyS) wird, wie ich gezeigt habe (siehe meine Abhandlung in Erdmann's J. f. pr. Chem. IV. S. 300), rein dargestellt durch Schmelzen von 30 Th. Cyanquecksilber, 12 Th. Ätzkali und 4 Th. Schwefel, Auslaugen der schwarzgrauen Masse mit absol. Alkohol, Filtriren, Abdampfen bis zum § und Krystallisation.

der Destillation unterworfen wird. Als Rückstand erhält man hier phosphorsaures Kali, während die Schwefelblausäure übergeht. Statt der Phosphorsäure kann auch zur Zersetzung des Schwefelcyankaliums verdünnte Schwefelsäure angewandt werden. In diesem Falle wird das Wasser zersetzt, der Sauerstoff bildet mit dem Kalium Kali, welches mit der Schwefelsäure schwefelsaures Kali bildet, welches als Rückstand zurückbleibt, während der Wasserstoff, der andere Bestandtheil des Wassers, an das Schwefelcyan tritt und als Schwefelblausäure übergeht. Andere Verfahrungsarten siehe in Geiger's neuester Aufl. d. Pharmacie, 1. Bd. S. 645.

Eigenschaften. Die wäßrige Schwefelsäure bildet eine farblose Flüssigkeit von stechend saurem Geruch und Geschmack, besitzt ein spec. Gew. von 1,022, verursacht in den Lösungen der Eisenoxydsalze blutrothe Färbungen, weshalb sie als das empfindlichste Reagens der Eisenoxydsalze angesehen werden kann. Mit den Metallen bildet sie Schwefelcyanmetalle (Sulphocyanide).

Ebenso geht das Cyan mit dem Brom, Jod und Chlor Verbindungen ein, die bis jetzt noch kein pharmaceuti-

sches Interesse gewonnen haben.

4) Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Schwefel.

Schwefelalkohol (Schwefelkohlenstoff).

Chemische Formel CS² = 37,1.

Geschichtliches. Wurde 1796 von Lampadius entdeckt, von Desormes, Clement, Berzelius u.A. untersucht.

Bildung und Bereitung. Bildet sich, wenn Kohle und Schwefel in der Rothglühhitze zusammentreffen; diess geschieht, wenn Schwefelkies (natürlich vorkommendes Schwefeleisen) mit Kohle oder andern kohlereichen Körpern, als Zucker, Harz u. s. w. geglüht wird. Lampadius bereitete denselben durch Destillation

von 12 bis 16 Theilen feingepulvertem Schwefelkies (statt des Schwefelkieses kann auch Schwefelantimon angewandt werden). Zu diesem Zweck eignet sich besonders der von Schröder in Grätz empfohlene Apparat, welcher in d. Repert. f. d. Pharmac. Bd. 15. H. 3., und in dem pharmac. Centralbl. Jahrgang 1839. Nr. 48 abgebildet ist. Dieser Apparat besteht nämlich in einem Gefäß von Thon oder von Graphitmasse, welches unten mit einer schief aufwärts gehenden thönernen Röhre *) versehen ist, welche mit Thon gut verschmiert wird. Dieses Gefäß wird mit Kohlenstücken angefüllt und auf den Rost eines Windofens gestellt. Auf dasselbe wird ein thönerner Helm gesetzt, dessen Rohr durch eine eiserne Röhre verlängert wird, die durch ein Kühlfass geht und sich in eine mit Wasser gefüllte Vorlage mündet, worin sich der erzeugte Schwefelalkohol sammelt. Dieser gewonnene Schwefelalkohol wird, um ihn von dem harzigen Stoff und überschüssigen Schwefel zu befreien, zunächst mit Schwefelsäure geschüttelt und dann einer nochmaligen Destillation unterworfen.

