

7. Gruppen-Reagentien

dienen dazu, ganze Körperklassen nachzuweisen. Das wichtigste ist der Schwefelwasserstoff, welcher mit den meisten Schwermetallen unlösliche Verbindungen eingeht und durch das Entstehen derselben die Anwesenheit von Schwermetallen anzeigt.

Zu den Gruppen-Reagentien gehören auch die Reagenspapiere (Lackmuspapier), mit Hilfe deren man sämtliche Körper in drei grosse Gruppen: indifferente (neutrale), saure und alkalische einteilen kann.

Es erübrigt noch zu bemerken, dass die Reagentien, wenn man durch dieselben sichere Aufschlüsse erhalten will, vor Allem selbst in chemisch reinem Zustande sich befinden müssen; insbesondere dürfen sie nicht schon durch diejenigen Substanzen verunreinigt sein, die man durch sie auffinden will. Im anderen Falle würden natürlich Irrthümern Thür und Thor geöffnet sein.

I. Metalloide oder Nichtmetalle.

Wasserstoff.

Hydrogenium. H = 1.

Dieses Element kommt auf der Erde nur ausnahmsweise in freiem Zustande vor, z. B. in den Darmgasen der Menschen und mancher Thiere. In einigen Meteorsteinen ist er in eigenthümlicher Weise verdichtet. In Verbindungen dagegen findet er sich weit verbreitet, z. B. als Wasser H_2O ; ausserdem bildet er einen wesentlichen Bestandtheil fast aller sogenannten organischen Verbindungen. Sein lateinischer Name *Hydrogenium* kommt her von ὕδωρ Wasser und γεννώω erzeuge, also zu deutsch „Wassererzeuger“, weil nämlich bei der Verbrennung von Wasserstoff an der Luft oder bei Gegenwart von Sauerstoff in der That Wasser gebildet wird.

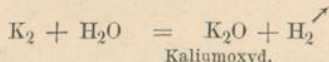
Der Wasserstoff wurde schon im 16. Jahrhundert von *Paracelsus* beobachtet, aber erst 1766 von *Cavendish* näher studirt.

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

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

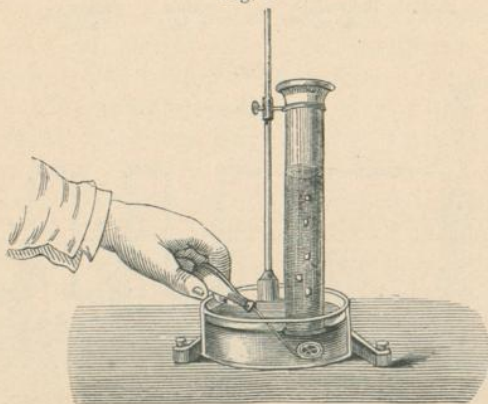
Wirft man ein Stückchen metallisches Kalium auf Wasser, so geräth dieses Metall, welches auf Wasser schwimmt, in stürmische Bewegung, zugleich tritt eine violette Feuererscheinung ein. Schliesslich explodirt die Kugel mit lautem Knall. — Dem Kalium ähnlich wirkt Natrium; indessen kommt es hier

nur dann zur Entzündung, wenn man die Bewegung des schwimmenden Natriumstückchens hemmt, also z. B. durch Anhalten mit einem Löffel, oder dadurch, dass man das Natrium auf einer Filtrirpapier-Unterlage schwimmen lässt¹⁾. Die bei Anwendung von Natrium auftretende Flamme erscheint gelb gefärbt. In beiden Fällen aber zeigt es sich, dass das vorher gegen Pflanzenfarben vollkommen indifferent sich verhaltende Wasser nunmehr rothes Lackmuspapier bläut, also jetzt einen Körper enthält, der vorher nicht darin war. Der bei der Reaction sich abspielende Vorgang ist ein sehr einfacher: Kalium oder Natrium zersetzen das Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff, verbinden sich mit dem Sauerstoff zu Kaliumoxyd, bez. Natriumoxyd, während der Wasserstoff entweicht.

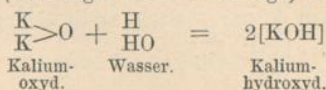


Die bei diesem Process erzeugte Wärme ist so gross, dass der Wasserstoff entzündet wird und mit dem Sauerstoff der Luft zu Wasser verbrennt.

Fig. 1.



Gleichzeitig wird die eigentlich nicht leuchtende Wasserstoffflamme durch Kaliumdämpfe violett, bez. durch Natriumdämpfe gelb gefärbt. — Das gebildete Kaliumoxyd oder Natriumoxyd löst sich im Wasser zu Kaliumhydroxyd, bez. Natriumhydroxyd (Kalilauge bez. Natronlauge) auf.



Will man den gebildeten Wasserstoff sammeln, so drückt man ein Stück Natrium²⁾ mittels eines Löffels unter die Oeffnung eines mit Wasser gefüllten und unter Wasser umgekehrten Cylinders, wie beistehende Fig. 1 zeigt.

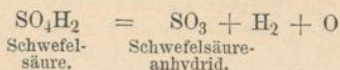
2. Durch Elektrolyse:

Leitet man durch mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser den elektrischen Strom, so wird am + Pol Sauerstoff, am — Pol Wasserstoff abgeschieden.

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

²⁾ Kalium darf hierbei nicht angewendet werden, da es zu Explosionen Veranlassung geben könnte.

Früher wurde angenommen, das Wasser werde hierbei einfach in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt. Gegenwärtig aber ist festgestellt, dass nicht das Wasser, sondern die zugesetzte Schwefelsäure, und zwar, wie nachfolgende Gleichung zeigt, in Schwefelsäureanhydrid, Sauerstoff und Wasserstoff, zerlegt wird.

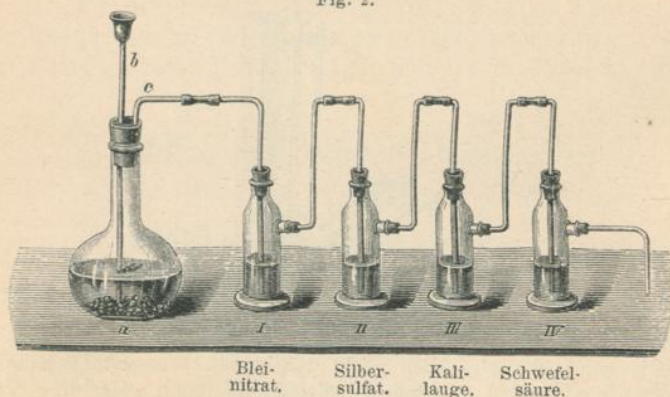


Dass dies sich so verhält, erscheint schon deshalb wahrscheinlich, weil nichtangesäuertes, reines Wasser durch den elektrischen Strom nicht zerlegt wird.

3. Am bequemsten erhält man jedoch den Wasserstoff durch Einwirkung gewisser Metalle auf Säuren:



Fig. 2.

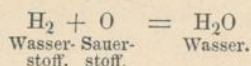


In der Regel benutzt man Zink und verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure, indessen können auch andere Metalle, wie Eisen und Zinn, benutzt werden. (Fig. 2.)

Ein Kolben a wird mit Zinkstücken beschickt, darauf mit einem 2fach durchbohrten Stopfen geschlossen. Die eine Durchbohrung enthält eine bis an den Boden des Kolbens reichende Trichterröhre b, die andere das Gasabzugsröhrchen c, welches eben nur in den Hals hineinreicht. Gießt man nun durch die Trichterröhre verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure, so beginnt eine lebhaftere Wasserstoffentwicklung. Waren die angewendeten Materialien rein, so ist der erhaltene Wasserstoff ebenfalls ein reiner. Im anderen Falle enthält er aus dem Zink oder aus der benutzten Säure herstammende Verunreinigungen. Um einen solchen Wasserstoff zu reinigen, leitet man ihn durch ein System von Waschflaschen, das vorstehend skizzirt ist. (Fig. 2.)

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

Der so dargestellte reine Wasserstoff ist ein farb- und geruchloses Gas, etwa 14,44mal leichter als atmosphärische Luft. Sein spez. Gewicht ist auf Luft = 1 bezogen = 0,0693. — 1 Liter¹⁾ Wasserstoff wiegt bei 0° und 760 mm Barometerstand = 0,089578 g. Bei —140° C. kann er durch einen Druck von 600 Atmosphären zu einer stahlblauen Flüssigkeit verdichtet werden. Man benutzt ihn wegen seiner Leichtigkeit zum Füllen von Luftballons für militärische Zwecke. Gewöhnliche Ballons werden mit dem billigeren Leuchtgas gefüllt. Entzündet verbrennt er mit kaum leuchtender Flamme zu Wasser.



Beim Entzünden des Wasserstoffs ist Vorsicht geboten. Es sind nämlich Gemische von Wasserstoff mit Sauerstoff oder atmosphärischer Luft²⁾ (2 Vol. H und 1 Vol. Sauerstoff bilden das sogenannte Knallgas) sehr explosiv. Man lasse in allen Fällen 15 bis 20 Minuten den Wasserstoff ausströmen, bevor man ihn entzündet, und bedecke selbst dann noch den ganzen Apparat vorher mit einem Tuche.

In chemischer Hinsicht ist der Wasserstoff ein energisches Reduktionsmittel. In der Hitze reducirt er die meisten Metalloxyde zu Metallen. So wird z. B. das *Ferrum hydrogenio reductum* dargestellt durch Ueberleiten von trockenem Wasserstoffgas über Eisenoxyd bei Rothgluth.



Aber auch in der Kälte schon wirkt er auf viele Körper reducirend, namentlich *im statu nascendi* (s. S. 29). So wird von Wasserstoff *im statu nascendi* Salpetersäure zu salpetriger Säure, ja sogar bis zu Ammoniak reducirt, Arsenoxyde werden in Arsenwasserstoff verwandelt; schweflige Säure wird in Schwefelwasserstoff übergeführt.

Durch das Verbrennen des Wasserstoffs in reinem Sauerstoff wird eine sehr hohe Temperatur (2000° C.) erzeugt. Auf diesem Umstande beruht die Anwendung des sogenannten Knallgasgebläses, durch welches sonst unschmelzbare Körper, z. B. Platin, leicht geschmolzen werden.

Zur Erzeugung des Knallgasgebläses lässt man aus zwei nahe bei einander stehenden, aber doch getrennten Röhren Wasserstoff und Sauerstoff ausströmen und bringt den Wasserstoff zur Entzündung. Das Zuführungsrohr für den Wasserstoff bringt doppelt so

¹⁾ Das Gewicht eines Liters Wasserstoff bei 0° und 760 mm Barometerstand (also 0,089578 g) wird „Krieth“ genannt.

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

viel Wasserstoff heran, als dasjenige des Sauerstoffs, denn 2 Vol. $H_2 + 1$ Vol. $O_2 = 2$ Vol. H_2O .

Bei -140° kann der Wasserstoff durch einen Druck von 600 Atmosphären zu einer stahlblauen Flüssigkeit verdichtet werden. — Comprimirter (aber nicht verflüssigter) Wasserstoff gelangt gegenwärtig in druckfesten Stahlcylindern in den Handel.

Die Halogene.

Unter diesem Namen werden die Elemente Fluor, Chlor, Brom, Jod zusammengefasst. Die Benennung Halogene rührt her von ἅλς (Salz) γεννάω (erzeuge), also zu deutsch Salzbildner, und zwar aus dem Grunde, weil diese Elemente durch directe Vereinigung mit den Metallen Salze erzeugen.

Fluor.

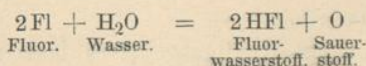
Fluorum. Fl = 19.

Dieses Element ist in freiem Zustande auf der Erde nicht vorhanden. In gebundenem Zustande kommt es namentlich als Fluorcalcium $CaFl_2$ (Flussspath) und als Kryolith $AlFl_3 + 3NaFl$ (auf Grönland) vor. Kleine Mengen von Fluorcalcium kommen in vielen Pflanzen vor und können in deren Aschen nachgewiesen werden. Mit den Pflanzen gelangt das Fluor in den thierischen Organismus, in das Blut, die Milch, die Knochen. Der Schmelz der Zähne enthält Fluorcalcium, welches auf dem angegebenen Wege von dem Organismus aufgenommen und zur Zahnbildung verwendet wird.

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



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



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

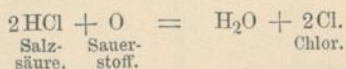
Chlor.

Chlorum. Cl = 35,5.

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

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

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



Solche leicht Sauerstoff abgebende Körper sind z. B. Mangansuperoxyd MnO₂, Kaliumdichromat Cr₂O₇K₂, Kaliumchlorat KClO₃ und andere.

Darstellung des Chlors.

1. Aus Mangansuperoxyd und Salzsäure. (Bequemste Methode.) [Fig. 3.] In einen geeigneten Kolben a bringt man Braunstein in haselnussgrossen Stücken und setzt einen doppelt durchbohrten Kautschukstopfen auf, durch dessen eine Bohrung ein langes Trichterrohr c (Welter'sche Sicherheitsröhre) geht, während die andere Bohrung das kurze Gasableitungsrohr d enthält, welches bei e mit der Waschflasche f, die zur Hälfte mit destillirtem Wasser angefüllt ist, in Verbindung gebracht ist. Durch das Rohr i kann das gewaschene Chlorgas in die mit Wasser gefüllte Vorlage g geleitet werden. Letztere steht in dem Temperirgefäss h. — Man giesst nun durch das Trichterrohr so viel rohe Salzsäure in den Kolben, dass der Braunstein gerade noch aus der Flüssigkeit herausragt. Nähme man zu viel Salzsäure, so könnte dieselbe beim Erhitzen überdestilliren, trotz der vorgelegten Waschflasche sich dem Chlor beimengen und dasselbe verunreinigen. Den gefüllten Apparat stellt man auf ein Sand- oder Wasserbad b und heizt dasselbe an. — In der Kälte findet nur Lösung des Mangansuperoxyds statt, die Chlorentwicklung beginnt erst beim Erwärmen. Sobald dieselbe reichlich, aber ruhig vor sich geht, kann das Feuer gemässigt oder ganz entfernt werden. Wird die Chlorentwicklung allmählig träger, so verstärkt man das Feuer wieder etwas.

Die Reaction verläuft in 2 Phasen. In der Kälte löst sich der Braunstein MnO_2 in der Salzsäure unter Bildung von Wasser zu Mangantetrachlorid $MnCl_4$ und zwar: $MnO_2 + 4HCl = 2H_2O + MnCl_4$.

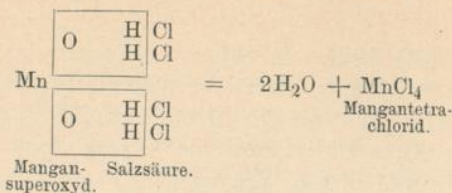
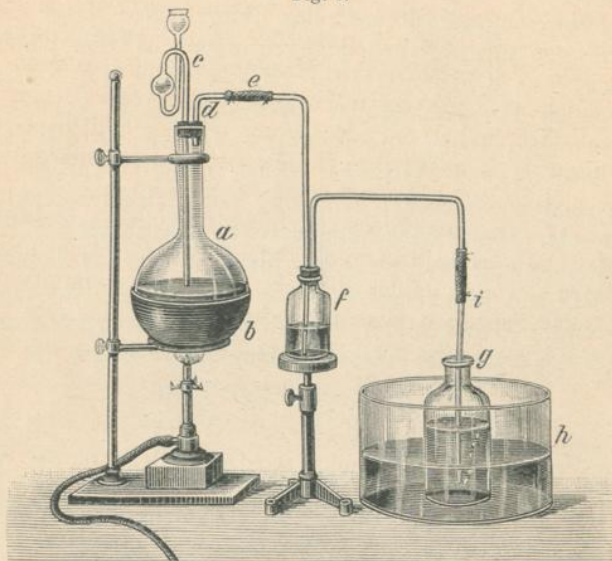
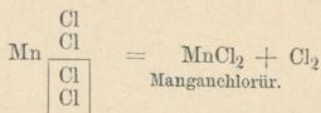


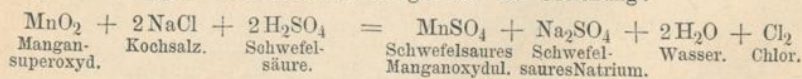
Fig. 3.



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



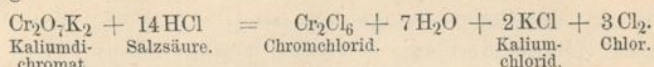
2. Aus Mangansuperoxyd, Kochsalz und Schwefelsäure. In dem eben beschriebenen Apparat (Fig. 3) wird eine Mischung von 5 Th. Braunstein und 4 Th. Kochsalz mit 12 Th. Schwefelsäure, die mit 6 Th. Wasser verdünnt ist, erhitzt. Es erfolgt eine sehr ruhige und gleichmässige Entwicklung von Chlorgas. Die Reaction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



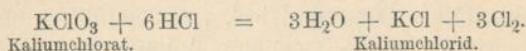
Auch in diesem Falle erfolgt die Bildung des Chlors durch die Einwirkung des Mangansuperoxyds auf die von der Schwefelsäure aus dem Kochsalz in Freiheit gesetzte Salzsäure. Man be-

achte, dass das in die Gleichung eingesetzte Kochsalz sein gesamtes Chlor abgiebt. (Wichtig für die Gewinnung von Brom und Jod.)

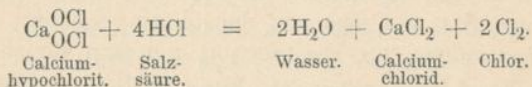
3. Aus Kaliumdichromat und Salzsäure. In dem nämlichen Apparat (Fig. 3) werden 60 Th. Kaliumdichromat (*Kalium dichromicum*) mit 330 Th. roher Salzsäure erhitzt. Die Entwicklung des Chlors nach dieser Methode ist ebenfalls eine ruhige und ausgiebige; sie erfolgt nach der Gleichung:



4. Aus Kaliumchlorat mit Salzsäure. In gewissen Fällen wird eine Mischung dieser beiden Substanzen mit Vortheil zur Chlorentwicklung benutzt, z. B. in der Analyse zu Oxydationsprocessen oder zum Zerstören von organischer Substanz (Leichentheilen).



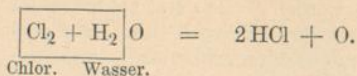
5. Um gasförmiges Chlor stets zur Hand zu haben, zersetzt man im Kipp'schen Apparate (s. Schwefelwasserstoff) aus Chlorkalk und Gips geformte Würfel durch Salzsäure



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

In chemischer Beziehung ist das Chlor ein kräftiges Oxydationsmittel. Seine oxydirende Wirkung beruht darauf, dass es die Neigung hat, Wasserstoff zu entziehen und mit diesem Salz-

säure HCl zu bilden, wobei dann in vielen Fällen Sauerstoff frei wird, welcher direct oxydirend wirken kann. So zersetzt es namentlich im directen Licht das Wasser nach der folgenden Gleichung:



Mit den Metallen vereinigt sich das Chlor direct unter Bildung von Salzen (Metallchloriden). Grosse Verwandtschaft hat es unter den Schwermetallen z. B. zu Quecksilber, mit dem es sich schon in der Kälte verbindet. Es ist daher das Quecksilber vor Chlor sorgfältig zu schützen. — Chlor zerstört organische Substanzen, indem es ihnen Wasserstoff entzieht. Auf Entziehung von Wasserstoff durch Chlor (also Oxydation) ist zurückzuführen das Bleichen der Pflanzenfarbstoffe (z. B. Lackmus, Indigo) durch Chlor. Auf diesen Wirkungen des Chlors organischen Körpern gegenüber beruht die Anwendung des Chlors und seiner Präparate zu Desinfectionszwecken und in der Bleicherei. Durch das Chlor werden Mikroorganismen getödtet und färbende Substanzen zerstört; hierauf beruht seine Anwendung zur Desinfection und zum Bleichen.

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

Da, wie schon erwähnt wurde, das Wasser durch Chlor im directen Lichte zersetzt wird unter Bildung von Chlorwasserstoff und Sauerstoff, so ist das Chlorwasser vor Licht geschützt aufzubewahren. Gutes Chlorwasser muss blaues oder rothes Lackmuspapier, welches man in dasselbe eintaucht, sofort bleichen und in

100^o Gew.-Theilen nicht weniger als 4 Gew.-Theile Chlor enthalten.

Ueber die Gehaltsprüfung des Chlorwassers s. Maassanalyse.

Reactionen des freien Chlors. Es macht aus Jodkalium Jod frei, bläut daher Jodkaliumstärkelösung. — Es entfärbt Indigolösung schon in der Kälte.

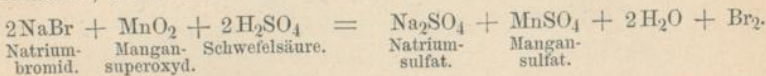
Flüssiges Chlor ist gegenwärtig in drucksicheren Gefässen durch den Handel zu beziehen.

Brom.

Bromum. Br = 79,7.

Das Brom wurde 1826 von *Balard* entdeckt, der ihm auch seinen Namen (von βρωμος Gestank) gab. In freiem Zustande kommt es in der Natur nicht vor; in der Regel ist es an Kalium, Natrium und Magnesium gebunden. In dieser Form bildet es einen normalen Bestandtheil des Meerwassers; ferner kommt es in vielen Salzquellen und Salinen vor, z. B. in Kreuznach, Kissingen, Stassfurt, Friedrichshall. Die Stassfurter Werke produciren gegenwärtig so viel Brom, dass der Gesamtbedarf Deutschlands gedeckt wird.

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



Das hierbei dampfförmig entweichende Brom wird in abgekühlten Thonvorlagen verdichtet und aufgefangen. Es ist stets noch mit beträchtlichen Mengen von Chlor verunreinigt, das sich bei der Destillation gleichfalls bilden musste, weil die Mutterlaugen stets noch Chlormetalle enthalten. Um es von dem beigemengten Chlor zu befreien, wird es einer nochmaligen sorgfältigen Rectification aus Glasgefässen unterworfen.

Versuch. 10 g Kaliumbromid werden zerrieben und mit 10 g gepulvertem Mangansuperoxyd (Braunstein) gemischt. Das Gemenge bringe man in eine geräumige tubulirte, mit Glasstopfen zu verschliessende Retorte A, giesse 200 ccm verdünnte Schwefelsäure auf, schüttele tüchtig um und erwärme. Die sich entwickelnden Bromdämpfe condensire man in der Vorlage B durch gute Kühlung. Vorsicht! Man nehme den Versuch unter einem Abzuge oder im Freien vor! (Fig. 4.)

Das Brom ist eine tiefrothbraune Flüssigkeit, deren specifisches Gewicht bei 15^o C. = 2,99 (nach dem Arzneibuch 2,9—3,0) ist. In wasserfreiem Zustande erstarrt es bei — 24^o C., wasserhaltiges Brom wird schon bei — 7^o fest. Es siedet zwischen 58 und 59^o,

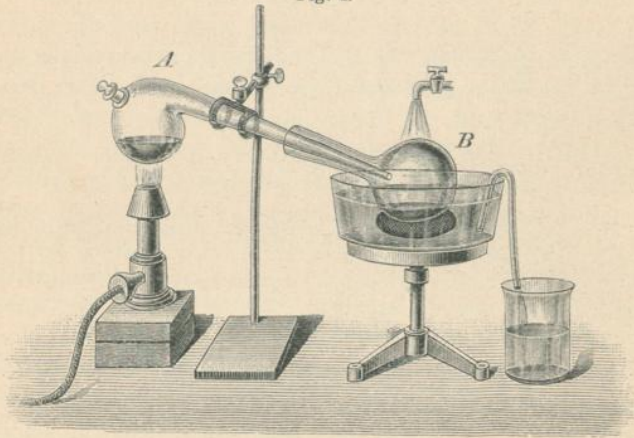
doch verdampft es schon bei mittleren Temperaturen recht beträchtlich. Der Bromdampf ist gelbroth, 80 Mal specifisch schwerer als Wasserdampf und besitzt die nämlichen giftigen und zerstörenden Eigenschaften wie das Chlorgas. — 1 Th. Brom löst sich in 33 Th. Wasser¹⁾ von 15° auf. Eine 0,5procentige wässrige Bromlösung wird bisweilen unter dem Namen *Aqua bromata* in der Medicin verordnet.

In Spiritus, Aether, Schwefelkohlenstoff ist es leicht löslich, Chloroform löst es mit dunkelrothgelber Farbe auf.

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

Prüfung. Es sei völlig flüchtig. — In überschüssiger Natronlauge soll sich Brom klar auflösen. — Abscheidung öligler Tropfen würde eine Verun-

Fig. 4.



reinigung durch Bromkohlenstoff oder Bromoform anzeigen. — Wird eine wässrige Bromlösung (1 : 50) mit Eisenpulver bis zur Entfärbung geschüttelt und das Filtrat davon unter Zusatz einer geringen Menge Eisenchlorid mit Chloroform durchschüttelt, so darf letzteres nicht violett gefärbt werden. — Würde Jod anzeigen. — Es bildet sich mit vorhandenem Jod Eisenjodür, welches durch Eisenchlorid zersetzt wird unter Jodabscheidung, während das gebildete Eisenbromür durch Eisenchlorid nicht zersetzt wird.

Das Brom wird in der Analyse als Oxydationsmittel benutzt; in der Photographie dient es zur Darstellung lichtempfindlicher Platten. Seit den letzten Jahren wird es als kräftiges und handliches Desinfectionsmittel vielfach angewendet. Besonders zu empfehlen ist für diese Zwecke das handliche „Bromum solidificatum“, welches aus Kieselguhr (Infusorienerde) gepresste und mit Brom

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

imprägnirte Stängelchen darstellt. Die Aufbewahrung des Broms geschieht in Glasstopfenflaschen, welche zweckmässig in Wasser gestellt werden.

Reactionen des freien Broms. Brom macht aus Jodkalium Jod frei, es färbt also Jodkaliumstärkelösung blau. — Stärkelösung an sich wird durch Brom orange gefärbt. — Von Schwefelkohlenstoff und von Chloroform wird Brom mit rothgelber Farbe gelöst.

Jod.

Jodum. J = 126,5.

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

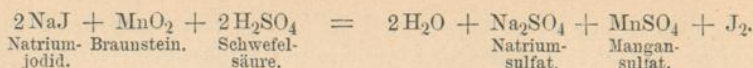
Auch das Jod kommt in der Natur nicht frei, sondern lediglich an Metalle gebunden vor. Die Metallverbindungen, die Jodide, sind ziemlich verbreitet, kommen aber nirgends in grösserer Menge vor. So finden sich Jodide in manchen Salzquellen und Salzlagern, z. B. in den Quellen von Aachen, Sooden, Weilbach, Tölz, Elster. Ausserdem sind sie ein regelmässiger Bestandtheil des Meerwassers; 300 000 Th. desselben enthalten 1 Th. Jod. Die Gewinnung des Jods direct aus dem Meerwasser würde auf erhebliche technische Schwierigkeiten stossen. Indessen hat ein besonderer Umstand sie wenigstens indirect möglich gemacht.

Die im Meere lebenden Thiere¹⁾ und Pflanzen, namentlich einige zur Familie der Fucaceen gehörige Algen, halten in ihrem Organismus Jod zurück und reichern es so an, dass z. B. 1000 Th. solcher Fucaceen oder Tange in trockenem Zustande 3—4 Th. Jod enthalten. Diese Tange bilden nun das Ausgangsmaterial zur Jodbereitung in Europa; in Amerika wird Jod aus den Mutterlauge des *Chilispeters* gewonnen.

Versuch. Man mischt durch Zerreiben 5 g Kaliumjodid mit 5 g Kaliumdichromat und erhitzt diese Mischung in einem passenden Kölbchen oder Probirglase. Das in Freiheit gesetzte Jod bildet zunächst einen veilchenblauen Dampf und setzt sich an die kälteren Theile des Glases in Form tafelförmiger Krystalle an.

Die Asche der Tange, in Grossbritannien *Kelp*, in der Normandie *Varech* genannt, wird mit Wasser ausgelaugt. Man lässt die Chloride möglichst herauskrystallisiren, dampft die vorzugsweise Natriumjodid enthaltenden Mutterlauge ein und destillirt den trockenen Rückstand mit Braunstein und Schwefelsäure.

¹⁾ Beiläufig sei bemerkt, dass auch im Leberthran geringe Mengen (0,0002—0,0003 Proc.) Jod enthalten sind.



Das so erhaltene Product kommt als *Jodum anglicum* in den Handel. Es bildet ein feines Krystallmehl, darf jedoch, weil es bis zu 40% Verunreinigungen enthält, zum pharmaceutischen Gebrauche niemals verwendet werden. Aus dem *Jodum anglicum* wird fabrikmässig durch nochmalige, sehr sorgfältige Sublimation das *Jodum resublimatum* gewonnen. Dieses ist die für den pharmaceutischen Gebrauch zugelassene Sorte. Es bildet stahlgraue, rhombische Tafeln mit starkem Metallglanz. Das specifische Gewicht ist = 4,95. Beim Erhitzen schmilzt das Jod zunächst, alsdann verwandelt es sich in schweren, veilchenblauen Joddampf, den einzuathmen man vermeiden muss. Aber auch schon bei mittleren Temperaturen ist das Jod etwas flüchtig, wenigstens besitzt es einen ganz charakteristischen Geruch. — In Wasser ist es nur wenig löslich (1 : 4500), leicht dagegen, und zwar mit brauner Farbe, in einer wässrigen Lösung von Jodkalium (überhaupt von Jodalkalien). In Alkohol löst es sich mit brauner Farbe (*Tinctura Jodi*), in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform mit violetter Färbung, in Benzol mit purpurrother Färbung auf. Lösungen von Jod werden durch Natriumthiosulfat entfärbt.

Prüfung. Es sei in der Wärme völlig flüchtig (mineralische Verunreinigungen). — Man schüttele 0,5 g zerriebenes Jod mit 20 ccm Wasser und filtrire. Das Filtrat wird in zwei Theile getheilt. Die eine Hälfte wird mit $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung bis zur Entfärbung, dann mit 1 Körnchen Ferrosulfat, 1 Tropfen Eisenchloridlösung und etwas Natronlauge versetzt und schwach angewärmt. Beim Zusatz von überschüssiger Salzsäure darf Blaufärbung nicht eintreten. Dieselbe rührt von Berliner Blau her und zeigt die Anwesenheit von Jodecyan an. $\text{JCN} + \text{KOH} = \text{HOJ} + \text{KCN}$. Ueber die Ueberführung des Kaliumcyanides in Berliner Blau vergl. Blutlaugensalze.

Die andere Hälfte des Filtrates liefert, mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit versetzt und mit überschüssiger Silbernitratlösung ausgefällt, ein Filtrat, welches nach dem Uebersättigen durch Salpetersäure nur eine Trübung, aber keinen Niederschlag giebt. Ein Niederschlag würde die Anwesenheit von Chlor (als Chlorjod) anzeigen. Silberjodid ist in Ammoniak so gut wie unlöslich, Silberchlorid ist darin leicht löslich und wird aus dieser Lösung durch Salpetersäure wieder gefällt.

Sowohl Jodecyan als auch Chlorjod sind in Wasser leicht löslich, gehen also leicht in den wässrigen Auszug über. Ueber Gehaltsbestimmung vergl. Maassanalyse.

Jodum purum, chlorfreies Jod, gewinnt man, indem man das officinelle Jod mit Jodkalium verreibt und dann dieses Gemisch sehr sorgfältig sublimirt. Am besten schüttet man die Mischung in eine Porzellanschale und setzt auf diese einen Trichter umgekehrt auf. Das im Jod als Chlorjod enthaltene Chlor bildet Chlorkalium und wird so zurückgehalten. $\text{JCl} + \text{KJ} = \text{KCl} + \text{J}_2$.

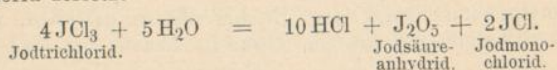
In chemischer Beziehung steht das Jod dem Chlor und Brom sehr nahe, seine chemische Energie ist jedoch geringer als die der vorgenannten beiden Elemente. Daher wird das Jod aus seinen

Metallverbindungen sowohl durch Chlor als auch durch Brom in Freiheit gesetzt. Eisenchlorid setzt aus Jodiden Jod, nicht aber aus Bromiden Brom in Freiheit.

Reactionen auf Jod. Es löst sich mit violetter Farbe in Chloroform und in Schwefelkohlenstoff; es färbt schon in sehr geringen Mengen Stärkelösung intensiv blau.

Jodmonoehlorid, JCl , entsteht durch Ueberleiten von trockenem Chlorgas über trockenes Jod. Dickliche, rothbraune Flüssigkeit von stechendem Geruch.

Jodtrichlorid, *Jodum trichloratum*, JCl_3 , entsteht durch Ueberleiten von trockenem Chlor im Ueberschuss auf trockenes, schwach erwärmtes Jod: $J_2 + 3Cl_2 = 2JCl_3$. Orangegelbe Nadeln vom spec. Gewicht 3,11. In 5 Th. Wasser löslich, doch wird es in dieser Lösung bald in Salzsäure, Jodsäure und Jodmonoehlorid zersetzt



Die wässrige Lösung des Jodtrichlorids wird als kräftiges Antisepticum angewendet.

Sauerstoff.

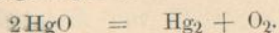
Oxygenium. O = 16.

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

Seine Darstellung erfolgt durch Erhitzen leicht Sauerstoff abgebender Körper. Als solche sind anzusehen namentlich die Oxyde der edlen Metalle: des Goldes, Silbers, Quecksilbers; ferner die sogenannten Superoxyde, wie Barymsuperoxyd BaO_2 , Mangansuperoxyd MnO_2 und Chromsäureanhydrid CrO_3 .

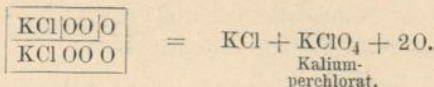
Die einfachste und gefahrloseste Weise zur Darstellung des Sauerstoffes ist folgende (Fig. 6):

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



Die beste, wenn auch nicht gefahrloseste Methode ist diejenige durch Erhitzen von Kaliumchlorat $KClO_3$. — Eine sehr gut gereinigte, trockene Retorte von schwer schmelzbarem Glase wird mit krystallisirtem Kalium-

chlorat beschickt und dann erhitzt. (Das Kaliumchlorat muss möglichst rein sein, es darf namentlich keine Kohlenstückchen, Papierreste oder Holzsplitter enthalten, da sonst leicht Explosion eintritt.) Sobald das Salz geschmolzen ist, beginnt die Sauerstoffentwicklung, und zwar verläuft der Process in zwei Phasen:

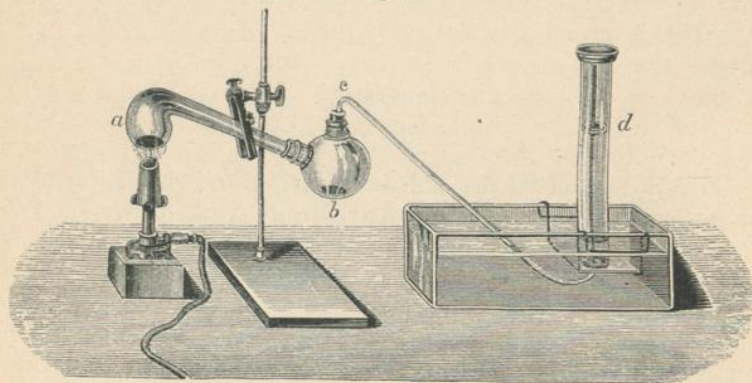


2 Mol. Kaliumchlorat geben zunächst 2 Atome Sauerstoff ab unter Bildung von Chlorkalium (KCl) und Kaliumperchlorat KClO_4 . Allmählig wird die Masse breiartig, ein Zeichen, dass die Ueberführung in Perchlorat vollendet ist. Erhitzt man nun weiter, so zerlegt sich das vorhandene Perchlorat unter lebhafter Reaction vollständig in Chlorkalium und Sauerstoff.



Um die Sauerstoffentwicklung gleichmässig zu gestalten, mischt man dem chloresäuren Kalium zweckmässig etwas Braunstein zu; man hat sich je-

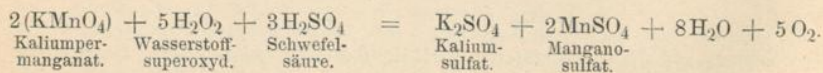
Fig. 5.



doch vorher davon zu überzeugen, dass derselbe keine Schwefelverbindungen, z. B. Schwefelantimon, enthält.

Sauerstoff wird gegenwärtig in comprimirtem Zustande und zwar in drucksicheren Stahlylindern in den Handel gebracht.

Versuch. Zu Demonstrationszwecken stellt man kleine Mengen Sauerstoff gefahrlos dar, indem man Wasserstoffsperoxyd mit Schwefelsäure ansäuert und hierzu eine conc. Lösung von Kaliumpermanganat fließen lässt. Das entwickelte Gas ist über Wasser aufzufangen.



Eigenschaften. Der Sauerstoff ist ein farb- und geruchloses Gas, das im Jahre 1877 von *Raoul Pictet* und *Cailletet* zu einer Flüssigkeit verdichtet wurde. Sein spec. Gewicht auf Luft = 1 bezogen, ist = 1,1056; — 1 Liter Sauerstoff wiegt bei 0° C. und 760 mm Druck 1,4303 g.

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

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

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

Mit Wasserstoff gemischt, giebt der Sauerstoff ein explosives Gasmengenge, das sogenannte Knallgas. Am energischsten wirkt ein Gemisch, bestehend aus 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff. Die beim Verbrennen des Knallgases erzeugte Temperatur ist eine sehr hohe (über 2000°). Practische Anwendung hat das Knallgas gefunden bei dem sogenannten Knallgasgebläse zum Schmelzen des Platins und zur Erzeugung des Drummond'schen Kalklichtes.

Ozon.

O₃.

Eine allotropische Modification des gewöhnlichen Sauerstoffs ist das Ozon (von ὄζω ich rieche) oder der active Sauerstoff. Dasselbe wurde 1840 von *Schönbein* entdeckt; es bildet sich aus dem gewöhnlichen Sauerstoff bei allen langsamen Oxydationen, z. B. beim Stehen von feuchtem Phosphor an der Luft (das Ozon bedingt auch den eigenthümlichen Phosphorgeruch), bei der Oxydation der Terpene und Harze in unseren Nadelwäldern, ferner beim Verdunsten von Salzlösungen, z. B. an den Meeresküsten und an den Gradirwerken. In reinem Zustande wurde es noch nicht dargestellt. Gemenge mit einem Gehalte bis zu 6% Ozon werden erhalten, wenn man durch Luft und Sauerstoff die dunkle, elektrische Entladung leitet. Durch Erhitzen auf 300° wird das Ozon wieder in gewöhnlichen Sauerstoff zurückverwandelt.

Das Ozon besitzt einen eigenthümlich durchdringenden, an Chlor oder salpetrige Säure erinnernden Geruch (Phosphorgeruch). In chemischer Hinsicht ist es ein viel energischeres Oxydationsmittel

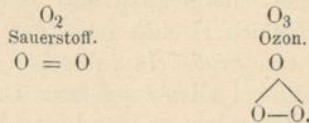
als der gewöhnliche Sauerstoff. Phosphor, Schwefel, Arsen und andere Elemente werden durch Ozon schon bei gewöhnlicher Temperatur in ihre bezüglichen Oxyde verwandelt; ebenso werden viele organische Substanzen oxydirt; aus diesem Grunde werden dem Ozon heilkräftige Eigenschaften zugeschrieben in der Annahme, dass durch dasselbe pathogene Mikroorganismen zerstört werden. Auf den Ozongehalt der Luft, welcher durch Oxydation des Harzes bezw. durch Verdunsten von Wasser entstehen soll, werden die heilkräftigen Wirkungen der Waldluft, der Seeluft und der Luft in der Nähe der Gradirwerke zurückgeführt.

Reactionen. Das Ozon macht aus Jodkalium Jod frei, färbt also Jodkaliumstärkepapier blau. Einige organische Farblösungen, wie Lackmus, werden entfärbt, Guajakharzinctur (*Tinct. resinae Guajaci*) wird blau gefärbt.

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

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

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

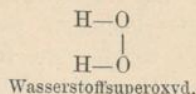


Hervorzuheben ist noch, dass allotropische Zustände sich nur bei Elementen finden, dass wir für ähnliche Verhältnisse bei chemischen Verbindungen diesen Namen nicht gebrauchen.

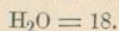
Die Versuche, das Ozon in eine haltbare Form zu bringen, sind bisher fehlgeschlagen. Lösungen des Ozons in Wasser und in Oel enthalten nach kurzer Zeit der Aufbewahrung kein Ozon mehr.

Wasserstoff und Sauerstoff.

Mit dem Wasserstoff giebt der Sauerstoff zwei Verbindungen: das Wasser H_2O und das Wasserstoffsperoxyd H_2O_2 .



1. Wasser.



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

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

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

Das in der Natur frei vorkommende Wasser ist niemals rein, sondern stets verunreinigt. Schnee- und Regenwasser enthalten stets salpetrige Säure und Ammoniak, Kohlensäure und Chlornatrium;

ausserdem organischen und organisirten Staub. So verunreinigtes Wasser neigt sehr zur Fäulniss und darf daher nur zur Darstellung gröberer chemischer oder pharmaceutischer Präparate benutzt werden.

Die Quell-, Brunnen- und Flusswässer enthalten im Allgemeinen die löslichen Bestandtheile derjenigen geologischen Schichten, über welche sie fliessen. Sie dienen namentlich zum Trink- und zum technischen Gebrauch, und zwar ist zu dem ersteren Zwecke das Quellwasser in allen Fällen vorzuziehen. Grundwasser ist das durch die oberen Erdschichten durchgesickerte und über einer undurchlässigen (Thon-)Schicht sich ansammelnde Wasser. Die wesentlichen, im Trinkwasser vorkommenden Bestandtheile sind nachstehende:

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

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

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

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

Sauerstoff und Kohlensäure sind sehr werthvolle Bestandtheile eines Trinkwassers und verleihen diesem seine belebenden und erquickenden Eigenschaften. Wasser, welchem diese Gase, beispielsweise durch Kochen, entzogen sind, schmeckt fade und unangenehm. An Kohlensäure ungewöhnlich reiche Wasser nennt man Säuerlinge: Selters, Apollinaris, Giesshübel, Bilin, Roisdorf, Johannisbrunnen, Ober-Salzbrunn.

Salpetersäure, Salpetrigsäure und Ammoniak, bez. deren Salze, machen ein Wasser immer verdächtig, weil sie wahrscheinlich durch Fäulniss stickstoffhaltiger organischer Substanzen (Fäcalmassen) entstanden sind.

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

Organismen sind nicht in allen Fällen gefährlich; als unschädlich gelten Diatomeen und die grünen Süßwasser-Algen. Immerhin aber können auch diese bei massenhaftem Auftreten mindestens unangenehm werden, wie das Ueberhandnehmen der Alge „Crenothrix“ im Berliner Leitungswasser gelehrt hat. Als unbedingt gefährlich sind alle pilzartigen Bacterien anzusehen, welche in neuerer Zeit als Krankheitsüberträger erkannt worden sind, ebenso Infusorien, Amöben und ähnliche relativ höher organisirte Lebewesen.

Zur Trinkwasserversorgung kommen in Betracht: Quellwasser, Grundwasser und Flusswasser. Gutes Quellwasser ist als das vorzüglichste Trinkwasser anzusehen, indessen liegt bei grösserem Bedarf die Gefahr vor, dass die Wassermenge schliesslich nicht hinreicht. Grundwasser ist sehr häufig eisenhaltig. Trotzdem wird es neuerdings in immer steigendem Maasse zur Trinkwasserversorgung herangezogen, da sich der Eisengehalt durch Lüftung und Filtration beseitigen lässt. Flusswasser, welches als Trinkwasser dienen soll, muss oberhalb der Städte entnommen und einer sorgfältigen Sandfiltration unterworfen werden.

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

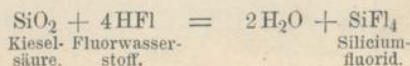
Durch einfache Destillation des Wassers erreicht man lediglich eine Trennung seiner flüchtigen Bestandtheile von den nichtflüchtigen. Durch die Destillation werden also entfernt bez. zurückgehalten die unorganischen Salze. Dagegen gehen mit in das Wasser über: Ammoniak, Kohlensäure, Salzsäure und salpetrige Säure. Um ein von diesen Stoffen freies destillirtes Wasser zu erhalten, pflegt man bei der Destillation die zuerst übergelenden Antheile zu verwerfen. Noch zweckmässiger macht man dem zu destillirenden Wasser einen Zusatz von etwas Alaun und Natriumphosphat, wodurch diese Ver-

wasserstoffverbindungen, characterisiren sich dadurch, dass ihr Wasserstoff leicht gegen Metalle ersetzt werden kann; sie sind also echte Säuren. Ausser diesen Verbindungen leiten sich von den Halogenen noch andere, gleichfalls säureartigen Characters ab, welche neben Wasserstoff noch Sauerstoff enthalten. Während man die ersteren unter dem Namen der Wasserstoffsäuren der Halogene oder als Halogenwasserstoffsäuren zusammenzufassen pflegt, heissen die letzteren die Sauerstoffsäuren der Halogene oder Halogensauerstoffsäuren.

Fluorwasserstoffsäure, HFl, Acidum hydrofluoricum, Flusssäure, erhält man durch Erhitzen von Calciumfluorid mit concentrirter Schwefelsäure in Retorten aus Platin oder Blei als ein farbloses Gas,



welches an der Luft stark raucht und sich in einer Kältemischung zu einer farblosen, sehr flüchtigen Flüssigkeit verdichten lässt; dieselbe siedet bei $19,5^\circ$ und erstarrt noch nicht bei -34° . Fluorwasserstoffsäure löst alle Metalle mit Ausnahme von Gold und Platin. Blei wird nur wenig angegriffen. Die wasserfreie Säure greift Glas so gut wie gar nicht an. Sobald sie aber auch nur eine Spur Feuchtigkeit angezogen hat, ist die Einwirkung auf Glas eine sehr energische. Daher muss Fluorwasserstoffsäure in Flaschen von Kautschuk (oder Platin) aufbewahrt werden. Mit Kieselsäure SiO_2 geht Fluorwasserstoffsäure die leichtflüchtige Verbindung Siliciumfluorid SiFl_4 ein;



aus diesem Grunde benutzt man Fluorwasserstoffsäure in ausgedehntem Maasse zum Glasätzen und in der Mineralanalyse, um vorhandene Kieselsäure einfach zu verflüchtigen.

Die gasförmige Fluorwasserstoffsäure reizt die Athmungsapparate sehr stark und kann unter Umständen tödtlich wirken.

Die Salze der Fluorwasserstoffsäure heissen Fluoride; eines der wichtigsten ist das Natriumfluorid NaFl. Dasselbe wurde 1888 unter dem Namen Salufer als nicht giftiges Antisepticum empfohlen, hat sich aber nicht bewährt.

Säuren.

H—Cl Chlorwasserstoffsäure.

H—O—Cl Unterchlorige Säure.

H—O—O—Cl Chlorige Säure.

H—O—O—O—Cl Chlorsäure.

H—O—O—O—O—Cl Ueberchlorsäure.

Anhydride.

—

Cl—O—Cl Unterchlorigsäureanhydrid.

Cl—O—O—O—Cl Chlorigs. Anhydrid.

—

—

Chlorwasserstoffsäure, HCl, Salzsäure. Kommt in freiem Zustande in einigen vulkanischen Gasen, ferner in mehreren Flüssen Südamerika's und auf Java vor. In Form von Salzen ist sie weit verbreitet; das bekannteste Salz der Chlorwasserstoffsäure, das Kochsalz oder Natriumchlorid NaCl, ist über die ganze Erde verbreitet.

Chlorwasserstoffsäure bildet sich durch directe Vereinigung von Chlor mit Wasserstoff. Ein Gemisch dieser beiden Gase wirkt im Dunklen auf einander nicht ein, sowie es aber dem directen Sonnenlichte ausgesetzt wird, erfolgt die Vereinigung zu Salzsäure unter furchtbarer Explosion. — Chlorwasserstoffsäure bildet sich ferner durch Einwirkung von Chlor auf Wasser unter dem Einflusse

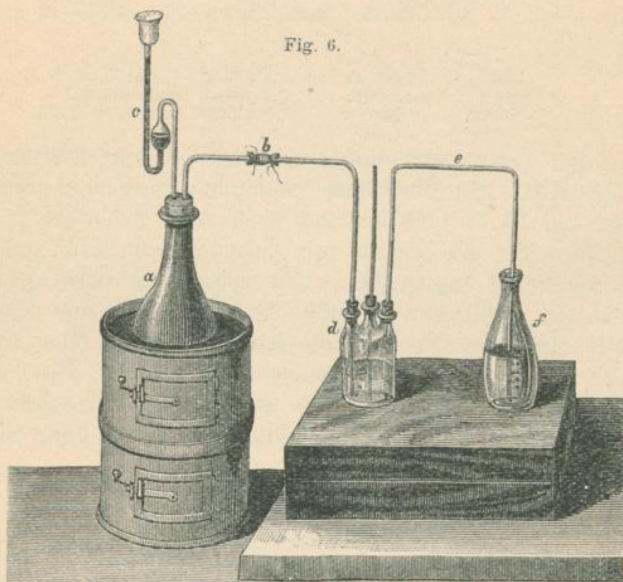
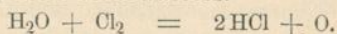


Fig. 6.

des directen Lichtes, sie ist daher eine regelmässige Verunreinigung mangelhaft aufbewahrten Chlorwassers.



Darstellung. Practisch wird die Salzsäure stets durch Destillation von Kochsalz mit Schwefelsäure gewonnen. Der in Fig. 6 gezeichnete Kolben a wird mit 10 Th. Kochsalz beschiekt; durch das Trichterrohr c lässt man allmählig ein erkaltetes Gemisch aus 18 Th. arsenfreier Schwefelsäure und 4 Th. Wasser zufließen. Schon in der Kälte beginnt die Entwicklung von Chlorwasserstoff, welche man durch allmähliges Erhitzen befördert. Das freiwerdende Chlorwasserstoffgas wird, um es von etwa mechanisch übergegangener Schwefelsäure zu reinigen, in der Waschflasche d durch Wasser geleitet. Die Zersetzung des Natriumchlorids durch Schwefelsäure lässt sich durch nachstehende Gleichung ausdrücken:



Man wählt absichtlich dieses Verhältniss von 1 Mol. NaCl auf 1 Mol. H_2SO_4 , weil alsdann die Reaction schon bei etwa 130° zu Ende geführt wird, während bei Verwendung von 2 Mol. NaCl und 1 Mol. H_2SO_4 die Reaction erst bei 300° beendet sein würde zum Nachtheil der verwendeten Glasgefässe.

Die wasserfreie Salzsäure oder das Chlorwasserstoffgas ist ein farbloses, stechend riechendes Gas, welches an feuchter Luft, mehr noch in einer Ammoniakatmosphäre, weisse Nebel bildet. Durch Druck und Temperaturerniedrigung kann es zu einer Flüssigkeit verdichtet werden, welche bei -115° erstarzt. Das spec. Gewicht des Gases ist auf Luft = 1 bezogen = 1,26. In Wasser ist das Chlorwasserstoffgas ungemein leicht löslich; 1 Vol. Wasser löst bei mittlerer Temperatur etwa 450 Vol. Will man es daher in Gasform auffangen, so geschieht dies über Quecksilber. Während man theoretisch unter Chlorwasserstoff oder Salzsäure eigentlich nur die gasförmige Verbindung HCl verstehen darf, hat man sich in der Praxis daran gewöhnt, mit den Namen Chlorwasserstoffsäure und Salzsäure Lösungen des Chlorwasserstoffgases in Wasser zu belegen. Das Trocknen von Chlorwasserstoffgas geschieht durch Chlorcalcium oder concentrirte Schwefelsäure.