Eigenschaften. Der Schwefelkohlenstoff bildet eine farblose Flüssigkeit, die einen scharfen, stechenden Geschmack und einen durchdringenden unangenehmen Geruch zeigt, besitzt ein spec. Gew. von 1,272, ist sehr flüchtig, erzeugt beim Verdunsten eine bedeutende Kälte, ist sehr brennbar, siedet schon bei 42° Cels., besitzt eine sehr starke lichtbrechende Kraft, löst sich im Alkohol und Äther, in Wasser dagegen ist er unlöslich. Ätherische Öle, Kamphor, Phosphor und Schwefel werden von demselben gelöst, Brom bildet mit demselben eine rothe, Jod eine amethystfarbene Flüssigkeit, noch 1000 Jod bildet mit dem Schwefelalkohol eine rosenrothe Elüssigkeit, wes-

^{*)} Die Röhre, welche durch die Wandung des Windofens herausragt, dient zum allmähligen Eintragen des Schwefels, nachdem die Kohle in dem thönernen Gefäfs zum Glühen erhitzt ist, und muß während der Zeit mit einem Thonstöpsel verschlossen werden.

halb beide sich gegenseitig als sehr empfindliche Reagentien verhalten. Im Handel kommt er stets in Gläsern unter Wasser aufbewahrt vor, und muß stets in kühlen Räumen aufbewahrt werden. Wird der Schwefelalkohol mit einer geistigen Lösung von Kali vermischt, so entsteht Xanthogensäure, welche sich in Verbindung mit dem Kali aus der Flüssigkeit krystallinisch ausscheidet.

Anwendung. Dieser Körper wurde zuerst von W. Döbereiner als Arzneimittel empfohlen. Lampadius (s. dessen Schrift über den Schwefelalkohol u. s. w. Freiberg 1826,) empfahl ihn als ein belebendes Riechmittel, sowie auch gegen Lähmungen und Rheumatismen.

Mit den Metallen, wie z. B. mit dem Eisen, bildet der Kohlenstoff die Kohlenmetalle (Carbonide).

11) Bor (Boron).

Chemisches Zeichen B \equiv 10,914.

Bor ist die brennbare Grundlage der Borsäure, welche in Verbindung mit Natron als Tincal natürlich vorkommt. Derselbe wurde im Jahre 1809 von Gay-Lussac, Thenard und Davy entdeckt, und 1824 von Berzelius untersucht.

Vorkommen. Das Bor kommt nie frei, sondern stets oxydirt als Boraxsäure, frei als Sassolin, gebunden an Natron als Tincal, an Talkerde und an andere Grundlagen gebunden im Baracit, Axinit, Schörl, Datolith u. a. vor.

Bereitung und Eigenschaften. Man erhältes durch Glühen der verglasten Boraxsäure (BO6) mit Kalium, ein Metall, welches der Boraxsäure den Sauerstoff entzieht und mit diesem Kali (KO) bildet; wird die geglühte Masse mit Wasser behandelt, so löst sich das Kali auf, das Bor dagegen bleibt als eine pulverige, dunkelbräunlichgrüne, unschmelzbare, nicht zu verflüchtigende Masse zurück, welche mit 6 M.G. Sauerstoff

die officinelle Borsäure (acidum boracicum) bildet.

Thre chemische Formel ist daher = BO6 + 6 HO = 112,914.

Synonyme. Sal sedativum Hombergii, Sal vitrioli narcoticum s. volatile Boracis, Flores Boracis.

Geschichtliches und Vorkommen. Sie wurde 1702 von Homberg entdeckt, und kommt, wie bereits oben gesagt wurde, frei als Sassalin, theils auch gebunden vor.

Bereitung. Die ursprünglichste Bereitung von Homberg (s. d. Essays in den Mém. de l'acad. des sciens de Paris 1702) bestand in einer Destillation des Eisenvitriols und Borax's (boraxsaures Natron). Nach dieser Methode wird aber nur äußerst wenig Säure erhalten; leichter und vollständiger erfolgt die Gewinnung und Ausscheidung der Borsäure aus seiner Verbindung mit Natron, wenn 15 Theile Borax in 40 Theilen kochendem Wasser aufgelöst werden, die Flüssigkeit filtrirt und dem noch heißen Filtrat tropfenweise unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe 4 Theile concentrirter Schwefelsäure von 1,84 spec. Gew. zugesetzt wird. Durch den Zusatz der Schwefelsäure wird das borsaure Natron zersetzt, es bildet sich schwefelsaures Natron, und läßt man die Flüssigkeit erkalten, so krystallisirt die Borsäure als schwerlöslicher Körper in weißen glänzenden Schuppen heraus. Die von der ausgeschiedenen Borsäure abfiltrirte Flüssigkeit, welche das schwefelsaure Natron aufgelöst enthält, ist immer noch Boraxsäurehaltig, sie muß daher, um die letzten Antheile von Boraxsäure zu gewinnen, bis ungefähr auf 3 abgedampft und aufs Neue zum Erkalten hingestellt werden, woraus sich dann nach einiger Zeit noch eine nicht unbeträchtliche Menge Borsäure abscheidet. Sämmtliche auf dem Filter erhaltene Borsäure wird hierauf wiederholt in dem 6fachen Gewicht heißen Wassers gelöst und zum Krystallisiren ruhig hingestellt; die Krystalle werden hierauf bei mäßiger Wärme getrocknet und in einem Glase aufbewahrt.

Eigenschaften. Dieselbe krystallisirt in weißen, fettglänzenden, zarten Schuppen, ist geruchlos, besitzt einen kaum säuerlichen, mehr bitterlich kühlenden Geschmack. Der Wassergehalt der Säure ist theils als Krystallwasser, theils als Hydratwasser anzusehen. Bei 15° R. löst sie sich in 25,66, bei 20° in 14,88, bei 40° in 10,16, bei 80° in 2,97 Theilen Wasser auf, die Lösung reagirt schwach sauer, wogegen ihre Lösung im Alkohol schwach alkalisch reagirt. Wird diese alkoholische Lösung angezündet, so verbrennt der Alkohol mit zeisiggrüner Flamme, ein Verhalten, wodurch die Borsäure erkannt und von andern Säuren unterschieden werden kann *). In gelinder Hitze verliert sie zum Theil ihr Krystallwasser, wodurch sie verwittert, wird sie noch stärker erhitzt, so schmilzt sie zu einem farblosen durchsichtigen Glase.

Prüfung und Anwendung. Sie ist als rein anzusehen, wenn sie sich im heißen Alkohol, ohne den mindesten Rückstand zu hinterlassen, auflöst. Früher wurde sie innerlich als Arzneimittel angewendet, jetzt gebraucht man sie nur noch als flußbeförderndes Mittel zum chemischen Gebrauch.

Mit den salzfähigen Basen bildet sie basische, neutrale, zwei und vierfach saure Salze, von denen die Verbindungen mit den Alkalien alkalisch reagiren und in Wasser löslich, wogegen die Verbindungen mit den Metalloxyden in Wasser unlöslich sind. In der Glühhitze schmelzen die sauren boraxsauren Salze zu einem durchsichtigen Glase, welches im flüssigen Zustande die Metalloxyde mit verschiedenen Farben auflöst, und deshalb gebraucht man sie auch zu Löthrohrversuchen.

Mit dem Fluor, Chlor und Schwefel geht das Bor ebenfalls Verbindungen ein.

[&]quot;) Ist die Borsäure aber an Basen gebunden, so müssen sie zunächst mit concentrirter Schwefelsäure, und dann mit Alkohol übergossen werden; wird dann der Alkohol augezündet, und die Masse mit einem Glasstabe umgerührt, so brennt der Alkohol ebenfalls mit zeisiggrüner Farbe.

12) Kiesel (Siliciun).

Chemisches Zeichen Si = 22,221.

Kommt in der Natur nie rein, sondern stets oxydirt als Kieselerde, und am reinsten als Bergkrystall vor, ist als das Radical der Kieselsäure anzusehen, welches im Jahre 1824 von Berzelius durch Glühen von Fluor-Silicium-Natrium mit Kalium und Behandeln der geglühten Masse mit Wasser dargestellt wurde.