Acidum hydrochloricum, *Acidum muriaticum*, reine Salzsäure. Benutzt man zur Darstellung reine Schwefelsäure und reines Kochsalz, so erhält man auch ein reines Salzsäuregas. Nachdem dasselbe eine mit etwas Wasser gefüllte Waschflasche passirt hat, leitet man es zur Absorption in ein Gefäss mit destillirtem Wasser. Auf 10 Th. Kochsalz schlägt man 15 Th. destillirtes Wasser vor. Da das Salzsäuregas in Wasser sehr leicht löslich ist, so braucht das Zuleitungsrohr nur wenig in das Wasser einzutauchen. Man erreicht dadurch eine sehr vollständige Sättigung des Wassers mit dem Gase, da die gesättigten Antheile, weil specifisch schwerer, zu Boden sinken, so dass das Zuleitungsrohr immer in die weniger gesättigten Antheile einmündet. — Die Gewinnung der reinen Salzsäure aus der rohen Salzsäure des Handels erfordert einen sehr umständlichen Reinigungsprocess, der sogar in Fabriken nur ausnahmsweise der Darstellung aus reinen Materialien vorgezogen wird.

Das *Acidum hydrochloricum* des D. A. B. ist eine farblose, an der Luft rauchende, und mit Ammoniakdämpfen weisse Nebel bildende Flüssigkeit von stark saurem Geschmack. Ihr spec. Gewicht ist = 1,124, entsprechend einem Gehalte von 25 Gew.-Th. gasförmiger Salzsäure in 100 Gew.-Th. (sie ist 25procentig). Mit Silbernitrat giebt sie einen weissen, käsigen Niederschlag von Silberchlorid AgCl, welcher in Ammoniak löslich ist. — Beim Erwärmen der Salzsäure mit Mangansuperoxyd (Braunstein) wird Chlor gebildet, welches man daran erkennt, dass es feuchtes Lackmuspapier sofort bleicht und aus Kaliumjodid Jod in Freiheit setzt.

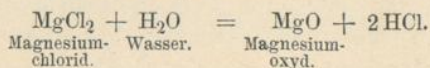
Ihren chemischen Eigenschaften nach ist die Salzsäure eine einbasische Säure. Sie besitzt nur ein H-Atom. Durch Ersetzung desselben mit Metallen entstehen die Salze der Salzsäure; man nennt dieselben Chloride, z. B.:

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

Prüfung. Die mit dem 5fachen Volumen Wasser verdünnte Säure darf auf Zusatz von Jodzinkstärkelösung nicht blaue Färbung annehmen (freies Chlor), und durch Vermischen mit Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden (Metalle, Arsen). Durch Baryumnitrat darf innerhalb 5 Minuten keine Trübung entstehen (Schwefelsäure), auch nicht nach Zusatz von volum. Jodlösung bis zur schwachen Gelbfärbung (schweflige Säure, welche durch das Jod zu Schwefelsäure oxydirt wird). 10 ccm einer mit Wasser verdünnten Salzsäure (1 = 10) dürfen nach Zusatz von 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort gebläut werden (Eisen; die Bläuung muss sofort zu beobachten sein; später eintretende Blaufärbung kann auch durch Zersetzung des Ferrocyankaliums bedingt sein). Wird 1 ccm Salzsäure mit 3 ccm Zinnchlorürlösung versetzt, so darf im Laufe einer Stunde eine Färbung nicht eintreten (Arsen würde durch braune Färbung oder braunen Niederschlag erkannt werden). Ueber die Gehaltsbestimmung vergl. Maassanalyse.

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

Acidum hydrochloricum crudum, rohe Salzsäure, wird durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Natriumchlorid als Nebenproduct bei der Sodafabrikation nach dem Leblanc'schen Process gewonnen. Neuerdings gewinnt man sie in Stassfurt durch Einwirkung überhitzter Wasserdämpfe auf Magnesiumchlorid:



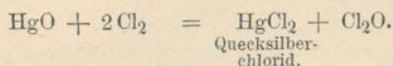
Ihr spec. Gewicht sollte mindestens 1,158 betragen, was einem Minimalgehalt von etwa 30 % an gasförmiger Salzsäure entspricht. Sie bildet eine klare, oder fast klare, in den meisten Fällen durch Eisenverbindungen gelb gefärbte, an der Luft rauchende Flüssigkeit und enthält als Verunreinigungen neben Eisen in der Regel noch freies Chlor, Thonerde- und Arsenverbindungen, Schwefelsäure und schweflige Säure. Sie darf nur zu äusserlichem Gebrauche und zu technischen Zwecken verwendet werden.

Acidum hydrochloricum fumans, rauchende Salzsäure, ist eine höchst gesättigte Lösung von Salzsäuregas in Wasser. Farblose, stark rauchende Flüssigkeit von 1,190 spec. Gewicht, entsprechend einem Gehalt von 38,5 % HCl.

Reactionen der Salzsäure. Sie bildet mit Ammoniakdämpfen weisse Nebel von Ammoniumchlorid. — Beim Erwärmen

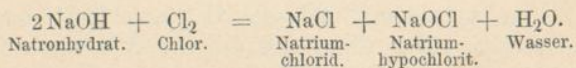
mit Braunstein entwickelt sie Chlorgas. — Mit Silbernitratlösung giebt sie einen käsigen, weissen Niederschlag von Silberchlorid (AgCl), welcher in Salpetersäure unlöslich, in Ammoniak aber löslich ist.

Unterchlorigsäureanhydrid, Cl_2O , bildet sich beim Ueberleiten von trockenem Chlorgas über trockenes, gelbes Quecksilberoxyd in der Kälte.



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

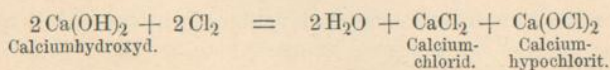
Unterchlorige Säure, ClOH . Dieselbe entsteht durch Einleiten von Chlorgas in Wasser, in welchem gelbes Quecksilberoxyd vertheilt ist. Sie ist nur in wässriger Lösung bekannt, leicht zersetzlich und hat stark oxydirende Eigenschaften. Da sie überhaupt nur ein H-Atom besitzt, so ist sie eine einbasische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



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

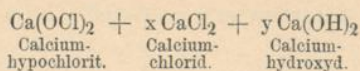
Von besonderem Interesse ist für Pharmaceuten das Calciumhypochlorit Ca(OCl)_2 , weil es den wirksamen Bestandtheil des Chlorkalkes bildet.

Chlorkalk, *Calcaria chlorata*, Bleichkalk, wird technisch dargestellt, indem man Chlorgas über gelöschten, pulverförmigen, eisenfreien Kalk bis zur Sättigung leitet. Der so erhaltene Chlorkalk ist indess kein einheitlicher Körper, sondern er enthält neben Calciumhypochlorit stets noch Calciumchlorid und Aetzkalk. Ueber seine Zusammensetzung und den Grund für das Vorhandensein von Aetzkalk gehen die Ansichten auseinander. Am einfachsten erscheint die Annahme, dass die Bildung des Calciumhypochlorites analog der des Natriumhypochlorites erfolgt,



dass dabei ein Theil des Aetzkalkes von dem gebildeten Chlorkalk mechanisch eingeschlossen wird und auf diese Weise der Reaction entgeht. In dieser Annahme kann man den Chlorkalk als ein mechanisches Gemenge von Calciumhypochlorit, Calcium-

chlorid und Calciumhydroxyd ansehen und ihm die nachstehende Zusammensetzung zuschreiben:



Der Chlorkalk bildet ein weisses, oder weissliches, trockenes Pulver, welches chlorähnlich riecht. Durch Säuren, schon durch Essigsäure, wird aus ihm Chlor entbunden, doch wird nur dasjenige Chlor in Freiheit gesetzt, welches in Form von unterchlorigsaurem Calcium vorhanden ist, das gleichfalls vorhandene Calciumchlorid liefert mit Säuren kein Chlor.



Beim Behandeln des Chlorkalkes mit Wasser werden Calciumhypochlorit und Calciumchlorid gelöst, der beigemengte Aetzkalk bleibt ungelöst zurück.

Der Werth des Chlorkalkes beruht auf seinem Gehalt an Calciumhypochlorit, da nur dieses mit Säuren Chlor entwickelt; in der Praxis spricht man daher mit Bezug hierauf von wirksamem Chlor des Chlorkalkes und beabsichtigt, damit den Unterschied zwischen dem als Calciumhypochlorit und als Calciumchlorid vorhandenen Chlor auszudrücken. Der Chlorkalk des D. A.B. soll mindestens 25 % wirksames Chlor enthalten.

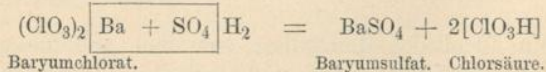
Ueber die Gehaltsbestimmung des Chlorkalkes s. Maassanalyse.

Der Chlorkalk werde an einem trockenen Orte möglichst vor Licht geschützt, aber nicht in fest verschlossenen Gefässen aufbewahrt, da durch freiwillige Zersetzung des Chlorkalkes in geschlossenen Gefässen schon mehrfach Explosionen beobachtet worden sind. Wässrige Auszüge von Chlorkalk sind ohne Erwärmung (wegen Bildung von $\text{Ca(ClO}_3)_2$) zu bereiten und stets filtrirt abzugeben.

Chlorigsäureanhydrid, Cl_2O_3 , wird erhalten durch Erhitzen eines Gemisches von Kaliumchlorat, KClO_3 (Kalium chloricum), und Salpetersäure mit reducirenden Substanzen, z. B. Arsenigsäureanhydrid. Es ist ein gelbgrünes Gas mit stark oxydirenden Eigenschaften. In Wasser löst es sich zu:

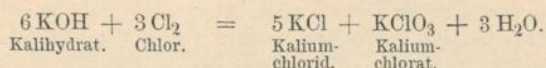
Chloriger Säure, ClO_2H , auf. Durch Sättigung mit den Alkalien giebt diese Säure Salze, welche Chlorite genannt werden. Beide Verbindungen haben für den Pharmaceuten kein practisches Interesse. Wichtiger ist die

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



Diese Säure ist nur in wässriger Lösung bekannt und zersetzt sich beim Erhitzen in Chlor, Sauerstoff und Wasser. Sie bildet eine

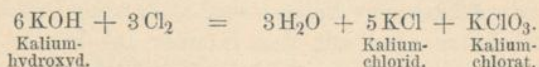
Reihe von Salzen, welche Chlorate heissen. Die wichtigsten sind diejenigen der Alkalien. Dieselben werden dargestellt durch Einwirkung von Chlorgas auf die Lösungen der ätzenden Alkalien in der Hitze. (In der Kälte bilden sich die Hypochlorite; s. S. 57.)



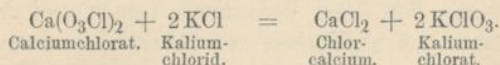
Chlorsäure dient zum Zerstören der organischen Substanzen in der toxikologischen Analyse, da sie mit Salzsäure Chlor entwickelt, ohne Salzurückstände zu hinterlassen.



Kaliumchlorat, KClO_3 , *Kalium chloricum*, chlorsaures Kalium, ist das practisch wichtigste Salz der Chlorsäure. Es wurde früher dargestellt durch Einleiten von Chlor in heisse Kalilauge.



Das bei dieser Reaction gleichzeitig gebildete, leicht lösliche Kaliumchlorid bleibt beim Eindampfen in Lösung, das schwerer lösliche Kaliumchlorat krystallisirt aus. — Gegenwärtig stellt die Technik dieses Präparat in der Weise dar, dass durch Einleiten von Chlorgas in heisse Kalkmilch zuerst Calciumchlorat (chlorsaures Calcium) gebildet und dieses mit Kaliumchlorid oder Kaliumcarbonat umgesetzt wird. Aus den Reactionsproducten



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

Das Kaliumchlorat bildet farblose, trockene, glänzende, luftbeständige Krystalschuppen oder -Tafeln, welche sich in 16 Th. kaltem oder 3 Th. siedendem Wasser, auch in 130 Th. Weingeist auflösen. Die wässrige Lösung ist neutral und liefert beim Erhitzen mit Salzsäure reichliche Mengen Chlor, $\text{KClO}_3 + 6 \text{ HCl} = 3 \text{ H}_2\text{O} + \text{KCl} + 3 \text{ Cl}_2$, wobei sie sich grünlichgelb färbt. — Wird ein Gemenge von Kaliumchlorat mit Schwefel oder einer Schwefelverbindung (Stib. sulfurat. nigr.) oder einer organischen Substanz (Zucker, Stärke etc.) einem starkem Druck oder Schlag ausgesetzt oder mit einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure in Berührung gebracht, so erfolgt Explosion unter Feuererscheinung. — Weinsäure, im Ueberschuss einer wässrigen Lösung von chlorsaurem Kalium zugesetzt, erzeugt einen weissen Niederschlag von saurem, weinsaurem Kalium.

Prüfung. Die 5%ige wässrige Lösung werde weder durch Schwefelwasserstoff (Metalle), noch durch Ammoniumoxalat (Calciumverbindungen), noch auch durch Silbernitrat¹⁾ (Chloride) verändert. — 20 ccm der 5%igen wässrigen Lösung dürfen durch 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht gebläut werden (Eisen durch Bildung von Berliner Blau). — Erwärmt man 1 g des Salzes mit 5 ccm Natronlauge und 0,5 g Zinkfeile sowie 0,5 g Eisenpulver, so darf sich ein Geruch nach Ammoniak nicht entwickeln (würde Kaliumnitrat, Salpeter, anzeigen, indem durch den aus Zink + Natronlauge entwickelten Wasserstoff aus alkalischer Quelle die Salpetersäure zu Ammoniak reducirt wird).

Bei dem Umgehen mit Kaliumchlorat und chlorsauren Salzen überhaupt ist grösste Vorsicht geboten! Diese geben an leicht oxydirbare (bez. brennbare) Substanzen leicht Sauerstoff ab, in der Regel unter furchtbaren Explosionen. Körper, welche mit chlorsauren Salzen explodiren können, sind namentlich: Schwefel und Schwefelverbindungen, Phosphor, Kohle und die meisten organischen Verbindungen, z. B. Cellulose, Zucker, Stärke. Mischungen mit chlorsaurem Kalium sind stets ohne Druckanwendung mit einer Federfahne oder mit den Händen auf Papier zu bewerkstelligen. Das chlorsaure Kalium ist in allen Fällen vorher in kleinen Portionen in einem absolut sauberen Mörser für sich zu pulvern; etwaige Kohle-, Holz- und Papierstückchen sind sorgfältig auszulesen. Vergl. auch unter Schwefel!

Abgesehen von seiner medicinischen Verwendung wird das chlorsaure Kalium in der Analyse in Verbindung mit Salzsäure zur Erzeugung von Chlor benutzt. Die grössten Mengen aber werden zu pyrotechnischen Zwecken und zur Zündholzfabrikation verwendet. Seine Verwerthung für diese Industrien beruht auf seiner Eigenschaft, leicht Sauerstoff abzugeben und daher die Verbrennung brennbarer Körper lebhaft zu unterhalten. In grösseren Dosen innerlich gegeben, wirkt es unter Bildung von Methämoglobin als Blutgift, daher Vorsicht im Handverkauf!

Ueberchlorsäure, ClO_4H , Perchlorsäure bietet nur theoretisches Interesse; sie wird durch Zersetzung des Baryumperchlorates mit Schwefelsäure gewonnen.

Das Kaliumsalz (Kaliumperchlorat KClO_4) entsteht beim Erhitzen von chlorsaurem Kalium, s. Sauerstoff S. 46.

Die Säuren des Broms.

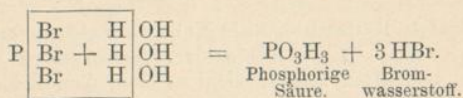
Das Brom bildet nachstehende Säuren:

BrH	Bromwasserstoffsäure.	BrO_4H	Ueberbromsäure.
BrO_3H	Bromsäure.		

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

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

Bromwasserstoffsäure, BrH , *Acidum hydrobromicum*. Sie kommt in der Natur nur an Metalle gebunden, z. B. als Magnesiumbromid MgBr_2 und Natriumbromid NaBr im Meerwasser vor. Die directe Vereinigung von Brom und Wasserstoff gelingt erst bei Rothglühhitze (vergl. Chlorwasserstoff). Dargestellt wird der Bromwasserstoff durch Einwirkung von Wasser auf Dreifach-Bromphosphor PBr_3 . In der Praxis wendet man nicht fertig gebildeten PBr_3 an, sondern lässt auf feuchten, amorphen Phosphor Bromdämpfe einwirken. Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:



Am bequemsten verfährt man aber in folgender Weise: Man bringt in einen mit Rückflusskühler verbundenen Kolben von $\frac{1}{2}$ Liter Inhalt 60 g *Oleum Copaivae* und lässt durch einen Scheidetrichter tropfenweise 20 g Brom zufließen. Es entweicht beim Erwärmen reichlich Bromwasserstoff. Nach dem Erkalten setzt man eine neue Quantität Brom zu und erhält eine weitere Menge HBr . Auf diese Weise fährt man fort, bis 150 g Brom verbraucht sind. Die Ausbeute an HBr beträgt 142 g.

Der Bromwasserstoff ist ein farbloses, an der Luft stark rauchendes Gas, welches sich in Wasser leicht löst. Eine gesättigte wässrige Lösung hat das spec. Gewicht 1,78 und enthält 82 % BrH . In chemischer Beziehung dem Chlorwasserstoff sehr ähnlich, ist er weniger beständig als letztere Verbindung und zersetzt sich leicht, besonders unter dem Einflusse des Lichtes, unter Abscheidung von freiem Brom.

Acidum hydrobromicum, wässrige Bromwasserstoffsäure. Hierunter versteht man im Handel und in der Therapie eine wässrige Lösung von Bromwasserstoff mit einem Gehalte von 25 % HBr . Spec. Gewicht = 1,209. Unter dem Einfluss von Luft und Licht zersetzt sich die Säure, wobei durch das ausgeschiedene Brom Braunfärbung erfolgt. Daher Aufbewahrung unter Lichtschutz.

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

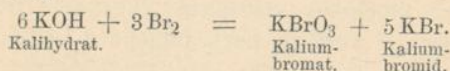


Diese Säure ist nicht ganz rein, da sie ausser Bromwasserstoff noch kleine Mengen weinsaure Salze gelöst enthält.

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

Kaliumbromid, KBr, *Kalium bromatum*, Bromkalium.

Darstellung. In 7 Th. Kalilauge von 1,333 spec. Gewicht werden 3 Th. Brom oder so viel eingetragen, dass die Flüssigkeit schwach gelb gefärbt ist. Man erhält durch diese Operation eine Lösung von Kaliumbromid KBr und Kaliumbromat KBrO_3 .



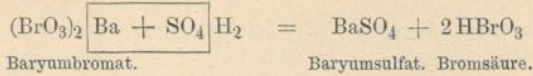
Um das gebildete Kaliumbromat in Kaliumbromid zu verwandeln, dampft man zur Trockene, setzt $\frac{1}{8}$ Th. Kohlepulver (*Carbo pulv.*) hinzu, glüht das Gemisch in einem bedeckten Tiegel, zieht es nach dem Erkalten mit Wasser aus und lässt krystallisiren.



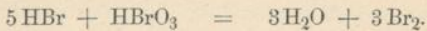
Das Kaliumbromid bildet farblose, glänzende, luftbeständige, nicht feuchte, würfelige Krystalle, welche in 2 Th. Wasser oder in 200 Th. Spiritus löslich sind. Wird die wässrige Lösung mit einer kleinen Menge Chlorwasser versetzt und hierauf mit Aether oder Chloroform ausgeschüttelt, so färben sich diese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

Prüfung. Eine kleine Menge des Bromkaliums auf einem dünnen Platindraht in eine nicht leuchtende Flamme gebracht, ertheile dieser von Anfang an eine violette Färbung (Gelbfärbung der Flamme würde Bromnatrium anzeigen). — Eine kleine zerriebene Probe auf einer Porzellanplatte ausgebreitet und mit verdünnter Schwefelsäure befeuchtet, färbe sich nicht sogleich gelb (Kaliumbromat KBrO_3). — Werden einige Bruchstücke auf ein angefeuchtetes rothes Lackmuspapier gebracht, so darf dieses sich an den Berührungsstellen nicht sofort violettblau färben (Kaliumcarbonat). — Die wässrige Lösung (1 = 20) darf weder durch Schwefelwasserstoffwasser (Metalle, z. B. Blei, Kupfer) noch durch Baryumnitratlösung (weisser Niederschlag von Baryumsulfat zeigt Schwefelsäure an), noch durch verdünnte Schwefelsäure (Gelbfärbung entsteht, wenn bromsaures Kalium zugegen ist $\text{BrO}_3\text{H} + 5 \text{ HBr} = 3 \text{ H}_2\text{O} + 3 \text{ Br}_2$) verändert werden. — 5 ccm derselben wässrigen Lösung, mit 1 Tropfen Eisenchloridlösung vermischt und alsbald mit Stärkelösung versetzt, dürfen letztere nicht blau färben (würde Jodkalium anzeigen, aus welchem Eisenchlorid Jod in Freiheit setzt). — 20 ccm der nämlichen Lösung dürfen durch 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht verändert werden (Blaufärbung = Eisen). — Ueber die volumetrische Prüfung s. Maassanalyse.

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



Die Alkalisalze dieser Säure werden erhalten durch Eintragen von Brom in heisse Lösungen der ätzenden Alkalien; vergl. S. 62. Die Salze werden Bromate genannt. Sehr wichtig ist die Eigenschaft der freien Bromsäure, mit freier Bromwasserstoffsäure freies Brom zu geben.



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

Ueberbromsäure, BrO_4H , hat für Pharmaceuten kein practisches Interesse; es ist auch fraglich, ob sie wirklich existirt.

Die Säuren des Jods.

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

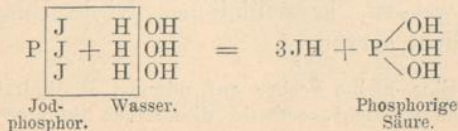
JH Jodwasserstoffsäure.

JO_3H Jodsäure.

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

Jodwasserstoffsäure, JH , *Acidum hydrojodicum*. Die directe Vereinigung mit Wasserstoff erfolgt beim Jod viel schwieriger als beim Brom oder Chlor, und zwar erst, wenn Jod und Wasserstoff dampfförmig über glühenden Platinschwamm geleitet werden. Wir sehen also, dass die Affinität der Halogene zum Wasserstoff mit steigendem Atomgewicht abnimmt; Chlor 35,5 vereinigt sich am leichtesten mit Wasserstoff; Brom 79,7 schon schwieriger und Jod 126,5 nur unter sehr erschwerten Verhältnissen.

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



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

Eine wässrige Lösung von JH ist auch leicht zu erhalten durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Wasser, welches Jod suspendirt enthält.



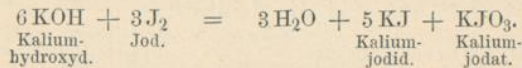
Die vom abgeschiedenen Schwefel abfiltrirte Lösung muss destillirt werden.

Am bequemsten erhält man die Jodwasserstoffsäure analog der Bromwasserstoffsäure durch Einwirkung von Jod auf Copaivaöl. Zu 60 g Öl. Copaiuae werden in Portionen von 20 g allmählig 150,0 Jod eingetragen, im Uebrigen wird ganz wie bei Bromwasserstoff angegeben ist, verfahren. Eine wässrige Lösung der Jodwasserstoffsäure, anfangs farblos, zersetzt sich bald, namentlich im directen Licht, unter Abscheidung von Jod.

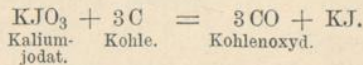
Als einbasische Säure bildet sie nur eine Reihe von Salzen, nämlich neutrale; dieselben werden Jodide genannt. Das für uns wichtigste ist das Kaliumjodid, $KJ = \text{Kalium jodat.}$

Kaliumjodid, *KJ, Kalium jodat, Jodkalium.*

Darstellung. In heisse Kalilauge von 1,333 spec. Gewicht wird so viel Jod eingetragen, dass die Flüssigkeit hellgelb gefärbt ist. Hierauf setzt man $\frac{1}{10}$ vom Gewichte des Jods an Holzkohlenpulver zu, dampft zur Trockene, glüht den Rückstand in einem bedeckten Tiegel, zieht mit Wasser aus und lässt krystallisiren. Der Process verläuft in zwei Phasen: Das Jod löst sich in heisser Kalilauge auf unter Bildung von Kaliumjodid und Kaliumjodat.



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



Das Kaliumjodid bildet farblose, luftbeständige, nicht feuchte, würfelige Krystalle von salzig bitterem Geschmack. Es löst sich in 0,75 Th. Wasser oder in 12 Th. Weingeist. Wird die mit etwas Chlorwasser versetzte wässrige Lösung mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff durchschüttelt, so färben sich diese Lösungsmittel durch Aufnahme von freiem Jod violett. $KJ + Cl = KCl + J.$ Ein Zusatz von Weinsäure im Ueberschuss bringt in der wässrigen Lösung einen weissen, krystallinischen Niederschlag von saurem weinsaurem Kalium hervor.