Eigenschaften. Es hat eine dunkelbraune Farbe, ist pulverig, ohne Metallglanz, leitet die Electricität nicht, wird selbst von den stärksten Mineralsäuren weder oxydirt noch aufgelöst, und bildet mit 3 M.G. Sauerstoff die

Kieselsäure SiO $^3 = 46,221$,

welche in großer Menge im Mineralreiche, und zwar rein als Bergkrystall (Quarz) u. s. w., sowie auch in geringer Menge in dem Pflanzen - und Thierreiche vorkommt. Sie wird erhalten, wenn Fluorsiliciumgas in Wasser hineingeleitet wird, oder wenn 3 Theile Potasche mit 1 Theil feingepulvertem Quarz in der Glühhitze geschmolzen wird; dadurch entsteht kieselsaures Kali, welches, mit verdünnter Salzsäure behandelt, unter Bildung von Chlorkalium (und Ausscheidung von Kieselsäure) zersetzt wird. Die auf die eine oder die andere Weise dargestellte Kieselsäure ist gallertartig und als Kieselsäurehydrat anzusehen, welches beim Glühen reine Kieselsäure (Kieselerde) hinterläßt. In diesem Zustande erscheint sie als ein höchst feines, weißes, sich rauh anfühlendes Pulver. Die natürlich vorkommende stellt wasserhelle, bis durchscheinende, weiße Krystalle dar, deren Kernform ein Rhomboeder ist, und besitzt ein spec. Gew. von 2,7. Sowohl die künstlich dargestellte, als natürlich vorkommende ist völlig geschmacklos, verhält sich indifferent auf die Pflanzenfarben und bildet mit salzfähigen Basen, namentlich mit den Alkalien, bei vorherrschender Kieselerde in der Glühhitze durchsichtige, in Wasser unfösliche Verbindungen (das Glas), hingegen bei vorherrschendem Alkali in Wasser lösliche Verbindungen, die durch starke Mineralsäuren, als Salzsäure u. s. w. unter Ausscheidung von Kieselerdehydrat zersetzt werden.

Mit dem Chlor bildet das Silicium eine farblose, sehr flüchtige Flüssigkeit, mit dem Fluor *) ein Gas und mit dem Schwefel eine weiße erdige Masse, das Schwefelsilicium.

Zweiter Abschnitt.

II. Metalle.

Vergleicht man die physicalischen Eigenschaften der nichtmetallischen Körper mit denen der Metalle, so wird es schwer, eine scharfe Grenze zwischen beiden festzustellen; wenn auch Gold und Stickstoff sich wesentlich von einander unterscheiden, so giebt es doch andere, wie z. B. Schwefel, Phosphor, Selen, Arsenik, Antimon und Tellur, die sich so nähern, dass man einige von diesen zu den Metallen. andere wieder zu den Metalloiden rechnen könnte. Die Metalle zeichnen sich durch folgende Eigenschaften aus: 1) durch ihren eigenthümlichen Glanz, 2) durch ihre Undurchsichtigkeit, 3) durch ihr vollkommenes Leitungsvermögen für Electricität und Wärme, und dass sie als die vorzüglichsten Erreger des Galvanismus anzusehen sind, 4) durch ihr überwiegendes spec. Gew., dasselbe beträgt von 0,860 bis 22, 5) sie sind theils dehnbar, theils spröde, 6) sie sind in Wasser, Weingeist und Äther unlöslich, nur das Quecksilber macht hiervon eine Ausnahme, welches im Verhältniss seiner sehr geringen Tension als Gas in Wasser löslich ist. (Vergl. Stickel's gekrönte Preisschrift über die Verdampfbarkeit des Quecksilbers, Wigger's Abhandl. in d. Ann. d. Ph. Bd. XXII. H. 3. S. 327-328, und meine Abhandlung in Erdm. Journ.

^{*)} Das Fluorsiliciumgas wird erhalten, wenn Flusspath mit Quarz im feinzerriehenen Zustande mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, in einem Gasapparat gelinde erhitzt, und das entweichende Gas über Quecksilber aufgefangen wird.