Prüfung. Eine kleine Probe, auf dünnem Platindraht in eine nicht leuchtende Flamme gebracht, ertheile dieser von Anfang an eine violette

Färbung (Gelbfärbung zeigt Natriumverbindungen an). — Einige Bruchstücke auf feuchtes rothes Lackmuspapier gebracht, sollen die Berührungsstellen nicht sofort blaviolett färben (Kaliumcarbonat). — Eine 5%ige wässrige Lösung werde weder durch Schwefelwasserstoff (Metalle), noch durch Baryumnitratlösung (Schwefelsäure) verändert, noch, mit 1 Körnchen Ferrosulfat und 1 Tropfen Eisenchloridlösung nach Zusatz von Natronlauge erwärmt, beim Uebersättigen mit Salzsäure blau gefärbt (würde Cyankalium durch Bildung von Berliner Blau anzeigen; das Cyan könnte aus dem Jod herkommen, s. unter Jod). — Die mit ausgekochtem und wieder erkaltetem Wasser frisch bereitete Lösung (1 = 20) darf bei alsbaldigem Zusatze von Stärkelösung und verdünnter Schwefelsäure sich nicht sofort blau färben (Blaufärbung würde auf Verunreinigung durch Kaliumjodat schliessen lassen, $\text{HJO}_3 + 5\text{HJ} = 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{J}_2$). Das Wasser muss ausgekocht sein, um die Kohlensäure zu beseitigen; die Beobachtung hat sofort zu erfolgen. — 20 ccm der wässrigen Lösung (1 = 20) dürfen durch 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht gebläut werden (Eisen durch Bildung von Berliner Blau). — Erwärmt man 1 g des Salzes mit 5 ccm Natronlauge, sowie mit 0,5 g Zinkfeile und 0,5 g Eisenpulver, so darf sich Ammoniakgeruch nicht entwickeln (würde Kaliumnitrat, Salpeter, anzeigen, da der durch Erwärmen von Zink und Eisen mit Natronlauge auftretende nasirende Wasserstoff die Salpetersäure des Salpeters zu Ammoniak reduciren würde). — Werden 0,2 g Jodkalium in 2 ccm Ammoniakflüssigkeit gelöst und unter Umschütteln mit 13 ccm der volum. Silbernitratlösung versetzt, so darf das Filtrat nach Uebersättigung mit Salpetersäure innerhalb 10 Minuten nur so weit getrübt werden, dass es noch durchsichtig erscheint (Chloride; beruht darauf, dass Jodsilber in Ammoniak so gut wie unlöslich ist, während Chlorsilber sich darin sehr leicht löst, beim Ansäuern mit Salpetersäure aber wieder ausfällt). Ferner darf das Filtrat nicht dunkel gefärbt erscheinen (würde Natriumthiosulfat durch Bildung von braunem Schwefelsilber Ag_2S anzeigen). Das Natriumthiosulfat wird dem Jodkalium zugesetzt, um ihm ein rein weisses Aussehen zu erhalten.

Analog dem Kaliumjodid wird das Natriumjodid, $\text{NaJ} = \text{Natrium jodatum}$, durch Auflösen von Jod in heisser Natronlauge u. s. w. dargestellt. Das Ammoniumjodid, $\text{NH}_4\text{J} = \text{Ammonium jodatum}$, erhält man durch Neutralisation von Ammoniak mit wässriger Jodwasserstoffsäure und nachheriges Eindampfen.

Reactionen auf Jodwasserstoffsäure und ihre Salze: Chlor und Brom machen aus den Salzen Jod frei; Silbernitrat giebt einen gelben Niederschlag von AgJ , welcher sowohl in Salpetersäure als in Ammoniak unlöslich ist. Bleisalze geben einen goldgelben Niederschlag von Bleijodid, PbJ_2 , welcher in viel heissem Wasser löslich ist.

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



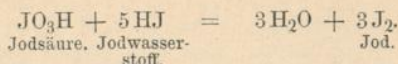
Wichtig für uns ist das Kaliumjodat, *Kalium jodicum*, KJO_3 ,

Fischer, Chemie für Pharmazeuten. 3. Aufl.

5

als Verunreinigung des Jodkaliums. Durch Glühen mit Kohle gehen die Jodate in die Jodide über; s. bei Jodkalium S. 64.

Die freie Jodsäure giebt mit freier Jodwasserstoffsäure freies Jod,



und zwar ist diese Reaction die Erklärung dafür, dass eine jodsaures Kalium enthaltende farblose Jodkaliumlösung beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure sich braun färbt, weil die Schwefelsäure eben die Jodsäure sowie die Jodwasserstoffsäure aus ihren Salzen in Freiheit setzt, und beide dann in der durch die gegebene Formel erläuterten Weise auf einander einwirken.

Schwefel.

Sulfur. S = 32.

Der Schwefel kommt in gediegenem Zustande in manchen vulkanischen Gegenden vor. Hauptfundorte sind in Europa Italien, namentlich Sicilien. — Viel häufiger aber wird er in Form von Verbindungen und zwar in Form von Schwefelmetallen und von schwefelsauren Salzen gefunden. Die natürlich vorkommenden Schwefelmetalle führen die Namen Glanze, Kiese oder Blenden. Die wichtigsten von ihnen sind: Eisenkies FeS_2 , Bleiglanz PbS und Zinkblende ZnS . Von den natürlich vorkommenden schwefelsauren Salzen sind hervorzuheben Gips $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, Schwerspath BaSO_4 und Eisenvitriol $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$. Ausserdem ist der Schwefel ein Bestandtheil vieler organischer Verbindungen, z. B. des ätherischen Senföles, der Galle und aller Eiweisssubstanzen (Eiweiss, Horn, Haare u. s. w.).

Der grösste Theil des verbrauchten Schwefels stammt aus Italien, bezw. Sicilien. Bis vor Kurzem wurde er dort in der Weise gewonnen, dass man den Rohschwefel, welcher früher in den Apotheken als *Sulfur caballinum* oder *griseum* vorrätig war, zu grossen Haufen aufschichtete, diese mit Erde oder Schlacken bedeckte und dann in Brand steckte. Der Luftzutritt wurde so regulirt, dass nur ein Theil des Schwefels verbrannte, während die Hauptmenge in geschmolzenem Zustande in tiefergelegene Gruben abgeleitet wurde und dort erstarrte. — Gegenwärtig hat man dieses Verfahren zum Theil verlassen und gewinnt den Schwefel durch Destillation des Rohschwefels aus eisernen Retorten. —

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

In neuerer Zeit werden übrigens auch in Deutschland erhebliche Mengen von Schwefel theils durch Destillation von Schwefelerzen, theils aus den Rückständen der Sodafabrikation nach dem Leblanc'schen Process gewonnen.

Der Schwefel tritt in drei allotropischen Modificationen, nämlich als octaëdrischer, prismatischer und amorpher Schwefel auf:

1. Der octaëdrische, auch rhombische oder gewöhnliche Schwefel ist diejenige Modification, in welcher er in der Natur vorkommt. Sie wird künstlich erhalten beim Krystallisiren des Schwefels aus einer Lösung in Schwefelkohlenstoff. Sie bildet durchsichtige, gelbe Octaëder und characterisirt sich durch ihre Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff. Sie ist ausserdem die beständigeste der drei Modificationen.

Versuch. Man löse gepulverten Stangenschwefel in Schwefelkohlenstoff und überlasse die filtrirte Lösung an einem sicheren (!) Orte der freiwilligen Verdunstung.

Der Schwefel schmilzt bei 114° C. zu einer gelben, beweglichen Flüssigkeit; bei weiterem Erhitzen wird dieselbe dicker, bei 250° C. lässt sie sich nicht mehr giessen. Ueber 300° C. hinaus wird der Schwefel wieder dünnflüssig, bei 440° C. siedet er und verwandelt sich in orange gelben Schwefeldampf.

2. Der prismatische oder monoklinische Schwefel. Zu seiner Darstellung schmilzt man eine Quantität Schwefel und lässt an der Luft rasch erkalten. Sobald sich an der Oberfläche eine feste Decke gebildet hat, stösst man diese durch und giesst den noch flüssigen Schwefel ab. Der feste Rückstand besteht aus einem Haufwerk von prismatischen Schwefelkrystallen. (Fig. 7.)

Diese Modification ist wenig beständig. Nach einigen Tagen schon zerfallen die prismatischen Krystalle in ein krystallinisches Pulver, welches sich unter dem Microscop aus kleinen Octaëdern bestehend erweist. In Schwefelkohlenstoff ist der prismatische Schwefel zwar löslich, beim Verdunsten der Lösung aber krystallisirt octaëdrischer Schwefel aus. Es geht daher der prismatische Schwefel freiwillig wieder in octaëdrischen über.

3. Der amorphe oder plastische Schwefel. Wird Schwefel über seinen Schmelzpunkt hinaus, etwa auf 230° erhitzt und dann in dünnem Strahle in kaltes Wasser gegossen, so erhält man diese Modification in gelben durchscheinenden, zähen Massen, die sich in Schwefelkohlenstoff nicht auflösen. Nach einigen Tagen zerfällt auch diese Modification in kleine Krystalle von octaëdrischem Schwefel.

Versuch. Man destillirt Schwefel aus einer Retorte A und lässt den abtropfenden geschmolzenen Schwefel in ein mit Wasser gefülltes Becherglas B tropfen. (Fig. 8.)

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

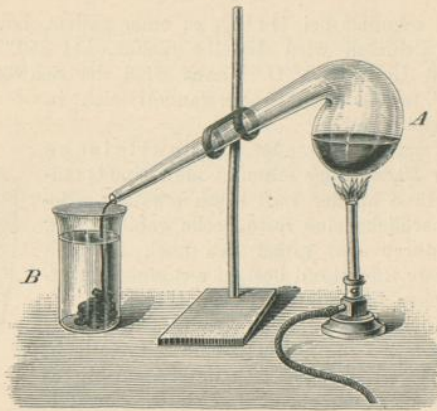
Sulfur sublimatum, Schwefelblumen, Flores Sulfuris,

Fig. 7.



werden durch Sublimation des Blockschwefels erhalten. Sie bilden ein citronengelbes, fast geruchloses Pulver, welches aus kleinen octaëdrischen Krystallen besteht. Da der sublimirte Schwefel stets auch amorphen Schwefel enthält, so löst er sich nicht vollkommen in Schwefelkohlenstoff auf. Von weiteren Verunreinigungen dieser Schwefelsorte seien erwähnt: Arsenverbindungen und Schwefelsäure. Letztere rührt daher, dass bei der Sublimation des Schwefels der Sauerstoff nicht ganz ausgeschlossen werden kann, daher einen kleinen Theil des Schwefels zu schwefliger Säure oxydirt, aus welcher sich dann im weiteren Verlauf Schwefelsäure bildet. Wegen ihres Gehaltes an Arsen ist diese Sorte vom inneren Gebrauch für Menschen ausgeschlossen (für die Veterinärpraxis darf sie verwendet werden); wegen des Gehaltes an Schwefelsäure darf sie niemals zu Mischungen mit chlorsaurem Kalium, z. B. für Feuer-

Fig. 8.



werkszwecke, benutzt werden, da leicht freiwillige Entzündungen solcher Mischungen eintreten.

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

Sulfur depuratum, gereinigter Schwefel, wird aus den rohen Schwefelblumen durch ein Reinigungsverfahren, welches die Entfernung der Schwefelsäure und des Schwefelarsens bezweckt, dargestellt.

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

Er bildet ein hellgelbes, trocknes Pulver, welches weder Geruch noch Geschmack besitzt. Der gereinigte Schwefel ist stets ganz

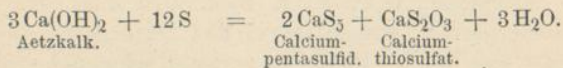
trocken und in möglichst gut verschlossenen Gläsern, nicht etwa in Krucken oder Beuteln aufzubewahren, da er in Berührung mit Luft und Feuchtigkeit sich allmählig wieder oxydirt und dann kleine Mengen Schwefelsäure enthält (Zerfressen von Papierbeuteln!).

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

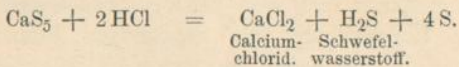
Sulfur praecipitatum, Schwefelmilch, Lac sulfuris. Die Darstellung dieses Präparates beruht auf der Fähigkeit des Schwefels, mit Alkalien Polysulfide zu bilden, welche durch Säuren unter Abscheidung von Schwefel und Schwefelwasserstoff zersetzt werden.

Darstellung. 500 Th. gebrannter Kalk werden mit 300 Th. Wasser gelöscht; man fügt alsdann 1000 Th. Schwefel sowie 12,000 Th. Wasser hinzu und kocht eine Stunde lang. Hierauf lässt man absetzen, filtrirt die Flüssigkeit ab, wäscht den Rückstand mit Wasser aus und setzt zu dem Filtrat (nicht umgekehrt!) unter Umrühren in kleinen Portionen etwa 900 Th. offic. Salzsäure (von 25%) hinzu. Man hört mit dem Säurezusatz auf, wenn sich Schwefelwasserstoff entwickelt und die gelbe Lösung farblos wird.

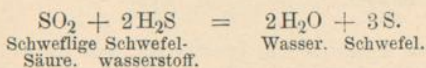
Durch das Kochen des Aetzkalks mit dem Schwefel entstehen nach folgender Gleichung Calciumpentasulfid und Calciumthiosulfat:



Durch den Zusatz der Salzsäure werden beide Verbindungen, zuerst aber das braunroth gefärbte Calciumpentasulfid, unter Abscheidung von Schwefel zerlegt.



Hört man also mit dem Zusatz von Salzsäure auf, sobald die Lösung farblos ist und Schwefelwasserstoff entweicht, so ist nur das Calciumpentasulfid zersetzt worden. Auf weiteren Zusatz von Salzsäure würde auch das Calciumthiosulfat unter Freiwerden von Schwefel und Entweichen von schwefliger Säure zersetzt werden. Die letztere würde mit dem freiwerdenden Schwefelwasserstoff zwar ebenfalls Schwefel bilden,



aber der so entstandene Schwefel ist nicht so fein vertheilt wie das Sulfur praecipitatum, auch in Schwefelkohlenstoff nicht löslich, daher vermeidet man dessen Bildung.

Würde man die Calciumpentasulfidlauge in die Salzsäure giessen, so könnten sich die ölartigen Wasserstoffpolysulfide H_2S_2 , H_2S_3 , H_2S_5

bilden, welche dem präcipitirten Schwefel einen nicht zu beseitigenden üblen Geruch ertheilen würden.

Der präcipitirte Schwefel wird nach dem Absetzen gesammelt, mit destillirtem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction gewaschen und dann, wie unter *Sulfur depurat.* angegeben, getrocknet und aufbewahrt.

Der präcipitirte Schwefel bildet ein äusserst zartes, amorphes, gelblichweisses Pulver, welches in reinem Zustande weder Geruch noch Geschmack besitzt. Bei einem geringen Feuchtigkeitsgehalt nimmt er schwachen Geruch nach Schwefelwasserstoff an. Er ist in Schwefelkohlenstoff leicht und vollständig löslich.

Prüfung. In einem offenen Porzellantiegel erhitzt, soll er ohne Rückstand verbrennen (Calciumverbindungen in Folge mangelhaften Auswaschens). — Nach dem Befeuchten mit Wasser darf er blaues Lackmuspapier nicht röthen (Schwefelsäure in Folge mangelhafter Aufbewahrung, Salzsäure, wenn nicht genügend ausgewaschen wurde). — Wird 1 Th. mit 20 Th. Ammoniakflüssigkeit bei 35—40° digerirt, so darf das Filtrat nach dem Ansäuern mit Salzsäure keine Gelbfärbung zeigen, auch nicht nach Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser (Arsen, siehe *Sulf. dep.*).

Schwefel und Wasserstoff.

Mit dem Wasserstoff vereinigt sich der Schwefel zu mehreren Verbindungen, von denen jedoch in freiem Zustande nur eine, der Schwefelwasserstoff, SH_2 , genauer bekannt ist.

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

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



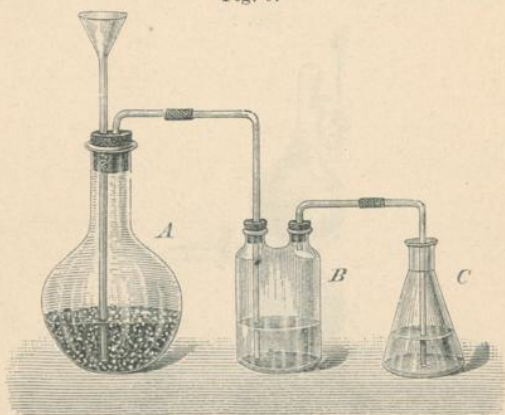
Der einfachste Apparat zur Darstellung von Schwefelwasserstoff ist in Fig. 9 abgebildet. Der Kolben A wird mit Schwefeleisen in haselnussgrossen Stücken beschickt, durch das Trichterrohr lässt man die Säure zufließen. Die Reaction erfolgt schon in der Kälte lebhaft; das entwickelte Gas gelangt in die Waschflasche B und kann entweder als solches aufgefangen oder in die mit Wasser gefüllte Vorlage C geleitet werden. — Hat man öfter mit Schwefelwasserstoff zu arbeiten, so empfiehlt sich die Anschaffung eines sogen. constanten

Apparates, welcher stets zur sofortigen Benutzung fertig ist. Nachstehend ist der in allen Laboratorien gebrauchte Kipp'sche Apparat abgebildet (Fig. 10).

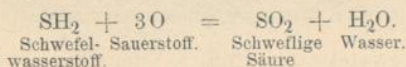
Die zwei Glaskugeln a und b sind durch einen engen Hals mit einander verbunden; in den Tubus c der mittleren Kugel b ist luftdicht die lange Röhre der oberen Kugel eingeschliffen. Man beschickt die Kugel b durch den Tubus e mit Schwefeleisen. Giesst man nun in die obere Kugel Säure ein, so dringt dieselbe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

Der Schwefelwasserstoff ist ein farbloses, nach faulen Eiern

Fig. 9.



riechendes Gas. Entzündet verbrennt er mit bläulicher Flamme zu Schwefligsäureanhydrid und Wasser.



Bei 15° C. löst 1 Vol. Wasser etwa 3 Vol. Schwefelwasserstoff. Eine solche gesättigte Lösung des Gases in Wasser ist das bekannte Schwefelwasserstoffwasser (*Aqua hydrosulfurata*). Durch Einwirkung des Luftsauerstoffs wird das Schwefelwasserstoffwasser unter Abscheidung von Schwefel zersetzt und dadurch unwirksam: $\text{H}_2\text{S} + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{S}$. Eingeathmet wirkt der Schwefelwasserstoff schon in kleinen Mengen giftig; man hüte sich, Jemand zum Scherz Schwefelwasserstoffgas riechen bzw. aufathmen zu lassen, da in Folge dessen schon plötzliche Todesfälle beobachtet wurden!

In chemischer Hinsicht ist der Schwefelwasserstoff ein kräftiges Reductionsmittel; so werden durch ihn in saurer Lösung Eisenoxydsalze in Eisenoxydulsalze, Chromsäure wird in Chromoxyd über-

geführt. Bei den Reductionen durch Schwefelwasserstoff wird, wie schon früher erwähnt wurde, Schwefel abgeschieden. Ferner ist er im wahrsten Sinne des Wortes eine Säure, so dass man ihn nicht unzweckmässig Schwefelwasserstoffsäure nennen könnte. Und zwar ist er eine starke zweibasische Säure, denn seine beiden Wasserstoffatome sind durch Metall vertretbar. Wird nur eins der H-Atome durch Metall ersetzt, so erhält man die sauren Salze des Schwefelwasserstoffs oder die Sulphydrate, durch Ersetzung beider H-Atome mit Metall resultiren die neutralen Salze oder die Sulfide.

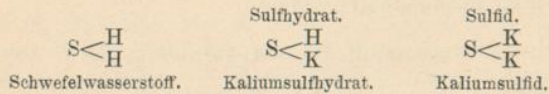
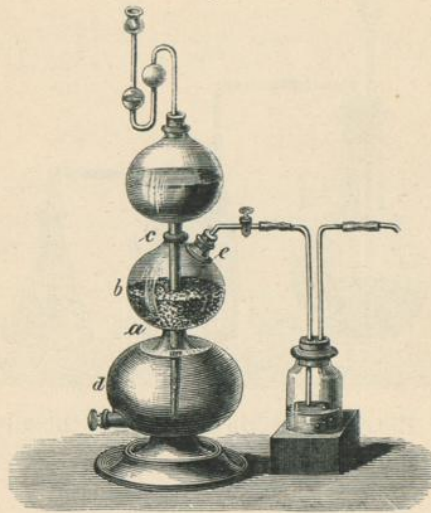
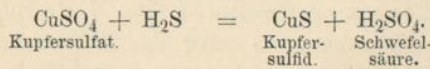


Fig. 10.



Dass der Schwefelwasserstoff in der That eine starke Säure ist, ergibt sich daraus, dass er im Stande ist, die meisten anderen Säuren aus ihren Verbindungen mit Metallen zu verdrängen, z. B.



Während nun die Sulfide der Leichtmetalle in Wasser leicht löslich sind, sind die Sulfide der Schwermetalle in Wasser unlöslich. Diese Thatsache ist von der analytischen Chemie zu einer Untersuchungsmethode auf Substanzen unbekannter Zusammensetzung verwerthet worden. Da nun die einzelnen Sulfide der Schwermetalle sich unter einander wiederum gegen gewisse Reagentien verschieden verhalten, so gelingt mit Hülfe des Schwefelwasserstoffes die Tren-

nung, bezw. Erkennung fast aller bekannten Elemente von einander. — Da diese Verhältnisse in dem Abschnitt „Qualitative Analyse“ näher behandelt sind, so genügt es, hier in einer kurzen Uebersicht zu zeigen, wie durch Schwefelwasserstoff sämtliche Metalle in mehrere grosse Gruppen geschieden werden können, deren einzelne Glieder durch später zu erläuternde Reactionen von einander zu trennen sind.

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

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

Calciumsulphhydrat, Ca(SH)₂, *Calcium sulphydricum*, wird dargestellt, indem man Schwefelwasserstoff im Ueberschuss in Kalkmilch einleitet.



Diese Verbindung bildet den wirksamen Bestandtheil des Böttger'schen Depilatoriums, welches ein Gemenge von Calciumsulphhydrat und Calciumhydrat ist. Es reagirt stark alkalisch und löst Hornsubstanz (Haare) auf.

Ammoniumsulfid, (NH₄)₂S, *Ammonium sulfuratum*, farbloses Schwefelammonium. Man gewinnt es, indem man Schwefelwasserstoff in Ammoniakflüssigkeit einleitet, bis eine Magnesiumsulfatlösung nicht mehr gefällt wird. (Leitet man Schwefelwasserstoff im Ueberschuss ein, so entsteht gleichfalls farbloses Ammoniumsulfhydrat (NH₄)₂S + SH₂ = 2(NH₄.SH). Es ist eine farblose, unangenehm riechende Flüssigkeit, welche sich an der Luft unter Bildung von Ammoniumpolysulfid allmählig gelb färbt. Das Schwefelammonium ist ein vielgebrauchtes, wichtiges Reagens.

Reaction für Schwefelwasserstoff: Bleipapier wird durch Schwefelwasserstoff gebräunt.

Polyschwefelwasserstoffe.

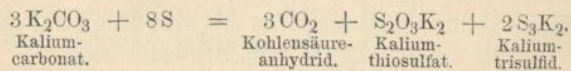
Wie der Sauerstoff, so geht auch der Schwefel mit dem Wasserstoff mehrere Verbindungen ein. Dieselben sind jedoch mit Ausnahme des Schwefelwasserstoffs bisher in reinem Zustande noch nicht erhalten worden. Dagegen kennt man eine Anzahl von Salzen näher, welche sich von Polyschwefelwasserstoffen, S_2H_2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

Ammoniumdisulfid, $(NH_4)_2S_2$, gelbes Schwefelammonium, wird durch Auflösen berechneter Mengen von Schwefel in farblosem Ammoniumsulfid erhalten. Es entsteht aus dem letzteren auch durch blosser Einwirkung von Luft und bildet eine gelbe, unangenehm riechende Flüssigkeit, welche als Reagens vielseitige Anwendung findet.

Kaliumtrisulfid, K_2S_3 , Dreifach-Schwefelkalium, bildet den Hauptbestandtheil der sogenannten Schwefelleber.

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

1 Th. Schwefelblumen werden mit 2 Th. roher, trockner Potasche gut gemischt und hierauf in einem bedeckten eisernen Kessel allmählig unter bisweiligem Umrühren erhitzt. Die Masse geräth unter Kohlensäureentwicklung in lebhaftes Schäumen und nimmt dunkelbraune Farbe an. Man erhitzt so lange, bis nur noch wenig Kohlensäure entweicht und eine gezogene Probe in Wasser klar löslich ist. Ist dies der Fall, so giesst man die noch heisse Masse schnell auf ein kaltes Eisenblech oder eine kalte Steinunterlage, zerbricht sie nach dem Erstarren und bringt die Stücke in vorher angewärmte Gefässe. Der Process verläuft nach der Gleichung:

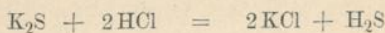


Die Schwefelleber ist also im Wesentlichen ein Gemenge von Kaliumtrisulfid mit Kaliumthiosulfat und etwas Kaliumcarbonat. Sie bildet amorphe, schwach nach Schwefelwasserstoff riechende Massen, die anfänglich leberbraun sind, mit der Zeit grünlichgelb werden. In feuchter Luft zieht sie Feuchtigkeit an und zerfliesst; sie ist daher in trocknen, wohlverschlossenen Gefässen aufzubewahren. Wird eine 5procentige Lösung mit Essigsäure angesäuert und erwärmt, so entwickeln sich unter Schwefelabscheidung (Sulf. praec.) reichliche Mengen Schwefelwasserstoff. In der vom Schwefel abfiltrirten Flüssigkeit, welche Kaliumacetat enthält, erzeugt nach dem

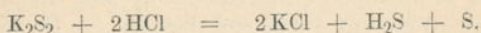
Erkalten ein Ueberschuss von Weinsäure einen weissen, krystallinischen Niederschlag von saurem weinsaurem Kalium.

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

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



noch freien Schwefel geben.

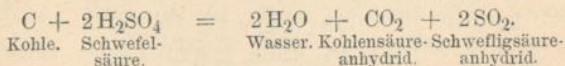
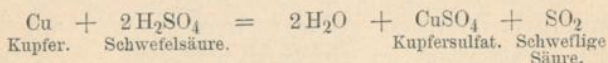


Säuren des Schwefels.

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

Säuren.	Anhydride.
SO ₃ H ₂ Schweflige Säure.	SO ₂ Schwefligsäureanhydrid.
SO ₄ H ₂ Schwefelsäure.	SO ₃ Schwefelsäureanhydrid.
S ₂ O ₇ H ₂ Pyroschwefelsäure.	—
S ₂ O ₃ H ₂ Thioschwefelsäure.	—

Schwefeldioxyd, SO₂, Schwefligsäureanhydrid, wird in der Grosstechnik durch Verbrennen von Schwefel oder durch Rösten von Schwefelerzen, z. B. Eisenkies oder Zinkblende, an der Luft erhalten: $S + O_2 = SO_2$. Kleine Mengen stellt man zweckmässig durch Erhitzen von concentrirter Schwefelsäure mit Kupfer, Quecksilber oder Kohle in dem für Chlorgas skizzirten Apparat dar:

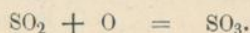


Es ist ein farbloses, in Wasser leicht lösliches Gas von erstickend stechem Geruch. (Der beim Anzünden geschwefelter Streichhölzer sich entwickelnde unangenehme Geruch beruht auf Bildung von SO₂.) Bei — 15° C. unter normalem Druck (760 mm), oder bei 2 Atmosphären Druck und normaler Temperatur (15° C.) verdichtet es sich zu einer Flüssigkeit, welche unter dem Namen „flüssige schweflige Säure“ fabrikmässig dargestellt wird. Dieselbe verdampft schon oberhalb — 15° C. und entzieht dabei ihrer Umgebung eine grosse Wärmemenge, erzeugt also Kälte. Aus diesem

Grunde wird die flüssige schweflige Säure für sich, oder mit flüssiger Kohlensäure gemischt, zur Fabrikation von Kunsteis, bezw. zur Erzeugung niedriger Temperaturen verwendet.

Das Schwefeldioxyd ist selbst nicht brennbar, es unterhält auch die Verbrennung anderer Körper nicht; im Gegentheil, brennende Körper verlöschen in diesem Gase. Man versucht aus diesem Grunde bisweilen Kaminbrände dadurch zu ersticken, dass man in den unteren Theilen des in Brand gerathenen Kamines, im Keller, kleine Mengen Schwefel entzündet. Auch die Athmung vermag es nicht zu unterhalten, wirkt daher auf kleine Thiere als Gift, ebenso tödtet die wässerige Lösung schon in starker Verdünnung viele Mikroorganismen und auch höhere Thiere (Schwefeln von Weinfässern, Tödtten von Insekten durch brennende Schwefelhölzer). Auf die meisten organischen und namentlich auf Pflanzenfarbstoffe, z. B. Lackmus, wirkt es entfärbend ein, indem es dieselben reducirt. Es beruht hierauf die Anwendung von brennenden Schwefelfäden zum Entfernen von Obst- und Weinflecken aus Wäsche, die Benutzung von schwefliger Säure und ihrer Salze in der Papierfabrikation zum Bleichen der Cellulose, in der Strohhutfabrikation, zum Bleichen der Schwämme u. s. w.

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



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



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

Andererseits aber kann die schweflige Säure durch kräftigere Reductionsmittel ihrerseits reducirt werden; so wird sie durch nascirenden Wasserstoff in Schwefelwasserstoff übergeführt. Da der letztere manche Reaction stört, so empfiehlt es sich bisweilen (cf. Prüfung der Salzsäure), etwa gegenwärtige schweflige Säure vorher, z. B. durch Jod, zu Schwefelsäure zu oxydiren.

Schweflige Säure, SO_3H_2 , *Acidum sulfurosum*. Dieses dem Schwefeldioxyd entsprechende Hydrat ist in freiem Zustande nicht bekannt. Man vermuthet zwar, dass eine wässerige Lösung von Schwefeldioxyd das Hydrat enthält, beim



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

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



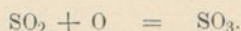
Versucht man aber, aus den Salzen durch Zusatz einer stärkeren Säure, z. B. Salzsäure, die schweflige Säure in Freiheit zu setzen, so zerfällt sie im Momente des Entstehens in ihr Anhydrid und in Wasser.



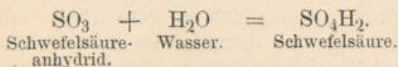
Man kann daher an Stelle des Schwefligsäureanhydrides in den meisten Fällen schweflige Salze in Verbindung mit Salzsäure oder Schwefelsäure benutzen.

Reactionen. Kaliumpermanganat wird entfärbt. — Chromsäure wird zu grünem Chromoxyd reducirt. — Jodlösung wird entfärbt. In den Reactionsflüssigkeiten kann nach diesen Vorgängen Schwefelsäure nachgewiesen werden.

Schwefeltrioxyd, SO_3 , Schwefelsäureanhydrid, wird im Grossen dargestellt durch directe Vereinigung von SO_2 und O, indem man Schwefligsäureanhydrid und Sauerstoff über erhitzten platinirten Asbest leitet.



Kleine Mengen gewinnt man zweckmässig durch Erhitzen von rauchender Schwefelsäure in einer Retorte von schwer schmelzbarem Glase. Das Schwefelsäureanhydrid entweicht gasförmig und wird in einer Vorlage verdichtet. Es bildet asbestartige, weisse, sehr hygroskopische Massen, welche in trockenem Zustande gegen Lackmusfarbstoff indifferent sind. In Wasser lösen sie sich unter zischendem Geräusch und unter Erwärmung zu Schwefelsäure auf, die wässerige Lösung röthet daher blauen Lackmusfarbstoff.

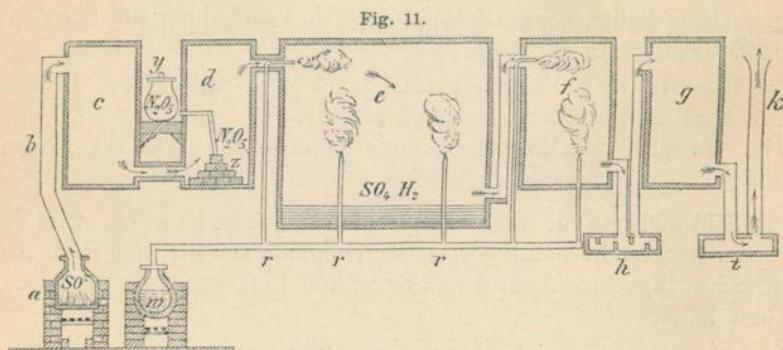


Für Pharmaceuten bietet das reine Schwefeltrioxyd, welches jetzt leicht zu haben ist, ein bequemes Mittel, um zu leicht gewordene Schwefelsäure mühelos auf das richtige spec. Gewicht zu bringen.

Schwefelsäure, SO_4H_2 , Acidum sulfuricum, kommt in freiem Zustande in der Natur nur ausnahmsweise und dann in grosser Verdünnung vor. So ist sie in einigen Gewässern, die in der Nähe von Vulkanen entspringen, z. B. im *Rio Vinagre* enthalten.

Letzterer, ein Fluss in Südamerika, soll täglich 37,600 kg freier Schwefelsäure dem Meere zuführen.

Ihre Darstellung geschah früher ausschliesslich durch Destillation von Eisenvitriol — daher ihr älterer Name Vitriolöl, *Oleum Vitrioli* —; gegenwärtig wird sie nach dem sogenannten Bleikammerprocess durch Oxydation von Schwefligsäure-Anhydrid gewonnen. Durch Verbrennen von Schwefel, oder durch Rösten von schwefelhaltigen Mineralien, z. B. Eisenkies (Pyrit), Zinkblende, wird Schwefligsäureanhydrid erhalten und dieses in den Bleikammern, d. h. grossen mit Bleiplatten ausgekleideten Räumen, durch Einwirkung von Salpetersäure zu Schwefelsäure oxydirt. Der in den Bleikammern vorgehende chemische Process ist seinem ganzen Verlauf nach noch nicht vollkommen aufgeklärt, er kann aber schematisch wie obenstehend erläutert werden. Dabei darf nicht



ausser Acht gelassen werden, dass die folgende Erklärung eine rein schematische ist, dass namentlich neuere Etablissements viel complicirtere Einrichtungen besitzen, die allerdings sämmtlich auf das gleiche Princip basirt sind.

In dem Ofen a werden die schwefelhaltigen Materialien bei Luftzutritt verbrannt oder geröstet. Das gebildete Schwefligsäureanhydrid gelangt durch den Abzugskanal b in die erste Bleikammer c, in welcher es sich mit atmosphärischer Luft mischt und dann nach der zweiten Bleikammer d überströmt. An dem Boden derselben befinden sich mehrere terrassenförmige Gestelle aus Steingut z, auf welche man aus dem Gefässe y in dünnem Strahle Salpetersäure aufliessen lässt. Die letztere vertheilt sich auf den Terrassen auf eine möglichst grosse Oberfläche und bietet dem einströmenden Schwefligsäureanhydrid eine möglichst grosse Berührungsfläche dar. Schon hier wird ein Theil des Schwefligsäureanhydrids auf Kosten der Salpetersäure zu Schwefelsäure oxydirt, der übrige Theil strömt, mit den niederen Oxyden des Stickstoffs gemengt, in die grosse Bleikammer e. In diese wird durch geeignete Vorrichtungen Luft und Wasserdampf, der in dem Kessel w entwickelt wird, eingeblasen. Hier wird der Oxydationsprocess des Schwefligsäureanhydrids der Hauptsache nach zu Ende geführt. Das gebildete Schwefelsäureanhydrid wird von dem daselbst befindlichen Wasser und Wasserdampf be-

gerig aufgenommen; auf dem Boden der Kammer sammelt sich wasserhaltige Schwefelsäure, die sog. „Kammersäure“, an. In den nun noch folgenden Kammern f und g und den Räumen h und i werden die etwa noch entweichenden Säuredämpfe condensirt. Der nicht verbrauchte Stickstoff der Luft wird, nachdem er zur Entfernung ihm noch beigemischter saurer Oxyde des Stickstoffs eine feuchte Coksschicht passirt hat, durch den Schornstein k ins Freie abgeleitet.

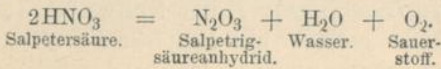
Erklärung der Schwefelsäurebildung.

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

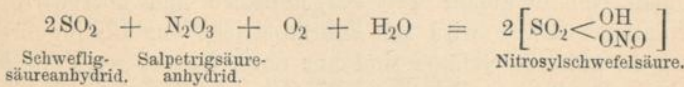


Die Salpetersäure N_2O_5 selbst wird dabei zu niederen Oxyden des Stickstoffs reducirt: Stickstoffdioxid N_2O_4 , Salpetrigsäureanhydrid N_2O_3 und Stickoxyd N_2O . Diese nehmen den in die Kammern eingeblasenen Luftsauerstoff begierig auf und oxydiren sich wieder zu Salpetersäure N_2O_5 , welche nun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

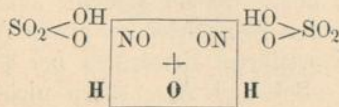
2. Nach der neueren Ansicht von Lunge sind die Vorgänge in den Bleikammern bei weitem complicirter: Nach L. ist das Hauptagens in den Bleikammern das Salpetrigsäureanhydrid N_2O_3 (die nitrose Säure). Dieses entsteht aus der Salpetersäure nach folgender Gleichung:



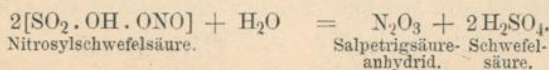
Wirkt Salpetrigsäureanhydrid bei Gegenwart von Sauerstoff (Luft) und Wasserdampf auf Schwefligsäuregas ein, so entsteht zunächst Nitrosylschwefelsäure (die sog. Bleikammerkrystalle) $\text{SO}_2 \cdot \text{OH} \cdot \text{ONO}$.



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



Zusammengezogen würde also die Gleichung lauten:



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

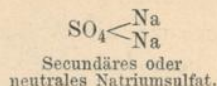
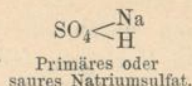
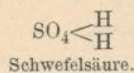
Die reine Schwefelsäure ist eine farb- und geruchlose, ölige, in der Hitze flüchtige Flüssigkeit, ihr spec. Gewicht sei = 1,836—1,840, was einem Gehalt von 94—98% an H_2SO_4 entspricht. Nach dem Verdünnen mit Wasser giebt sie mit Baryumnitrat einen weissen, in Säuren unlöslichen Niederschlag von Baryumsulfat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

Mit Wasser und Alkohol lässt sie sich in jedem Verhältniss klar mischen; dabei aber lässt sich starke Erwärmung und Contraction der Gemische beobachten, d. h. 50 Vol. Schwefelsäure und 50 Vol. Wasser geben weniger als 100 Vol. verdünnte Schwefelsäure. Beim Mischen von Wasser oder Alkohol mit Schwefelsäure ist die Säure stets in dünnem Strahle in das Verdünnungsmittel unter Umrühren einzugiessen. Man darf nicht umgekehrt verfahren, etwa das Wasser oder den Alkohol in die Schwefelsäure giessen wollen. In diesem Falle könnte sich die Temperatur des Gemisches bis über 100° steigern und das alsdann verdampfende Wasser oder der verdampfende Alkohol würden ein Umherspritzen der Schwefelsäure veranlassen.

Ueberhaupt hat die Schwefelsäure grosse Neigung, Wasser aufzunehmen. Sie zieht schon aus der Luft begierig Wasser an, — sie ist hygroskopisch — und in offenen oder schlecht geschlossenen Gefässen aufbewahrt, nimmt die Schwefelsäure zwar an Volum zu, ihr Gehalt an Schwefelsäure aber nimmt stetig ab, ihr spec. Gewicht wird niedriger. Wegen ihrer hygroskopischen Eigenschaften benutzt man die concentrirte Schwefelsäure zum Trocknen vieler Gase, z. B. Wasserstoff, Sauerstoff, Chlor u. a. m., aus dem gleichen Grunde dient sie zum Füllen von Exsiccatoren, d. h. Vorrichtungen, in denen einem Körper Feuchtigkeit durch trockne Luft bei mittlerer Temperatur entzogen wird. Auf viele organische Körper, welche die Elemente des Wassers enthalten, wirkt sie energisch ein. Sie entzieht denselben Wasser. Aus diesem Grunde werden Zucker, Papier, Cellulose, Kork, Stärke von Schwefelsäure verkohlt.

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

beider H-Atome resultiren die secundären oder neutralen Sulfate.

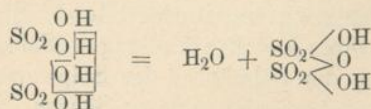


Prüfung. Die mit dem 5fachen Vol. Spiritus vorsichtig (s. vorher) verdünnte Säure darf auch nach längerer Zeit keine Trübung zeigen (Bleisulfat, welches in conc. Schwefelsäure etwas löslich, in Alkohol aber unlöslich ist). — Werden zu einer Mischung von 10 ccm Schwefelsäure mit 50 ccm Wasser 3—4 Tropfen der volum. Kaliumpermanganatlösung gegeben, so darf nicht sofort Entfärbung eintreten (schweflige Säure, salpetrige Säure). — Nach dem Verdünnen mit dem 20fachen Vol. Wasser darf sie weder durch Schwefelwasserstoffwasser (Metalle, gelber Niederschlag = Arsen), noch durch Silbernitrat (weisser Niederschlag = Chlor) verändert werden. — Wird auf 2 ccm conc. Schwefelsäure 1 ccm Ferrosulfatlösung vorsichtig geschichtet, so darf sich an der Berührungsstelle keine dunkle Zone bilden (Salpetersäure). — Auf Arsenverbindungen speciell ist zu prüfen, indem man 1 ccm eines erkalteten Gemisches aus 1 Raumtheil Schwefelsäure und 2 Raumtheilen Wasser in 3 ccm Zinnchlorürlösung eingießt. Es darf innerhalb 1 Stunde Braunfärbung durch fein vertheiltes metallisches Arsen nicht eingetreten sein. — Mit Ausnahme der Prüfung auf Salpetersäure sind alle Prüfungen mit der gehörig verdünnten Schwefelsäure anzustellen.

Reactionen. Die Schwefelsäure giebt mit Baryumsalzlösungen einen weissen, in Säuren unlöslichen Niederschlag von Baryumsulfat BaSO_4 ; mit Bleisalzen giebt sie einen weissen, in Säuren unlöslichen Niederschlag von Bleisulfat PbSO_4 , welcher in basisch weinsaurem Ammon leicht löslich ist.

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

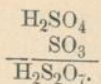
Pyroschwefelsäure, $\text{S}_2\text{O}_7\text{H}_2$, Di-Schwefelsäure. Theoretisch kann man sich diese Säure dadurch entstanden denken, dass 2 Mol. H_2SO_4 sich unter Austritt von 1 Mol. Wasser vereinigen.



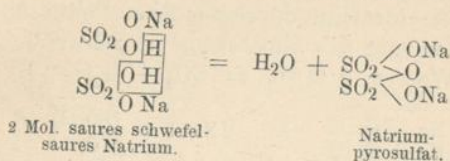
Pyroschwefelsäure.

Es erscheint demnach diese Säure als eine Verbindung von 1 Mol. SO_4H_2 mit 1 Mol. SO_3 . Unterstützt wird diese Anschauung durch die gegenwärtige Darstellungsweise der Pyroschwefelsäure.

Man erhält sie nämlich durch Eintragen von Schwefelsäureanhydrid SO_3 in Schwefelsäure H_2SO_4 .



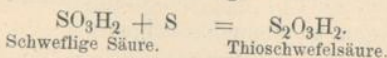
Sie bildet farblose Krystalle, welche bei 35° zu einer öligen Flüssigkeit schmelzen. Die pyroschwefelsauren Salze können leicht durch Glühen der sauren schwefelsauren Salze erhalten werden.



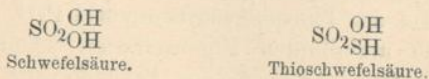
Für den Pharmaceuten ist diese Säure insofern von Interesse, als sie den Hauptbestandtheil des *Acidum sulfuricum fumans*, der Nordhäuser Schwefelsäure, bildet. Letztere ist ein Gemenge von Pyroschwefelsäure und gewöhnlicher Schwefelsäure und wurde früher vorzugsweise in Nordhausen am Harz durch Destillation von Eisenvitriol erhalten, wobei der sogenannte Caput mortuum, Colcothar Vitrioli, die Terra anglica rubra, d. i. mehr oder weniger verunreinigtes Eisenoxyd zurückblieb.

Die Hauptmenge der rauchenden Schwefelsäure wird gebraucht zum Auflösen des Indigo (so behandelter löslicher Indigo heisst Indigocarmin). Verhältnissmässig grosse Mengen werden auch in der Theerfarbenindustrie und zur Bereitung von Schuhwiche verbraucht. — In ihren chemischen Eigenschaften ist sie der Schwefelsäure fast gleich, nur wirkt sie etwas kräftiger. Durch chemische Reactionen sind beide Säuren von einander kaum zu unterscheiden.

Thioschwefelsäure, $\text{S}_2\text{O}_3\text{H}_2$, unterschweflige Säure, *Acid. subsulfurosum* oder *thiosulfuricum*. Diese Säure leitete man früher ab von der schwefligen Säure dadurch, dass man annahm, es sei in 1 Mol. SO_3H_2 1 Atom Schwefel eingetreten:



Gegenwärtig leitet man sie von der Schwefelsäure in der Weise ab, dass man annimmt, 1 Atom Sauerstoff in der Schwefelsäure sei durch 1 Atom Schwefel ersetzt.

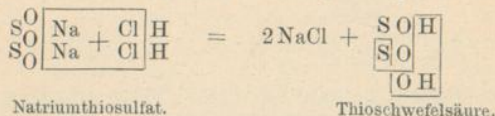


Für die erste Auffassung spricht die Bildungsweise der Salze dieser Säure (s. unten), für die letztere Auffassung sind andere, noch gewichtigere Gründe vorhanden.

Die unterschweflige Säure ist in freiem Zustande noch nicht bekannt. Dagegen kennt man wohl characterisirte Salze, welche Hyposulfite oder Thiosulfate genannt werden. Die Alkalisalze entstehen durch Kochen der schwefligsauren Salze mit einer entsprechenden Menge Schwefel, z. B.



Versucht man durch Zusatz von stärkeren Säuren, z. B. Salzsäure, die freie unterschweflige Säure aus ihren Salzen abzuscheiden, so zerfällt sie im Momente des Entstehens in Schwefel, Schwefligsäureanhydrid und Wasser, $\text{S}_2\text{O}_3\text{H}_2 = \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{S}$.



Es unterscheiden sich daher die unterschwefligsauren Salze von den schwefligsauren dadurch, dass bei Behandlung der letzteren mit Säuren nur Schwefligsäureanhydrid sich bildet, während die ersteren bei der Behandlung mit Säuren neben Schwefligsäureanhydrid noch freien Schwefel abscheiden. Das wichtigste Salz dieser Säure ist das Natriumthiosulfat $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$, welches unter dem Abschnitt „Natrium“ näher behandelt ist.

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

Die Stickstoffgruppe.

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

Die Elemente der Stickstoffgruppe zeigen einen Uebergang von den Metalloiden zu den Metallen. Die Anfangsglieder dieser Gruppe, Stickstoff und Phosphor, besitzen noch durchaus metalloiden Character: Ihre Oxyde haben saure Eigenschaften, wie das Salpetersäureanhydrid N_2O_5 und das Phosphorsäureanhydrid P_2O_5 beweisen. Beim Arsen treten die metalloiden Eigenschaften schon etwas in den Hintergrund, die Oxyde des Arsens besitzen nur schwach sauren Character und das Antimon als Endglied dieser Reihe weist schon ganz deutlich metallische Eigenschaften auf. Es zeigen sich dieselben darin, dass das Antimon selbst physikalisch durchaus metall-

artig ist und dass seine Oxyde viel mehr den Character von Basen als von Säuren haben.

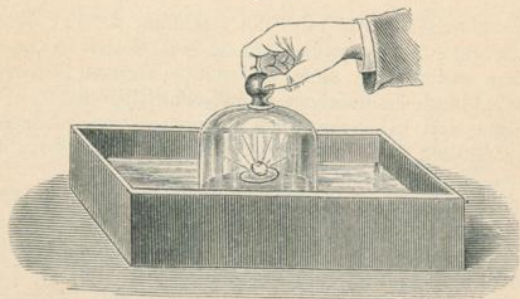
Bezüglich der Werthigkeit der Glieder dieser Gruppe muss hervorgehoben werden, dass sie sämmtlich in ihren Verbindungen mit Wasserstoff und den Halogenen drei- und fünfwerthig, in den Sauerstoffverbindungen dagegen in der Regel fünfwerthig fungiren.

Stickstoff.

Nitrogenium. N = 14.

Der Stickstoff ist ein in der Natur sehr verbreitetes Element. In freiem Zustande findet er sich in der atmosphärischen Luft, welche ein Gemenge von 79 Vol. Stickstoff und 21 Vol. Sauerstoff ist. Ausserdem kommt er im gebundenen Zustande vor in den Verbindungen des Ammoniaks, in Form salpetersaurer und salpetrig-

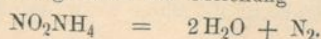
Fig. 12.



saurer Salze, er bildet endlich einen Bestandtheil vieler organischer Verbindungen, z. B. der Eiweisssubstanzen (Fleisch), der Harnsäure und des Harnstoffes.

Dargestellt kann der Stickstoff werden aus der Luft, indem man dieser durch Körper, welche leicht Sauerstoff aufnehmen, diesen letzteren entzieht. Zu diesem Zwecke entzündet man in einem auf Wasser schwimmenden Porzellschälchen (Fig. 12) ein Stückchen Phosphor und stülpt schnell eine Glasglocke darüber. Der Phosphor verbindet sich (verbrennt) mit dem in der Luft enthaltenen Sauerstoff zu Phosphorsäureanhydrid P_2O_5 , welches sich in dem Wasser zu Phosphorsäure löst, während der Stickstoff als solcher zurückbleibt. Das vorher vorhanden gewesene Volum der Luft wird dabei auf etwa $\frac{1}{5}$ verringert. — Aehnlich wie Phosphor wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur sauerstoffentziehend Schwefelleber, Pyrogallussäure, Manganoxydulsalze und Eisenoxydulsalze. — Zur Darstellung grösserer Mengen Stickstoff leitet man Luft über glühende Kupferspähe. Der Sauerstoff der Luft vereinigt sich mit dem Kupfer zu Kupferoxyd, CuO , während der Stickstoff entweicht und gesammelt wird.

Sehr leicht wird er auch erhalten durch Erhitzen von salpetrigsaurem Ammon. Die Reaction erfolgt nach der Gleichung



Der Stickstoff ist ein farbloses und geruchloses Gas, das in Wasser wenig löslich ist. Im Jahre 1877 wurde er von *Pictet* und *Cailletet* zu einer quecksilberähnlichen Flüssigkeit verdichtet. Sein spec. Gewicht ist auf Luft = 1 bezogen 0,9713. Ein Liter wiegt bei 0° und 760 mm Barometerstand 1,256 g. Er unterhält weder die Verbrennung noch die Athmung; brennende Körper erlöschen daher in reinem Stickstoff, Thiere ersticken. Aus diesem Grunde heisst der Stickstoff in der französischen Sprache auch *Azot* (α privat. und ζῶω lebe). Indessen sind diese Wirkungen nicht auf giftige Eigenschaften des Stickstoffes selbst zurückzuführen, sondern auf den Mangel an Sauerstoff. In chemischer Hinsicht ist der Stickstoff ein sehr indifferenten Körper, indem er sich mit nur wenigen Körpern direct, mit dem Sauerstoff beispielsweise nur unter dem Einflusse der electricischen Entladung verbindet.

Die atmosphärische Luft.

Die atmosphärische Luft oder die Gashülle, welche die Erde umgiebt, ist im Wesentlichen ein Gemenge von 21 Vol. Sauerstoff und 79 Vol. Stickstoff. Ausserdem enthält sie stets wechselnde Mengen Wasserdampf (durchschnittlich 0,84%) und Kohlensäure (durchschnittlich 0,04%), ferner Spuren von kohlen-saurem und salpetrig-saurem Ammon, Ozon. Ausserdem feste Bestandtheile, namentlich in den unteren Schichten, in Form von Staub und Microorganismen (Bakterien etc.).

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

Da das spec. Gewicht des Quecksilbers = 13,596 ist, eine Quecksilbersäule von 760 mm Höhe mit einem Quadratcentimeter als Grundfläche genau 76 cem Quecksilber enthält, welche 1033,3 g wiegen, so ist der Druck der Luft am Meeresspiegel auf einen Quadratcentimeter Fläche = 1033,3 g. Diesen Druck nennt man eine Atmosphäre.

1 Cubikcentimeter Luft wiegt bei 0° und 760 mm Barometerstand 0,001295 g, ein Liter also 1,295 g. Mithin ist die Luft 773mal leichter als Wasser, dagegen 14,44mal schwerer als Wasserstoff. — Die Höhe des die Erde umgebenden Luftmantels ist auf circa 10 Meilen geschätzt worden.

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

Im Haushalt der Natur spielt die Luft eine hervorragende Rolle. Die wichtigsten Prozesse, diejenigen der Athmung, Verbrennung, der Oxydationen, der Verwesung, sind auf das Engste mit dem Vorhandensein von Luft verknüpft. Von den beiden hauptsächlichsten Bestandtheilen der Luft kommt aber nur dem Sauerstoff eine active Betheiligung an diesen Erscheinungen zu; der Stickstoff hat lediglich die Aufgabe eines Verdünnungsmittels zu erfüllen. Aehnlich, wie etwa in der Pharmacie stark wirkende Mittel, Schwefelsäure, Salzsäure etc., durch Verdünnung mit Wasser für den thierischen Organismus einnehmbar gemacht werden, so regulirt in der Atmosphäre der Stickstoff die Thätigkeit des Sauerstoffs. Bestände die Luft aus reinem Sauerstoff, so würde der Lebensprocess ungemein schnell verlaufen, ein einmal vorhandenes Feuer würde nur bei Mangel an Nahrung erlöschen. Bedenkt man nun, welche ungeheuren Mengen Sauerstoff Jahr aus Jahr ein der Luft durch die eben genannten Prozesse entzogen werden, so sollte man von vornherein es für wahrscheinlich halten, dass der Sauerstoffgehalt der Luft sich, langsam vielleicht, aber stetig, vermindern müsse, dass vielleicht einmal die Zeit kommen werde, in der die Luft zur Erhaltung des thierischen Lebens sich als unbrauchbar erweisen werde. — Dem ist jedoch nicht so. Abgesehen von den wechselnden, geringen Mengen Wasserdampf, Kohlensäure und Ammoniak, welche der Luft stets beigemischt sind und welche in ihrer Gesamtheit kaum ein Volumprocent ausmachen, ist die Zusammensetzung der Luft, soweit sich das feststellen lässt, eine durchaus constante, im Durchschnitt die nachstehende:

Stickstoff	76,87	Gewichtstheile oder	79,07	Volumen,
Sauerstoff	23,13	"	20,93	"
100,00		Gewichtstheile oder		100,00
				Volumen.

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

Der thierische Organismus athmet bekanntlich Luft ein, verbraucht den Sauerstoff und athmet Stickstoff und Kohlensäureanhydrid (CO_2) wieder aus. Die Pflanzen dagegen nehmen Kohlensäure aus der Luft auf und zerlegen dieselbe unter dem Einflusse des Sonnenlichtes in ihren grünen Blattorganen in Kohlenstoff und Sauerstoff. Ersterer, der Kohlenstoff, wird von ihnen mit Hilfe von Wasser zum Aufbau der organischen Substanzen, der Stärke, des Zuckers, der Holzfaser und vieler anderer verbraucht, der Sauerstoff dagegen wird zum grössten Theile wieder an die Atmosphäre abgegeben. Auf diese Weise wird also eine Luft, welche durch Athmung, Verbrennungsprozesse etc. sauerstoffarm und kohlensäurereich geworden ist, wieder kohlensäureärmer und sauerstoffreicher, und in der ganzen Natur findet ein beständiger Kreislauf von Kohlenstoff und Sauerstoff statt. Der Sauerstoff, den die Pflanzen abgeben, wird von den thierischen Organismen verbraucht, umgekehrt wird die Kohlensäure, welche die Thiere ausgeathmet haben, von den Pflanzen wieder aufgenommen. — Und mit dem Ammoniak und den übrigen Stickstoffverbindungen der Luft geht es ebenso. Sie werden von den Pflanzen aufgenommen und durch deren Verwesung dem Erdboden und der Atmosphäre wieder zurückgegeben oder auf dem Wege der Ernährung dem thierischen Organismus einverleibt.

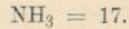
Von der guten Beschaffenheit der zum Athmen verbrauchten Luft ist das Wohlbefinden des Organismus in hohem Grade abhängig. Ein Gehalt von 0,1% Kohlensäure in Zimmerluft wird als der höchste zulässige angesehen. Darüber hinaus muss die Luft als schädlich gelten. In Schulzimmern oder anderen mit Menschen überfüllten Räumen hat Pettenkofer schon bis zu 0,4% gefunden. Es ist daher in allen Wohnräumen für eine möglichst oft-

malige Erneuerung der Luft durch Lüftung von Fenstern und Thüren oder durch geeignete Ventilationsvorrichtungen Sorge zu tragen. Die Sitte, Blumen im Zimmer zu halten, ist eine sehr zweckmässige und wohl nicht allein auf ästhetische Gründe zurückzuführen.

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

Stickstoff und Wasserstoff.

Ammoniak.

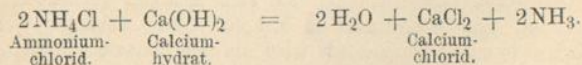


Das Ammoniak kommt als Ammoniumnitrat und Ammoniumcarbonat, jedoch nur in geringen Mengen, in der Luft vor. Die directe Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff zu Ammoniak gelingt nur mittelst der electrischen Entladung.

Grosse Mengen von Ammoniakverbindungen jedoch bilden sich bei der Verwesung stickstoffhaltiger organischer Substanzen und bei der trockenen Destillation derselben. So wurde bis in das vorige Jahrhundert hinein die Hauptmenge des wichtigsten Ammoniaksalzes, des Salmiaks NH_4Cl , aus Egypten bezogen, wo er aus Kameelmist gewonnen wurde. In Egypten dient der getrocknete Kameelmist als Brennmaterial; in dem beim Verbrennen desselben sich bildenden Russ ist der Salmiak enthalten und kann durch Auslaugen mit Wasser gewonnen werden. Heute werden die Ammoniakverbindungen fast ausschliesslich als Nebenproduct bei der Leuchtgasfabrikation erhalten. Der Name Salmiak stammt her von dem Worte *Sal armeniacum*, aus dem dann durch Corruption *Sal armeniacum* geworden ist.

Das freie Ammoniak gewinnt man durch Einwirkung starker Basen, z. B. Calciumhydrat, Kaliumhydrat, Natriumhydrat, auf Ammoniaksalze.

Man bringt in einen gläsernen Kolben a — bei grösseren Mengen benutzt man vortheilhaft einen Papin'schen Topf — 5 Th. gepulvertes Chlorammonium (Salmiak), fügt 7 Th. zu Pulver gelöschten Kalk und durch das Trichterrohr c etwa 10 Th. Wasser hinzu, rührt gut durcheinander und wärmt den überall gut schliessenden Apparat langsam an. Das sich entwickelnde Ammoniakgas gelangt durch das Rohr d in die mit wenig Wasser gefüllte Waschflasche f und entweicht durch das Ableitungsrohr i, worauf es entweder als solches aufgefangen oder in ein Gefäss mit Wasser geleitet werden kann. (Fig. 13.) — Die Bildung des Ammoniakgases erfolgt nach der Gleichung

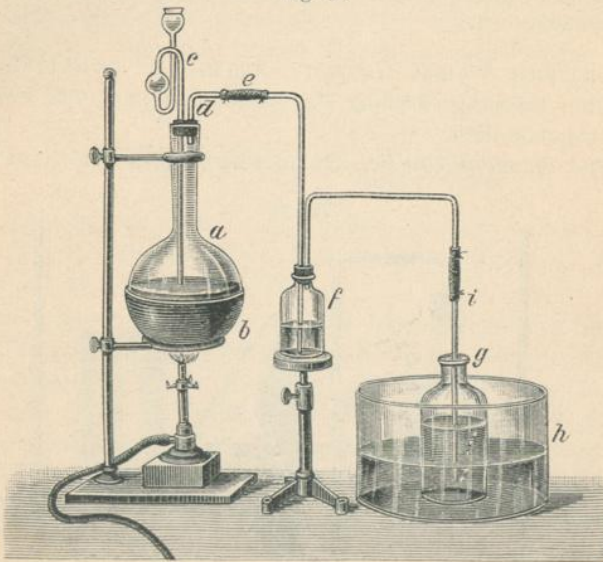


Soll es aufgefangen werden, so kann dies über Quecksilber geschehen; auch kann man es, da es leichter als atmosphärische Luft

ist, in eine mit der Oeffnung nach unten gerichtete Flasche einleiten (Fig. 14). In Kolben A wird das Ammoniak entwickelt, hierauf im Thurm B durch Aetzkalk getrocknet und in Flasche C aufgefangen. Getrocknet wird das Ammoniak durch Ueberleiten über gebrannten Kalk. Chlorcalcium lässt sich hierzu nicht anwenden, da es mit dem Ammoniak eine Verbindung eingeht.

Das Ammoniak ist ein farbloses Gas von eigenthümlich stechendem, die Schleimhäute reizendem Geruche. Sein spec. Gewicht auf Luft = 1 bezogen beträgt 0,591. Durch Abkühlung und Druck verdichtet es sich zu flüssigem Ammoniak. Dieses absorbirt beim

Fig. 13.



Verdampfen eine grosse Wärmemenge, erzeugt also Kälte und dient daher bei der Carré'schen Eismaschine zur künstlichen Erzeugung von Eis.

In Wasser ist das Ammoniak ausserordentlich leicht löslich. 1 Vol. Wasser absorbirt bei 0° C. und 760 mm Druck 1050 Vol. Ammoniakgas. Das spec. Gewicht einer wässrigen Ammoniaklösung nimmt, wie nachstehende Tabelle zeigt, mit steigendem Ammoniakgehalt ab.

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

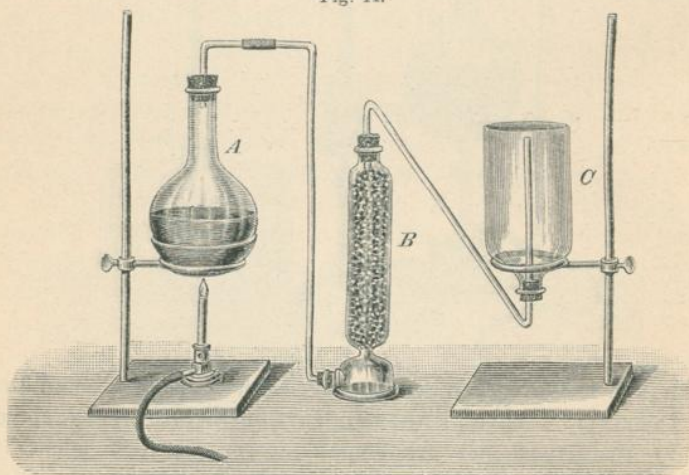
Das in der Grossindustrie gewonnene Ammoniak entstammt zur Zeit fast gänzlich der trockenen Destillation der Steinkohlen zum Zwecke der Leuchtgasfabrikation. Obgleich die Steinkohlen nur etwa 1,4% Stickstoff enthalten, so wird der Bedarf an Ammoniak bei der grossen Ausdehnung dieser Industrie doch vollkommen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

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

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

Liquor Ammonii caustici, Salmiakgeist, Ammoniakflüssig-

Fig. 14.



keit $\text{NH}_3 + x \text{H}_2\text{O}$, wird durch Einleiten von reinem Ammoniakgas in destillirtes Wasser gewonnen. Es ist eine klare, farblose, stechend riechende, ohne Rückstand zu verdampfende Flüssigkeit von stark alkalischer Reaction. Ihr spec. Gewicht sei = 0,960. Bei Annäherung von Salzsäure bilde sie dicke weisse Nebel von Ammoniumchlorid. Sie enthalte 10% gasförmiges Ammoniak gelöst (s. Tabelle).

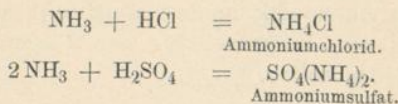
Prüfung. Mit vier Raumtheilen Kalkwasser gemischt, entstehe keine Trübung (von Ammoniumcarbonat herrührend). Nach dem Verdünnen mit zwei Raumtheilen Wasser entstehe weder durch Schwefelwasserstoff (Metalle) noch durch Ammoniumoxalat ein Niederschlag (Calciumverbindungen).

— Nach dem Ansäuern mit Essigsäure bringe weder Schwefelwasserstoffwasser (Metalle, z. B. Zink, von dem Destillationsapparat herrührend), noch Baryumnitrat (Schwefelsäure), noch nach vorherigem Zusatz von Salpetersäure Silbernitrat eine Trübung hervor (Chlor). — Wird die Ammoniakflüssigkeit mit Salpetersäure neutralisirt und die Lösung zur Trockne verdampft, so soll der hinterbleibende Rückstand farblos (Färbung könnte von brenzlichen Producten, z. B. Anilinbasen, herrühren) und in der Hitze flüchtig sein.

Ueber die maassanalytische Bestimmung s. Maassanalyse.

Unter dem Namen *Liquor Ammonii Dzondii* war früher eine Lösung von Ammoniakgas in Spiritus officinell.

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



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

Reactionen. Freies Ammoniak bläut feuchtes rothes Lackmuspapier und bildet mit gasförmiger Salzsäure dichte weisse Nebel von Ammoniumchlorid. — Es giebt mit *Nessler'schem* Reagens ¹⁾ selbst in sehr starker Verdünnung einen gelbrothen Niederschlag oder eine deutliche Gelbfärbung. Liegen Ammoniaksalze vor, so geben diese die erstere Reaction (Nebel mit Salzsäure) erst, wenn man aus ihnen durch stärkere Basen (KOH , NaOH , $\text{Ca}[\text{OH}]_2$) das Ammoniak in Freiheit gesetzt hat.

Hydroxylamin $\text{NH}_2\cdot\text{OH}$. Diese Verbindung kann aufgefasst werden als Ammoniak, in welchem 1 H-Atom durch die Hydroxylgruppe OH ersetzt ist:



Das freie Hydroxylamin selbst ist nicht bekannt. Die Salze entstehen durch Reduction von Salpetersäureäthyläther mittels Zinn und Salzsäure. Die practische Gewinnung erfolgt zur Zeit durch Einwirkung von Schwefligsäureanhydrid auf Salpetrigsäureanhydrid. Das Hydroxylamin ist eine starke Base; die Salzbildung erfolgt wie beim

¹⁾ *Nessler'sches* Reagens ist eine Auflösung von rothem Quecksilberjodid (*Hydrarg. bijodat. rubr.*) in Jodkalium, welcher ein gleiches Volumen starker Kali- oder Natronlauge zugesetzt ist.

Ammoniak durch directe Addition des Hydroxylamins zu den betreffenden Säuren.

Hydroxylaminchlorhydrat, *Hydroxylaminum hydrochloricum*, $\text{NH}_2\text{.OH.HCl}$. Farblose, hygroskopische, in Wasser leicht lösliche Krystalle. Die Lösung besitzt stark reducirende Eigenschaften: sie fällt aus Gold-, Silber- und Quecksilbersalzen die betreffenden Metalle, entfärbt Kaliumpermanganat und reducirt *Fehling'sche* Lösung. Wird als Antisepticum bei Hautkrankheiten angewendet. Giftig; vorsichtig aufzubewahren!

Stickstoff und die Halogene.

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

Chlorstickstoff, NCl_3 , scheidet sich in Form öliger Tropfen aus, wenn Chlorgas im Ueberschuss in wässriges Ammoniak geleitet wird. Dieser Körper ist ziemlich der gefährlichste, welchen die Chemie überhaupt kennt, da er sich bei der leisesten Berührung, oft schon beim blossen Stehen, ohne jede äussere Veranlassung, unter furchtbaren Explosionen zersetzt.

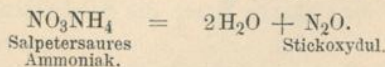
Jodstickstoff, NJ_3 , entsteht beim Uebergiessen von gepulvertem Jod mit Ammoniak, oder beim Vermischen von alkoholischer Jodlösung (*Tinct. Jodi*) mit Ammoniak. Er bildet ein braunes Pulver, welches in feuchtem Zustande ziemlich ungefährlich ist; sobald es aber getrocknet ist, explodirt es bei der leisesten Berührung mit heftigem Knall.

Die Oxyde und Säuren des Stickstoffs.

Der Stickstoff bildet mit Sauerstoff eine ganze Reihe von Oxyden, aber nur zwei derselben bilden entsprechende Hydrate.

Oxyde.	Säurehydrate.
N_2O Stickoxydul.	—
N_2O_2 Stickoxyd ¹⁾ .	—
N_2O_3 Salpetrigsäureanhydrid.	NO_2H Salpetrige Säure.
N_2O_4 Untersalpetersäureanhydrid.	—
N_2O_5 Salpetersäureanhydrid.	NO_3H Salpetersäure.

Stickoxydul, N_2O , Nitro-Oxygengas, Lachgas, Lustgas, wird erhalten durch Erhitzen von salpetersaurem Ammoniak.



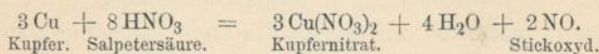
¹⁾ Die Formel für das Stickoxyd ist hier verdoppelt, um die Reihe der Stickoxyde dem Gedächtniss leichter einzuprägen.

Die Constitution dieser Verbindung erklären wir uns in nachstehender Weise:



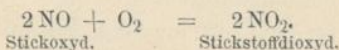
Es ist ein farbloses und geruchloses Gas, welches die Verbrennung ebenso energisch unterhält wie reiner Sauerstoff: Ein nur glimmender Holzspahn verbrennt in diesem Gase mit leuchtender Flamme u. s. w. Eingeathmet bewirkt dieses Gas einen rauschähnlichen Zustand, im weiteren Verlauf Bewusstlosigkeit; es dient daher unter dem Namen „Lachgas“ als Anästheticum bei kleineren Operationen, z. B. beim Ausziehen von Zähnen. Mit Sauerstoff oder Luft gemischt, ist es beständig und giebt keine höhere Oxydationsstufe.

Stickoxyd, NO, bildet sich beim Erwärmen von verdünnter Salpetersäure mit metallischem Kupfer oder Quecksilber.



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

Mit Sauerstoff gemischt, nimmt es diesen sofort auf und verwandelt sich in braune Dämpfe von Stickstoffdioxyd NO₂.



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

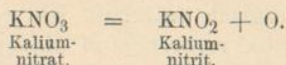
Hervorzuheben ist noch, dass die Constitution des Stickoxydes N=O durch die angenommene Werthigkeit von Stickstoff und Sauerstoff nicht erklärt werden kann,



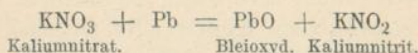
und dass man diesen Körper daher zu den sogenannten ungesättigten, d. h. vorläufig nicht zu erklärenden Verbindungen zu rechnen pflegt.

Stickstofftrioxyd, N₂O₃, Salpetrigsäureanhydrid, wird erhalten durch Reduction der Salpetersäure beim Erwärmen mit leicht oxydirbaren Substanzen, wie Arsenioxyd As₂O₃, Zucker, Stärke u. a. Es ist ein braunes Gas, welches sich zu einer dunkelblauen Flüssigkeit verdichten lässt. In Wasser löst sich das Gas ohne Färbung auf; die wässrige Lösung enthält wahrscheinlich das Hydrat, die

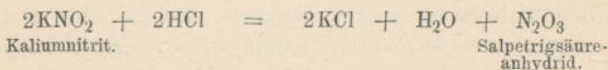
Salpetrige Säure, NO_2H , Acid. nitrosum. Dieselbe existirt als solche in freiem Zustande nicht. Dagegen kennt man wohl-characterisirte Salze, welche sich von dieser Säure herleiten; dieselben werden Nitrite genannt und durch Glühen der salpetersauren Salze erhalten; so beispielsweise das Kaliumnitrit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



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

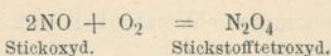


Versucht man aus den Salzen die freie salpetrige Säure abzuschneiden, z. B. durch Zufügung von Salzsäure, Schwefelsäure u. a., so zerfällt sie im Augenblicke des Entstehens in ihr Anhydrid und in Wasser.

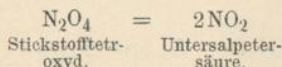


Reactionen. Die salpetrige Säure wirkt zugleich oxydirend und reducirend. Als Oxydationsmittel macht sie aus Jodkalium Jod frei, färbt also Jodkaliumstärkelösung blau. Als Reducionsmittel dagegen entfärbt sie die Lösung des Kaliumpermanganates und zwar schon in der Kälte (organische Substanzen entfärben sie im Allgemeinen erst beim Erwärmen).

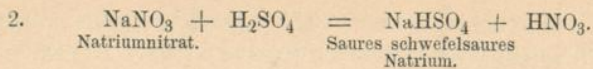
Stickstofftetroxyd, N_2O_4 , bildet sich durch Vereinigung von 2 Vol. Stickoxyd und 1 Vol. Sauerstoff.



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



Dieses Stickstoffdioxyd ist derjenige Körper, welchen wir bei den meisten Oxydationsprocessen mit Salpetersäure auftreten sehen, z. B. bei der Oxydation der Metalle und Metallsulfide und anderer Körper mittelst Salpetersäure. In solchen Fällen entstehen übrigens stets Gemenge, die neben Stickstoffdioxyd noch Salpetrigsäure-



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

Darstellung. In eine tubulirte Glasretorte A bringt man 10 Th. Natronsalpeter (*Natrium nitricum*) und giesst mit Hülfe eines Trichters 12 Th. conc. Schwefelsäure auf. Die Retorte wird nun in ein Sandbad eingesetzt und mit einer Vorlage B, welche gekühlt werden kann, nicht zu dicht verbunden. Man heizt vorsichtig an und steigert die Hitze langsam. Die zuerst übergehenden Antheile werden von Zeit zu Zeit auf Chlor geprüft, indem man eine Probe mit Wasser verdünnt und mit Silbernitrat versetzt. Entsteht mit diesem keine Trübung mehr, so wechselt man die Vorlage und sammelt die nun noch übergehende Säure gesondert. — Das erhaltene Destillat ist eine mehr oder weniger wasserhaltige Salpetersäure, es enthält ausserdem noch wechselnde Mengen Stickstoffdioxyd NO_2 gelöst und ist aus letzterem Grunde in der Regel gelb gefärbt. Um das Stickstoffdioxyd (Untersalpetersäure NO_2) zu entfernen, erhitzt man die Säure entweder, bis sie farblos geworden ist, oder man leitet mit einer Strahlpumpe einen raschen Luftstrom durch, welcher Stickstoffdioxyd zum Theil mechanisch hinweg nimmt, zum Theil zu Salpetersäure oxydirt.

Die reine wasserfreie Salpetersäure ist eine farblose Flüssigkeit, deren spec. Gewicht bei $15^\circ \text{C.} = 1,530$ ist. Mit Wasser ist sie unter Selbsterwärmung in jedem Verhältnisse mischbar. Da sich eine solche concentrirte Säure aber nur kurze Zeit ohne Zersetzung aufbewahren lässt, vielmehr sich bald durch gebildetes Stickstoffdioxyd (NO_2) gelb färbt, so pflegt man unter dem Namen Salpetersäure wässrige Lösungen von Salpetersäure vorrätzig zu halten, welche diesen Uebelstand in geringerem Maasse zeigen. Aus dem spec. Gewicht solcher Lösungen kann man mit ziemlicher Sicherheit auf den Gehalt an Salpetersäure schliessen.

Acidum nitricum, reine Salpetersäure, ist eine klare, farblose, in der Hitze vollkommen flüchtige Flüssigkeit. Ihr spec. Gewicht betrage 1,153, was einem Gehalte von 25% HNO_3 entspricht. Wird metallisches Kupfer mit der Säure erwärmt, so löst es sich unter Bildung rothbrauner Dämpfe auf. Hierbei bildet sich ursprünglich farbloses Stickoxyd NO , welches durch den Sauerstoff der Luft zu braunem Stickstoffdioxyd (Untersalpetersäure NO_2) oxydirt wird. Der Name „Scheidewasser“ für die rohe Salpetersäure des Handels rührt daher, dass aus einer Legirung von Gold und Silber durch Salpetersäure nur das Silber gelöst wird, während das Gold ungelöst zurückbleibt, wodurch schon den alten Chemikern die Scheidung dieser beiden Metalle ermöglicht wurde.

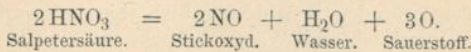
Prüfung. Die mit dem 5fachen Volumen Wasser verdünnte Säure darf weder durch Schwefelwasserstoff (Metalle), noch durch Silbernitrat (Chlor)

verändert, noch durch Baryumnitrat innerhalb 5 Minuten mehr als opalisirend getrübt erscheinen (Schwefelsäure). — Wird die mit 2 Raumtheilen Wasser verdünnte Salpetersäure mit Chloroform ausgeschüttelt, so darf dieses sich nicht violett färben, auch nicht, wenn man ein in die Säureschicht hineinragendes Stückchen Zink zufügt. (Jod; der Zinkzusatz bezweckt, nascirenden Wasserstoff zu erzeugen, welcher vorhandene Jodsäure in Jodwasserstoff überführen soll. $\text{JO}_3\text{H} + 5\text{HJ} = 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{J}$.) — 10 ccm der mit Wasser (1 = 10) verdünnten Säure dürfen durch Zusatz von 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort blaugefärbt werden (Berliner Blau = Eisen). Ueber die maassanalytische Bestimmung s. Maassanalyse.

Acidum nitricum fumans, rothe rauchende Salpetersäure. Zur Darstellung dieser Säure destillirt man ein Gemisch von 2 Mol. Natriumnitrat mit 1 Mol. Schwefelsäure (vergl. S. 95). Da unter diesen Umständen die Reaction erst bei viel höherer Temperatur, 200—300°, verläuft, so findet erhebliche Zersetzung der Salpetersäure statt, und man erhält ein Destillat, welches etwa 85—90% HNO_3 , ausserdem Wasser und Stickstoffdioxyd (Untersalpetersäure NO_2) enthält, wegen des Gehaltes an letzterer Verbindung stark gelbbraun gefärbt ist und an der Luft gelbrothe Dämpfe ausstösst. — Die rauchende Salpetersäure ist ein sehr starkes Oxydationsmittel. Sie findet medicinisch nur in höchst seltenen Fällen äusserliche Anwendung als Aetzmittel (z. B. bei Warzen). In der Analyse wird sie bisweilen zum Oxydiren benutzt. In der Technik dient sie namentlich zum Aetzen von Metallen und zur Darstellung verschiedener Nitroverbindungen. Auf organische Stoffe, z. B. Holz, Stroh, Papier, ist ihre Einwirkung eine äusserst energische, die sich bis zur Entzündung steigern kann. Da derartige Unfälle beim Transport sich in der That wiederholt ereigneten, so ist die Beförderung der rothen rauchenden Salpetersäure gegenwärtig nur in Kieselguhr-Verpackung zugelassen.

Prüfung. Ihr spec. Gewicht betrage 1,45—1,50. In der Wärme sei die Säure völlig flüchtig.

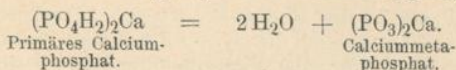
Die Salpetersäure ist eine einbasische Säure; sie bildet daher vorzugsweise neutrale Salze. Dieselben werden „Nitrate“ genannt. In chemischer Beziehung ist sie, namentlich in concentrirtem Zustande und in der Wärme, ein kräftiges Oxydationsmittel. Die Oxydation erfolgt in der Weise, dass die Salpetersäure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



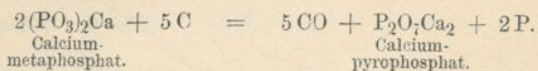
In Folge ihrer oxydirenden Eigenschaften wird sie angewendet bei der Fabrikation der Schwefelsäure, der Phosphorsäure, der Arsensäure und vieler anderer chemischer Präparate.

Aqua regis, *Acidum chloro-nitrosum*, Königswasser, ist eine Mischung von 1 Th. Salpetersäure und 3 Th. Salzsäure. Ihren Namen hat sie davon

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



Die Mischung von Calciummetaphosphat und Kohle wird nun aus Retorten aus feuerfestem Thon bei Weissglühhitze destillirt. Die Hälfte der Phosphorsäure wird von der Kohle zu Phosphor reducirt, welcher überdestillirt und unter Wasser aufgefangen wird. Die Kohle selbst verbrennt dabei zu Kohlenoxyd. Die andere Hälfte der Phosphorsäure bleibt in der Retorte als Calciumpyrophosphat $\text{P}_2\text{O}_7\text{Ca}_2$ zurück.



Da der so gewonnene Phosphor nicht ganz rein ist, so wird er nochmals aus gusseisernen Retorten destillirt, unter Wasser geschmolzen, durch Leder gepresst und in Stangenform gebracht. Er kommt in den Handel als:

Gelber Phosphor, meist in zugelötheten Blechbüchsen. Derselbe ist ein wachsglänzender, durchscheinender Körper, von weisslicher oder gelblichweisser Farbe. Bei mittlerer Temperatur ist er wachsw weich und lässt sich bequem schneiden, bei niedriger Temperatur ist er spröde und brüchig. Er schmilzt bei 44°C . und siedet bei 290° . Durch Einwirkung des Sonnenlichtes bedeckt er sich mit einer undurchsichtigen röthlichen Schicht, die wahrscheinlich aus amorphem Phosphor besteht.

An feuchter Luft oxydirt sich der Phosphor bei niedriger Temperatur langsam zu phosphoriger Säure PO_3H_3 : er zerfliesst. Dabei entwickelt er einen eigenthümlichen knoblauchartigen Geruch und leuchtet im Dunkeln. Der Geruch ist dem Umstande zuzuschreiben, dass die umgebende Luft ozonisirt ist. — Auf etwa 60°C . an der Luft erwärmt, entzündet sich der Phosphor und verbrennt zu Phosphorsäureanhydrid P_2O_5 . Mit Wasserdämpfen ist er flüchtig, worauf sich ein Verfahren zum Nachweise von Phosphor gründet. (*Mitscherlich'scher* Phosphornachweis.) Fig. 16.

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

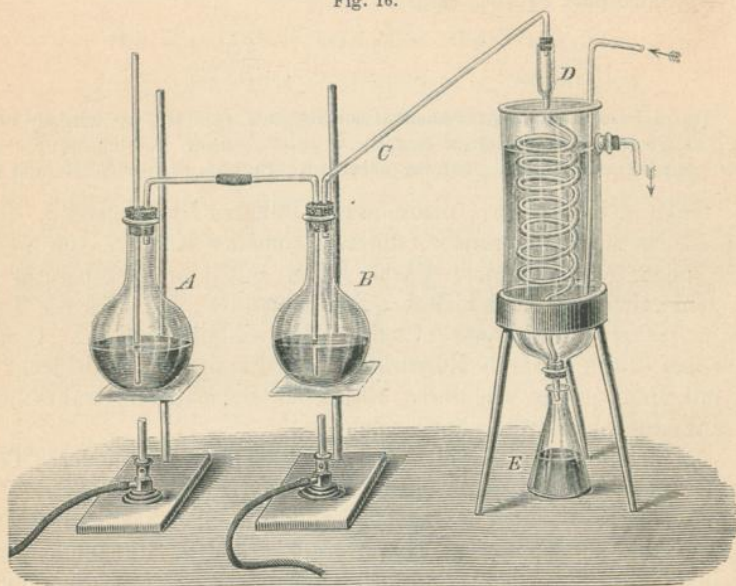
Neben seiner medicinischen Anwendung wird er benutzt zur Bereitung von Gift für Mäuse und Ratten, zur Darstellung von Zündhölzern, als Zusatz zu Bronzelegirungen, um diesen besondere Härte zu verleihen (Phosphorbronze).

Die giftigen Eigenschaften des Phosphors sind bekannt; nicht minder gefährlich als das Einnehmen von Phosphor sind auch Phosphorbrandwunden. Als Gegengift wird gegenwärtig innerlich verharztes Terpentinöl gegeben. Bei Phosphorbrandwunden wird

Höllensteinlösung applicirt. Aufbewahrung: Unter Wasser an einem kühlen Orte, sehr vorsichtig.

Zum Nachweis von gelbem Phosphor bringt man nach Mitscherlich die Substanz mit Wasser in den Kolben B, säuert deutlich mit verdünnter Schwefelsäure an und leitet durch die saure Flüssigkeit Wasserdampf, welcher in Kolben A entwickelt wird. Die Wasserdämpfe beladen sich mit Phosphordampf und entweichen durch das Rohr C in den Kühler D. Da, wo die Dämpfe sich verdichten, also mit der Luft in Berührung kommen, beobachtet man ein charakteristisches Leuchten. Die Operation ist in einem dunklen Raume auszuführen. Terpentinöl, Alkohol, Carbonsäure u. a. verhindern das Leuchten.

Fig. 16.



Das Destillat im Kolben E enthält phosphorige Säure, Phosphorsäure, unter Umständen auch Phosphorkügelchen. (Fig. 16.)

Ausser diesem gelben oder krystallinischen Phosphor ist noch eine andere, allotrope Modification bekannt (vergl. S. 48).

Der rothe oder sogenannte amorphe Phosphor wurde im Jahre 1845 von *Schrötter* in Wien entdeckt und wird gewonnen, indem man gewöhnlichen Phosphor längere Zeit entweder unter Luftabschluss oder unter Kohlensäuredruck bei 240° — 250° erhitzt. Er ist ein rothbraunes Pulver, welches nicht giftig ist, sich erst bei 260° entzündet (es geht nämlich diese Modification bei 260° C. wieder in die gelbe über) und in Schwefelkohlenstoff unlöslich ist. Seine Hauptanwendung findet er zur Darstellung der Reibflächen der sogenannten schwedischen Feuerzeuge. Die Reibflächen derselben bestehen aus einer Mischung von gleichen Theilen amorphem Phos-

phor und Schwefelantimon, welche mit etwas Gummischleim angerührt ist. Siehe S. 123.

Phosphor und Wasserstoff.

Die Phosphorwasserstoffe.

Der Phosphor bildet mit dem Wasserstoff drei Verbindungen:

PH_3	gasförmiger Phosphorwasserstoff,
P_2H_4	flüssiger „
P_4H_2	fester „

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

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

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

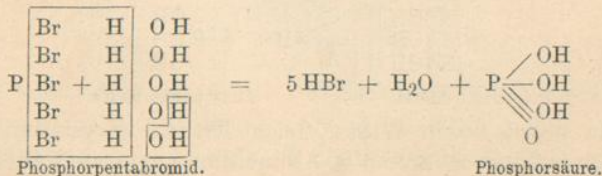
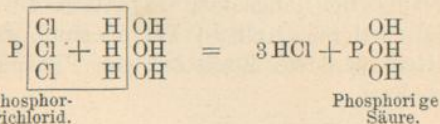
Verbindungen des Phosphors mit den Halogenen.

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

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

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

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



Oxyde und Säuren des Phosphors.

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

Oxyde.		Säuren.	
	—	PO_2H_3	Unterphosphorige Säure.
P_2O_3	Phosphorigsäureanhydrid.	PO_3H_3	Phosphorige Säure.
P_2O_5	Phosphorsäureanhydrid.	PO_4H_3	(Ortho) Phosphorsäure.

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

$\text{P}_2\text{O}_7\text{H}_4$	Pyrophosphorsäure.	PO_3H	Metaphosphorsäure.
----------------------------------	--------------------	-----------------------	--------------------

welche bei der Orthophosphorsäure abgehandelt werden sollen.

Unterphosphorige Säure, PO_2H_3 , *Acidum hypophosphorosum*. Dieselbe wird dargestellt durch Zerlegen ihres Baryumsalzes mittelst Schwefelsäure und nachheriges Einengen der Lösung im luftverdünnten Raume. Sie bildet einen stark sauren Sirup.

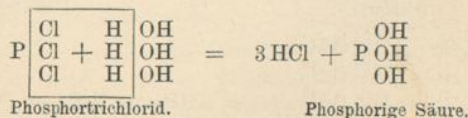
Die Alkalisalze dieser Säure werden erhalten durch Erhitzen von Phosphor mit ätzenden Alkalien, z. B. Kalihydrat, Natronhydrat (Baryumhydrat). Nebenbei bilden sich Phosphorwasserstoffe (siehe S. 101).

Die unterphosphorige Säure ist, trotzdem sie drei Wasserstoffatome enthält, nur eine einbasische Säure, denn nur eines der drei H-Atome ist gegen Metall ersetzbar. Die Salze dieser Säure heissen „Hypophosphite“. In der Arzneikunde werden angewendet: Natriumhypophosphit NaH_2PO_2 , *Natrium hypophosphorosum*, und Calciumhypophosphit, *Calcium hypophosphorosum* $(\text{PO}_2\text{H}_2)_2\text{Ca}$.

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

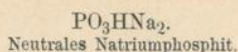
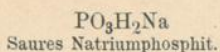
Phosphortrioxyd, P_2O_3 , **Phosphorigsäureanhydrid**. Dieser Körper entsteht, wenn man trockne Luft langsam über schwach erhitzten Phosphor leitet. Es ist ein weisses Pulver, welches aus der Luft leicht Sauerstoff und Feuchtigkeit aufnimmt und in Phosphorsäure übergeht. In Wasser löst es sich zu phosphoriger Säure PO_3H_3 .

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



Sie bildet farblose, in Wasser leicht lösliche Krystalle. Die phosphorige Säure ist trotz ihrer 3 H-Atome eine nur zweibasische

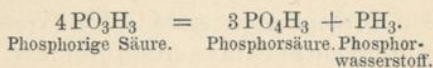
Säure, denn nur zwei der Wasserstoffatome sind durch Metall vertretbar. Sie bildet saure und neutrale Salze.



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

Reactionen. Quecksilber und Silbersalze werden zu Metall reducirt, Kaliumpermanganatlösung wird entfärbt. —

Beim Glühen zerfällt sie in Phosphorsäure und in mit grüner Flamme verbrennenden Phosphorwasserstoff.



Phosphorpentoxyd, P_2O_5 , Phosphorsäureanhydrid, *Acidum phosphoric. anhydricum*, wird erhalten durch Verbrennen von Phosphor im Sauerstoffstrome oder in einem trocknen Luftstrome. Im Kleinen lässt sich der Versuch ganz gefahrlos durch Verbrennen von Phosphor unter einer gut schliessenden Glasglocke ausführen. Das Phosphorpentoxyd bildet hygroskopische weisse Flocken, welche an der Luft zerfliessen. In heissem Wasser löst es sich auf zu Orthophosphorsäure PO_4H_3 , in kaltem Wasser zu Metaphosphorsäure PO_3H .

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

Die Phosphorsäuren.

Wie schon eingangs dieses Capitels erwähnt wurde, kennen wir drei Modificationen der Phosphorsäure, welche zu einander in einem sehr einfachen und durchsichtigen Verhältniss stehen:

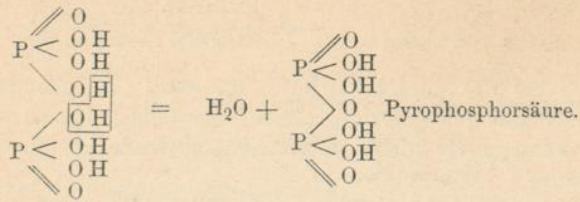
1. Die normale oder Orthophosphorsäure PO_4H_3



ist diejenige, von welcher sich die beiden anderen Modificationen ableiten lassen.

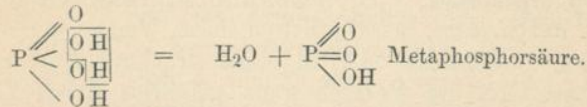
2. Die Pyrophosphorsäure $\text{P}_2\text{O}_7\text{H}_4$ entsteht dadurch, dass

zwei Moleküle der Orthophosphorsäure unter Austritt von 1 Mol. Wasser sich verbinden;



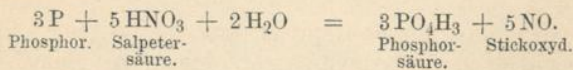
es ist daher die Pyrophosphorsäure das extramolekulare Anhydrid der Orthophosphorsäure.

3. Die Metaphosphorsäure PO_3H entsteht dadurch, dass aus einem Molekül Orthophosphorsäure 1 Mol. Wasser austritt; sie ist also als das intramolekulare Anhydrid der Orthophosphorsäure anzusehen.



Der eben angeführte Zusammenhang der drei Phosphorsäuren wird dadurch bestätigt, dass in der That beim Erhitzen von Orthophosphorsäure unter Abgabe von Wasser Pyro- und Metaphosphorsäure gebildet werden. Umgekehrt können diese aber durch Erhitzen mit Wasser wieder in Orthophosphorsäure übergeführt werden.

Orthophosphorsäure, PO_4H_3 , wird am zweckmässigsten durch Oxydation von Phosphor mit Salpetersäure dargestellt. — In einer tubulirten Retorte mit Vorlage wird 1 Th. Phosphor mit 12–14 Th. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,2 auf einer Temperatur von etwa 70°C . gehalten. Die überdestillirte Salpetersäure wird immer wieder in die Retorte zurückgegossen. Man setzt das Erhitzen so lange fort, bis der Phosphor gelöst ist und eine gezogene Probe Kaliumpermanganat nicht mehr entfärbt, bis also keine phosphorige Säure mehr vorhanden ist.



Ist dies der Fall, so destillirt man den Ueberschuss der Salpetersäure möglichst ab, bringt den Rückstand in eine Porzellanschale und erhitzt ihn so lange, bis alle Salpetersäure verjagt ist. Hierauf löst man ihn in einer nicht zu kleinen Menge heissen Wassers, leitet in die heisse Lösung, um Arsenverbindungen zu entfernen, Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein und lässt die Flüssigkeit wohl verstopft an einem warmen Orte mehrere Tage stehen. Die von dem ausgeschiedenen Schwefelarsen abfiltrirte Flüssigkeit wird eingedampft und, um alle Schwefelverbindungen zu entfernen, gegläht. Der erkaltete Glührückstand, der zum Theil aus Pyro- und Metaphosphorsäure besteht, wird in Wasser gelöst und die Lösung, um die letztgenannten Säuren in Orthophosphorsäure zu verwandeln, längere Zeit gekocht. — In der Grosstechnik kürzt man dieses Verfahren dadurch ab, dass man den Phosphor zuerst an der Luft ver-

brennen lässt, die Verbrennungsproducte dann mit Salpetersäure so zu sagen nachoxydirt und, wie eben beschrieben, weiter verarbeitet.

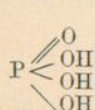
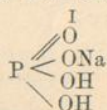
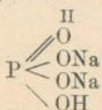
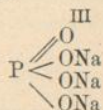
Im wasserfreien Zustande bildet die Orthophosphorsäure farblose, säulenartige rhombische Krystalle, die sehr leicht zerfliesslich sind. Das Arzneibuch hat unter dem Namen *Acidum phosphoricum* eine wässrige Lösung der Orthophosphorsäure aufgenommen.

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

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

Grosse Mengen Phosphorsäure werden gegenwärtig durch directe Zersetzung von Knochenasche oder mineralischem Calciumphosphat mit Schwefelsäure dargestellt (*Acid. phosphoric. ex ossibus*). Solche Präparate enthalten stets erhebliche Mengen von Kalk und Schwefelsäure und sind, wie aus dem Prüfungsmodus der Phosphorsäure hervorgeht, vom Arzneigebrauch ausgeschlossen. Arzneiliche Verwendung soll nur die durch Oxydation von Phosphor gewonnene Phosphorsäure finden.

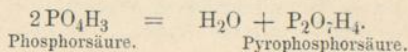
Die Phosphorsäure ist eine dreibasische Säure; ihre drei Wasserstoffatome sind durch Metall vertretbar. Die von ihr sich ableitenden Salze heissen Phosphate. — Je nachdem nun 1, 2 oder 3 Atome Wasserstoff in der Phosphorsäure durch Metall vertreten sind, können 3 Reihen von Salzen gebildet werden.

Phosphor-
säure.Primäres
Natriumphosphat.Secundäres
Natriumphosphat.Tertiäres
Natriumphosphat.

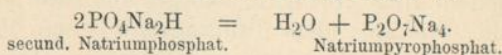
Die Nomenclatur dieser Verbindungen war lange Zeit eine wenig einheitliche. Nach unseren gegenwärtigen Anschauungen müssen wir die Verbindungen Nr. I und Nr. II als saure Salze betrachten, da sie noch durch Metall vertretbaren Wasserstoff enthalten. Aber nur Nr. I reagirt gegen Lackmus sauer, Nr. II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

Reactionen. Die Orthophosphorsäure giebt in neutralisirter Lösung mit Silbernitrat einen gelben Niederschlag von Silberphosphat PO_4Ag_3 , der in Salpetersäure und in Ammoniak leicht löslich ist. — Mit Molybdänsäure giebt sie in salpetersaurer Lösung beim Erwärmen einen gelben Niederschlag von Phosphormolybdänsäure, der in Ammoniak löslich, in Salpetersäure aber unlöslich ist. — Mit Magnesiumsalzen giebt sie in ammoniakalischer Flüssigkeit einen weissen Niederschlag von Ammonium-Magnesiumphosphat $\text{PO}_4\text{NH}_4\text{Mg}$, welches in Säuren löslich, in Chlorammonium aber unlöslich ist (s. Magnesiumverbindungen).

Pyrophosphorsäure, $\text{P}_2\text{O}_7\text{H}_4$, *Acidum pyrophosphoricum*, wird erhalten durch Erhitzen der Orthophosphorsäure auf 200–300°.



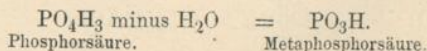
Sie bildet weisse krystallinische, in Wasser leicht lösliche Massen. In wässriger Lösung geht sie beim Erhitzen — oder in der Kälte nach längerem Stehen — unter Wasseraufnahme wieder in Orthophosphorsäure über. Die Salze der Pyrophosphorsäure werden durch Glühen der secundären orthophosphorsäuren Salze enthalten und heissen Pyrophosphate.



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

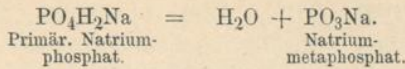
Reactionen. Die Pyrophosphorsäure giebt in neutraler Lösung mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag von $\text{P}_2\text{O}_7\text{Ag}_4$, der in Salpetersäure und in Ammoniak löslich ist. Sie coagulirt in der Kälte Eiweiss nicht.

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



Sie bildet sich auch durch Auflösen von Phosphorsäureanhydrid P_2O_5 in kaltem Wasser. Beim Erhitzen der wässrigen Lösung geht sie indessen

wieder in Orthophosphorsäure über. — Die Salze der Metaphosphorsäure, *Metaphosphate* genannt, entstehen beim Glühen der primären orthophosphorsäuren Salze.



Reactionen. Metaphosphorsäure giebt in neutraler Lösung mit Silbernitrat einen weissen, gallertartigen Niederschlag, der in Salpetersäure, sowie in Ammoniak löslich ist. — Sie coagulirt Eiweiss schon in der Kälte.

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

A r s e n .

Arsenium. As = 75.

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

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

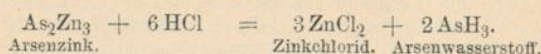
Das metallische Arsen kann durch Reduction des Arsenigsäureanhydrids mit Kohle erhalten werden. Es ist ein stahlgrauer, spröder, kristallinischer Körper, der, an der Luft erhitzt, zu Arsenigsäureanhydrid As_2O_3 verbrennt. Bei Abschluss der Luft erhitzt, verflüchtigt er sich („sublimirt“) und legt sich,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

Arsen und Wasserstoff.

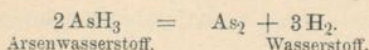
Wie Stickstoff und Phosphor, so verbindet sich auch das Arsen mit dem Wasserstoff, und zwar ist in der unorganischen Chemie mit

Sicherheit nur die nachstehend aufgeführte Verbindung AsH_3 bekant und genau untersucht.

Arsenwasserstoff, AsH_3 . Wird in reinem Zustande erhalten durch Zersetzen einer Legirung von metallischem Arsen und Zink mittelst verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure.



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



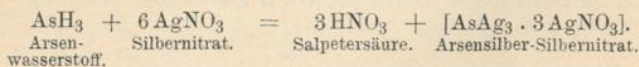
Eine solche Zerlegung geht vor sich, wenn man den Arsenwasserstoff, wie dies in Fig. 17 angedeutet ist, durch eine an einer Stelle zum Glühen erhitzte Glasröhre leitet. Er wird dabei in metallisches Arsen und in Wasserstoff zerlegt. Ersteres verdichtet sich an den kälteren Theilen des Glasrohres als brauner, glänzender „Spiegel“ („Arsenspiegel“); der Wasserstoff entweicht gasförmig. — An der Luft entzündet, verbrennt Arsenwasserstoff mit fahler, blauer Flamme zu Arsenigsäure-Anhydrid As_2O_3 und Wasser.



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

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

1. Leitet man Arsenwasserstoff in eine concentrirte, z. B. 50%ige Silbernitratlösung ein, so entsteht unter Freiwerden von Salpetersäure eine in gelben Krystallen zu erhaltende Verbindung Arsensilber-Silbernitrat $\text{AsAg}_3 \cdot 3\text{AgNO}_3$. Der Vorgang geht nach folgender Gleichung vor sich:



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

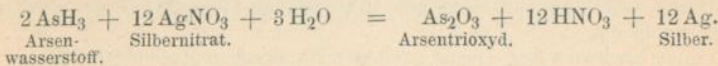


Diese Reaction war von der Ph. Germ. II. in vielen Fällen, z. B. bei den meisten Säuren, zur Prüfung auf Arsenverbindungen benutzt worden. Die Ph. Germ. II. liess aus den Säuren mit Hilfe von arsenfreiem Zink Wasserstoff entwickeln und diesen durch ein mit 50%iger Silbernitratlösung befeuchtetes Filtrirpapier auf einen etwaigen Gehalt an Arsenwasserstoff prüfen. Bei Anwesenheit von Arsenverbindungen werden diese in Arsenwasserstoff übergeführt, und man erhält nun auf dem präparirten Filtrirpapier einen gelben Fleck. Derselbe ist hervorgerufen durch Bildung der gelben Verbindung $\text{AsAg}_3 \cdot 3\text{AgNO}_3$. Characteristisch für diese Flecken ist, dass sie blaues Lackmuspapier röthen (wegen der gebildeten Salpetersäure), dass sie an den äusseren Rändern braun gefärbt erscheinen, weil naturgemäss dort die relativ grösste Menge von Wasser sich befindet, ferner dass sie auf Zusatz von Wasser (oder verdünntem Ammoniak) sich sofort tiefschwarz färben, indem durch die vorhin angegebene Reaction metallisches Silber ausgeschieden wird. — Verwechselt könnten solche Flecken werden mit ähnlich aussehenden, welche durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine gleich concentrirte Silbernitratlösung entstehen. Diese letzteren reagiren zwar auch sauer, sie werden jedoch durch Zusatz von Wasser nicht sofort schwarz. Da in diesen Fällen der Schwefelwasserstoff meist durch Reduction von Schwefligsäureanhydrid mittelst des nascirenden Wasserstoffs entsteht, so schrieb die Ph. Germ. II. zu diesen Prüfungen stets einen Zusatz von Jod zu. Dieses führt etwa vorhandenes Schwefligsäureanhydrid in Schwefelsäure über.



Schwefelsäure aber wird in der Kälte durch Wasserstoff nicht zu Schwefelwasserstoff reducirt, ein Irrthum ist also bei Einhaltung dieser Bedingungen fast ausgeschlossen.

2. Lässt man Arsenwasserstoff auf eine verdünnte Lösung von Silbernitrat einwirken, so bildet sich schon bei einer Auflösung in dem Verhältniss von 1 : 4 nicht erst die eben beschriebene gelbe, krystallisirende Verbindung, sondern das Silbernitrat wird sofort zu metallischem Silber reducirt, welches in sehr feiner Vertheilung als schwarzer Niederschlag ausfällt.

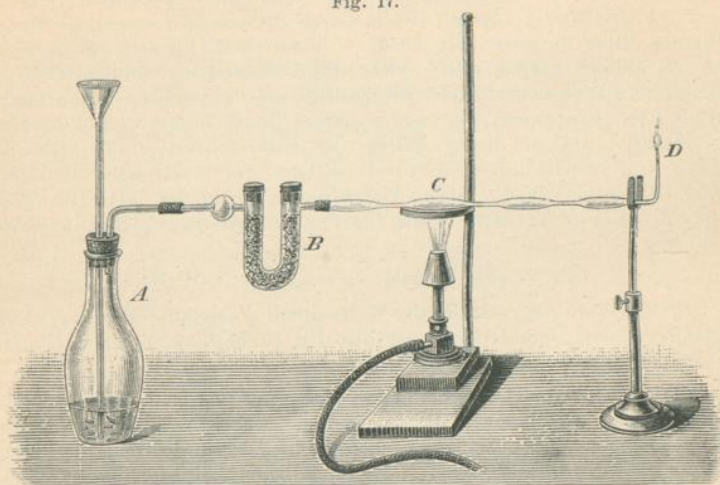


Fällt man aus einer solchen Lösung mit Salzsäure alles Silbernitrat aus, so lässt sich in dem Filtrat das Arsen durch Schwefelwasserstoff als gelbes Schwefelarsen nachweisen.

Für Pharmazeuten ist nun weniger der reine Arsenwasserstoff wichtig, als Gemische von Arsenwasserstoff und freiem Wasserstoff, die man in der Regel zum Nachweis von Arsenverbindungen benutzt. In solchen Gemengen mit Wasserstoff behält der Arsenwasserstoff alle die eben von ihm angeführten Eigenschaften bei, der freie Wasserstoff ist hier lediglich ein indifferentes Verdünnungsmittel. Bei der Bedeutung, die das Arsen für Pharmazeuten hat, soll der Nachweis desselben durch Ueberführung in Arsenwasserstoff etwas eingehender besprochen werden. Das gebräuchlichste Verfahren ist das von *Marsh* angegebene, der dabei benutzte, in Fig. 17 dargestellte Apparat führt allgemein den Namen „*Marsh'scher Apparat*“.

Das Verfahren nach Marsh zur Auffindung von Arsen beruht darauf, dass die Arsenverbindungen in Arsenwasserstoff übergeführt werden, welcher dann an seinen chemischen Eigenschaften erkannt wird. Von besonderer Wichtigkeit ist nun, zu bemerken, dass durch Wasserstoff aus saurer Quelle¹⁾ nur die sauerstoffhaltigen (löslichen) Arsenverbindungen in Arsenwasserstoff übergeführt werden, nicht aber die schwefelhaltigen (unlöslichen). Letztere können jedoch leicht durch Wasserstoff aus alkalischer Quelle in Arsenwasserstoff umgewandelt werden. Während man also Arsenigsäureanhydrid und die anderen sauerstoffhaltigen Arsenverbindungen leicht mit Hilfe des Marsh'schen Apparates nachweisen kann, gelingt dies bei den Schwefelverbindungen so ohne Weiteres nicht. Diese müssen entweder vorerst durch Erhitzen mit conc. Salpetersäure oder durch Schmelzen mit Soda und Salpeter in Sauerstoffverbindungen übergeführt werden, oder man muss sie der

Fig. 17.



Einwirkung von Zink und Kali- oder Natronlauge (Wasserstoff aus alkalischer Quelle) aussetzen.

Zum Nachweis des Arsens nach der Marsh'schen Methode beschickt man den Kolben A mit arsenfreiem Zink und reiner verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure. Chemisch reines Zink giebt nur eine träge Gasentwicklung, durch Zusatz eines Tropfens Platinchlorid kann man die Entwicklung befördern. Sehr empfehlenswerth ist übrigens die Anwendung dünner Zinkstangen, welche der Säure mehr Angriffspunkte bieten, daher bessere Wasserstoffentwicklung geben.

Der entwickelte Wasserstoff wird in dem Chlorcalciumrohr B getrocknet und gelangt dann durch das, wie in vorstehender Figur angegeben, gebogene, schwer schmelzbare Glasrohr C. Man lässt nun die Gasentwicklung eine gute Weile (15—30 Minuten) vor sich gehen, ohne das austretende Gas zu entzünden. Nachdem man sich durch Auffangen des Gases in einem Probirrohr und Entzünden des Gases in dem letzteren überzeugt hat, dass die Luft aus dem Apparat vollständig verdrängt ist, be-

¹⁾ Wasserstoff aus saurer Quelle wird erhalten durch Zusammenbringen von Zink mit einer Säure (HCl oder H₂SO₄); Wasserstoff aus alkalischer Quelle durch Einwirkung von Zink auf eine ätzende Base (NaOH, KOH).

deckt man denselben der Vorsicht halber mit einem Tuch und entzündet das bei D ausströmende Wasserstoffgas. Man hat sich jetzt vor allen Dingen zu vergewissern, ob die angewendeten Reagentien arsenfrei sind. Zu diesem Zwecke hält man einen blanken kalten Porzellangegenstand in die Flamme: es darf sich auf diesem kein Flecken bilden! Hierauf erhitzt man das Glasrohr an einer der nicht verengten Stellen längere Zeit, bei ganz genauen Ermittlungen 3–6 Stunden, zum Glühen. Es darf sich in dem Rohre keinerlei Färbung zeigen. — Hat man sich so überzeugt, dass die angewendeten Reagentien arsenfrei sind, so bringt man durch das Trichterrohr die zu untersuchende gelöste Substanz¹⁾ in den Kolben. Ist dieselbe arsenhaltig, so sieht man die Wasserstoffflamme eine eigenthümliche, fahlblaue Färbung annehmen. — Hält man jetzt in die Flamme einen kalten Porzellangegenstand, so scheiden sich an demselben die charakteristischen glänzenden, braunen Arsenflecken ab. Erhitzt man das Glasrohr an einer Stelle längere Zeit zum Glühen, so setzt sich metallisches Arsen in den verengten kälteren Theilen des Rohres als brauner, glänzender Spiegel ab. Dieser Nachweis ist ein sehr feiner und deshalb sehr gebräuchlicher. Indessen krankt er an dem Uebel, dass auch die Antimonverbindungen bei gleicher Behandlung ähnliche Flecken und Spiegel verursachen. Die Unterscheidung der Arsenflecken und -Spiegel von den Antimonflecken und -Spiegeln soll unter Antimonwasserstoff angegeben werden.

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

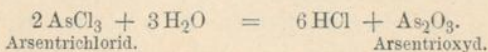
Arsen und die Halogene.

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

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



Es ist eine farblose, öartige, an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche sich sehr leicht verflüchtigt und furchtbar giftig ist. Mit wenig Wasser ist sie unzersetzt mischbar, mit viel Wasser zersetzt sie sich in Salzsäure und Arsenigsäure-Anhydrid.



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

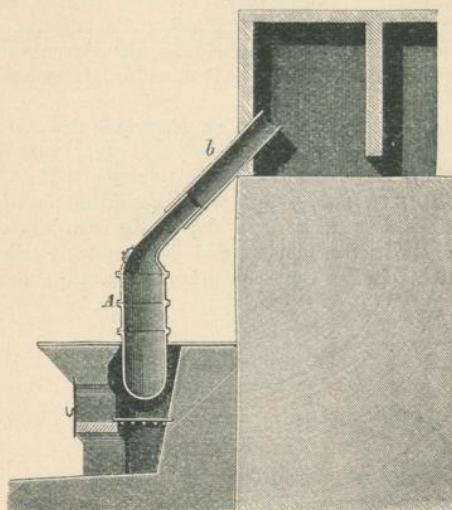
Oxyde und Säuren des Arsens.

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

Oxyde.	Säuren.
As_2O_3 Arsentrioxyd.	$(\text{AsO}_3\text{H}_3$ Orthoarsenige Säure.)
As_2O_5 Arsenpentoxyd.	AsO_4H_3 Orthoarsensäure.

Arsentrioxyd, As_2O_3 , Arsenigsäureanhydrid, *Acidum arsenicosum*, weisser Arsenik, kommt in der Natur als Arsen-

Fig. 18.



blüthe vor und wird durch Verbrennen von Scherbenkobalt (gediegenem Arsen) bei Luftzutritt und Verdichten des gebildeten gasförmigen Arsentrioxydes in langen, bis über 200 Meter ausgedehnten Kanälen, den sogenannten Giftfängen, dargestellt. In diesen setzt es sich in Form eines aus kleinen Octaëdern bestehenden Pulvers an. Letzteres kommt unter dem Namen Giftmehl in den Handel, ist aber sehr häufig (durch Schwerspath) stark verfälscht. In der Medicin wird daher in der Regel das „Arsenigsäureanhydrid in Stücken“ verwendet. Dasselbe wird aus dem Giftmehl durch vorsichtige Sublimation aus eisernen Retorten (Fig. 18) gewonnen. In der eisernen Retorte A wird das Giftmehl erhitzt; das Arsentrioxyd verflüchtigt sich und gelangt durch das Rohr b in eine Reihe von Kammern, in denen es verdichtet wird und zu einer festen, durchscheinenden, glasartigen Masse erstarrt, welche nach

längerer Zeit undurchsichtig und porzellanartig wird. Diese Veränderung ist keine unwesentliche, vielmehr unterscheidet man je nach dem Zustande, in welchem sich das Arsenigsäureanhydrid befindet, eine glasige und eine porzellanartige Modification desselben.

Die glasige oder amorphe Modification, in welcher das Arsenigsäureanhydrid unmittelbar nach der Sublimation erhalten wird, ist die pharmaceutisch geschätztere, weil sie in Wasser leichter löslich ist. Bei längerer Aufbewahrung wird sie undurchsichtig und geht allmählig in die porzellanartige oder krystallinische Modification über. Diese besteht aus mikroskopisch kleinen Octaëdern und ist in Wasser schwieriger und weniger löslich, daher bei Pharmaceuten weniger beliebt.

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

Dieses Verhalten ist zu einem einfachen Nachweis des Arsenigsäureanhydrids benutzt worden: Man bringt ein kleines Körnchen Arsenigsäureanhydrid in den engen Theil eines Glasröhrchens, welches die in Fig. 19 gezeichnete Gestalt besitzt, so dass es an die zugeschmolzene Spitze zu liegen kommt, und schiebt gleichfalls in diesen engeren Theil, etwas oberhalb des Körnchens, einen dünnen, länglichen Splitter gut ausgeglühter Holzkohle ein. Hierauf erhitzt man mit einer sehr kleinen Flamme zuerst den Kohlesplitter zum Glühen und nähert die Flamme alsdann ganz allmählig dem weissen Körnchen, indem man die vorher wagrecht gehaltene Röhre allmählig in senkrechte Lage bringt. — Das Arsenigsäureanhydrid verflüchtigt sich, passirt das glühende Kohlestückchen und wird von diesem zu metallischem Arsen reducirt, welches sich an den kälteren Theilen des Rohres als brauner, glänzender Arsenspiegel ablagert, wie dies aus beistehender Figur ersichtlich ist.

Fig. 19.

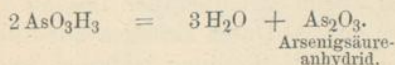


Für den thierischen Organismus ist das Arsenigsäureanhydrid (der Arsenik, wie ihn das Volk nennt) schon in sehr kleinen Mengen ein tödtliches Gift. Als Gegenmittel ist frisch gefälltes Eisenhydroxyd $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ von ausgezeichneter Wirkung, solange das Gift noch im Magen vorhanden ist. Unter dem Namen *Antidotum Arsenici* hatte die Ph. Germ. II. ein normales Eisenhydroxyd $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ enthaltendes Gegenmittel aufgenommen. Dasselbe wird durch Umsetzen von *Liquor Ferri sulfur. oxydat.* und *Magnesia usta* mit Hülfe von Wasser bereitet. Die Wirkung des Mittels beruht auf der

Bildung von unlöslichem Ferriarsenit. Da aber das normale Eisenhydroxyd $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ ein sehr empfindlicher Körper ist, der schon bei mässiger Wärme oder bei längerer Aufbewahrung unter Wasserabspaltung in wasserärmere Hydroxyde $\text{Fe}_2\text{O}_5\text{H}_4$ und $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{H}_2$ übergeht, welche nicht die wichtige Eigenschaft besitzen, mit arseniger Säure jene unlösliche Verbindung einzugehen, so sind zur Bereitung des Antidot es die anzuwendenden Substanzen vor dem Zusammenmischen mit Wasser zu verdünnen und das Antidot für jede Verordnung frisch darzustellen.

Prüfung. Wird das Arsenigsäureanhydrid in 10 Th. Ammoniakflüssigkeit unter Erwärmen gelöst, so darf die Lösung nach dem Ansäuern mit Salzsäure nicht Gelbfärbung annehmen. (Schwefelarsen, welches in Ammoniakflüssigkeit löslich ist, durch Salzsäure aber wieder ausgefällt wird.) Ueber die Gehaltsbestimmung s. Maassanalyse.

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



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

Die Mehrzahl der arsenigsauren Salze leitet sich übrigens nicht von der orthoarsenigen Säure AsO_3H_3 ab, sondern von der um 1 Mol. H_2O ärmeren metaarsenigen Säure AsO_2H . Hierher gehören u. a. das arsenigsaure Natrium AsO_2Na und das in der *Fowler'schen* Lösung enthaltene Kaliumarsenit AsO_2K .

Silberarsenit, AsO_3Ag_3 , erhält man als gelben Niederschlag durch Einwirkung der arsenigsauren Salze auf Silbernitrat. Es ist in Ammoniak sowohl wie in Salpetersäure leicht löslich.

Kupferarsenit, $(\text{AsO}_3)_2\text{Cu}_3$, wird gewonnen durch Umsetzung von arsenigsauren Salzen mit Kupfersalzen. Es ist ein schön grüner Niederschlag, der früher unter dem Namen Scheele's Grün als Farbe vielfach verwendet wurde. Gegenwärtig ist die Benutzung arsenhaltiger Farben zum Bedrucken von Tapeten und Zeugstoffen, zum Färben von Papier und Wachsstöcken etc. gesetzlich verboten.

Reactionen der Arsenigen Säure: Silbernitrat giebt gelben Niederschlag, der in Ammoniak und in Salpetersäure löslich ist. Schwefelwasserstoff fällt aus saurer Lösung Arsentrisulfid

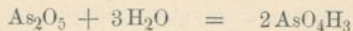
As_2S_3 ; dasselbe ist löslich in Schwefelammonium, kohlsauren und doppeltkohlsauren Alkalien und Ammoniumcarbonat, ferner in ätzenden Alkalien und in Aetzammoniak. In Salzsäure ist es fast unlöslich.

Durch Erwärmen mit Zinnchlorürlösung (s. bei Zinnchlorür) werden alle in saurer Flüssigkeit löslichen Arsenverbindungen zu metallischem Arsen reducirt, welches bei grösseren Mengen sich als braunes Pulver abscheidet, bei geringeren Mengen der zu prüfenden Flüssigkeit eine braune Färbung ertheilt. (Arsennachweis des Arzneibuches.)

Arsenpentoxyd, As_2O_5 , **Arsensäureanhydrid**, *Acidum arsenicum*. Wird erhalten durch Oxydation von Arsenitrioxyd mit Salpetersäure, Eindampfen der Lösung und schwaches Glühen. Weisse Massen, in Wasser leicht löslich. Beim starken Glühen zerfällt es in Arsenitrioxyd und Sauerstoff.



Arsensäure, AsO_4H_3 , bildet sich beim Auflösen ihres Anhydrids As_2O_5 in Wasser



und stellt ein krystallinisches Pulver dar, welches leicht zerfliesst. Pharmaceutisch von geringer Bedeutung, wird sie ihrer oxydirenden Eigenschaften wegen in der Technik vielfach angewendet, z. B. bei der Darstellung der Rosanilin-farbstoffe durch das sog. Arsensäureverfahren. Sie ist eine dreibasische Säure und bildet ebenfalls vorzugsweise neutrale Salze. Ihre Salze heissen Arseniate.

Silberarseniat, AsO_4Ag_3 , wird durch Einwirkung der arsensauren Salze auf Silbernitrat als rothbraunes Pulver erhalten. Es ist sowohl in Salpetersäure als in Ammoniak löslich.

Pyroarsensäure, $\text{As}_2\text{O}_7\text{H}_4$, entsteht in harten glänzenden Prismen durch Erhitzen der Arsensäure auf 140° — 150° C.

Metaarsensäure, AsO_3H , wird durch Erhitzen der Pyroarsensäure auf 206° C. in Form einer perlmutterartig glänzenden Masse erhalten.

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

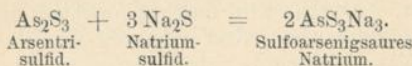
Verbindungen des Arsens mit Schwefel.

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

Arsendisulfid, As_2S_2 , **Zweifach-Schwefelarsen**, kommt natürlich als Realgar in Schlesien, Sachsen und an anderen Orten vor und ist unter

den Namen Sandarach, Rauschroth und rothes Arsenikglas bekannt. Künstlich wird es erhalten durch Zusammenschmelzen von metallischem Arsen mit Schwefel. Es bildet schön rubinrothe Krystalle von muscheligen Bruche. — Das natürlich vorkommende Product ist in Wasser vollkommen unlöslich und daher so zu sagen ungiftig, so dass die Chinesen sogar Trinkbecher daraus anfertigen; das künstlich dargestellte dagegen hat wegen seines Gehaltes an löslichen Arsenverbindungen stark giftige Eigenschaften. — Das Realgar wird noch gegenwärtig bisweilen als Malerfarbe benutzt, ferner findet es Anwendung zu Weissfeuer bei optischen Signalen (24 Th. Salpeter, 7 Th. Schwefel, 2 Th. Realgar). Die Hauptverwendung aber findet es in der Bleischrotfabrikation und, mit Aetzkalk gemengt, in der Gerberei zum Enthaaren der Felle. Auch wird es von den sog. Arsenikessern verzehrt.

Arsentrisulfid, As_2S_3 , Dreifach-Schwefelarsen, wird aus sauren Lösungen der arsenigen Säure oder deren Salzen durch Fällen mit Schwefelwasserstoff als citronengelbes Pulver erhalten. Auch durch Behandeln von sauren Lösungen der Arsensäure oder deren Salzen gewinnt man denselben Körper, aber mit Schwefel gemischt. Es wird nämlich die Arsensäure durch den Schwefelwasserstoff unter Schwefelabscheidung erst zu arseniger Säure reducirt und diese dann als As_2S_3 gefällt. — In der Natur kommt das Arsentrisulfid als Auripigment vor; künstlich kann es erhalten werden durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit Arsenioxyd (*Acid. arsenicosum*). Unter dem Namen Rauschgelb und Königsgelb wird es als Farbe in der Oelmalerei benutzt, ausserdem findet es mit Kalk gemengt Anwendung in der Weissgerberei zum Enthaaren der Felle. Das Enthaarungsmittel der Orientalen (*Rhusma Turcorum*) besteht aus einer Mischung von Auripigment und gelöschtem Kalk. — Das Arsentrisulfid ist in Säuren unlöslich, dagegen löslich in Ammoniak, Ammoniumcarbonat und Alkalisulfiden. Letzere lösen es zu Salzen der sulfoarsenigen Säure AsS_3H_3 .



Arsenpentasulfid, As_2S_5 , wird durch Ansäuern von Lösungen der sulfoarsensauren Salze als gelbes Pulver erhalten und stimmt in seinen chemischen Eigenschaften mit den beiden vorhergegangenen überein. Durch Fällen saurer Lösungen von Arsensäure mit Schwefelwasserstoff entsteht es nur unter ganz bestimmten Bedingungen.

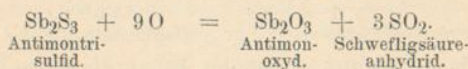
Die Sulfo Säuren des Arsens.

Unter anorganischen Sulfo Säuren versteht man schwefelhaltige Verbindungen mit dem Character der Säuren, welche sich von den Sauerstoffsäuren in der Weise ableiten lassen, dass man den Sauerstoff derselben durch Schwefel ersetzt. Nicht alle Elemente jedoch, welche Sauerstoffsäuren zu bilden vermögen, geben auch analoge Sulfo Säuren, vielmehr ist die Zahl derselben eine sehr beschränkte. Wir werden diese Eigenschaft neben dem Arsen noch bei dem Antimon und beim Kohlenstoff kennen lernen.

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

selbst ist allen seinen physikalischen Eigenschaften nach ein wahres Metall und seine Sauerstoffverbindungen haben einen schwankenden, mehr basischen als sauren Character.

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



Das erhaltene Antimonoxyd wird dann durch Erhitzen mit Kohle zu metallischem Antimon reducirt. Aus dem Weissspiessglanzerz, welches natürlich vorkommendes Sb_2O_3 ist, kann das Metall durch directe Reduction mit Kohle gewonnen werden.

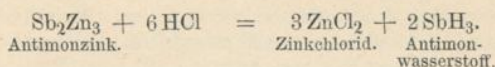
Das hüttenmännisch dargestellte Antimon ist nicht ganz rein, sondern in der Regel durch Arsen, Schwefel, Kupfer und Blei verunreinigt. Durch Schmelzen mit etwas Soda und Salpeter werden diese Verunreinigungen entfernt, indem sie sich zum Theil verflüchtigen, zum Theil in die Schlacke übergehen. Am Boden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

Das Antimon ist ein bläulich weisses, krystallinisches, schön glänzendes Metall. Sein spec. Gewicht ist = 6,7. Namentlich in der Kälte ist es sehr spröde und lässt sich dann leicht pulvern. Es schmilzt oberhalb $400^{\circ} C$. und destillirt in der Weissglühhitze. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit bläulicher Flamme zu Antimontrioxyd Sb_2O_3 . Es ist in Salzsäure unlöslich, dagegen wirken Chlor und Salpetersäure auf dasselbe ein. Wegen seiner grossen Härte und leichten Schmelzbarkeit ist es ein Bestandtheil sehr wichtiger Legirungen, z. B. des Letternmetalles und des Britanniametalles. (Die Härte des Bleies kann durch Zusatz von Antimon auf das Zwölfwache gesteigert werden.) — Die *Pilulae aeternae* des Mittelalters waren aus metallischem Antimon gedrechselt und wurden als Abführmittel gereicht. Hatten sie den Körper passirt, so wurden sie wieder gesammelt und nach dem Reinigen immer wieder von Neuem benutzt.

Das Antimon besitzt zwei scharf characterisirte Verbindungsstufen.* Seine Verbindungen sind entweder nach der allgemeinen Formel $Sb\overset{I}{X}_3$ oder $Sb\overset{I}{X}_5$ zusammengesetzt. Die ersteren, sich vom Antimontrioxyd Sb_2O_3 ableitenden Verbindungen, zeigen in ihrem chemischen Verhalten mehr basischen Character, die letzteren, vom Antimonpentoxyd Sb_2O_5 derivirenden, besitzen mehr säureartige Eigenschaften.

Verbindungen, die sich vom Antimontrioxyd Sb_2O_3
herleiten.

Antimonwasserstoff, SbH_3 , bildet sich unter analogen Bedingungen wie der Arsenwasserstoff, also durch Zersetzen einer Legirung von Antimon und Zink mittelst Säuren.



Es ist ein farbloses, eigenthümlich riechendes Gas, welches dem Arsenwasserstoff sehr ähnlich, aber in ganz reinem Zustande noch nicht erhalten worden ist. Entzündet, verbrennt es mit ziemlich weisser Flamme unter Bildung weisser Nebel von Antimontrioxyd Sb_2O_3 . Hält man in eine solche Flamme einen kalten Porzellangegenstand, so bildet sich auf demselben ein schwarzer Fleck von metallischem Antimon, der den Arsenflecken sehr ähnlich ist. In analoger Weise wie der Arsenwasserstoff zerfällt ferner auch der Antimonwasserstoff beim Durchleiten durch eine glühende Glasröhre in freien Wasserstoff und in metallisches Antimon, welches letztere sich an den kälteren Stellen der Glasröhre als dunkler Beschlag (Spiegel) absetzt. — Beim Einleiten von Antimonwasserstoff in verdünnte Silbernitratlösung bildet sich ein schwarzer Niederschlag, welcher aus Antimonsilber SbAg_3 besteht. In der von diesem Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit ist kein Antimon enthalten (Unterschied von Arsen).

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

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

Beide liefern, im Marsh'schen Apparate¹⁾ behandelt, einander sehr ähnliche Flecken oder Spiegel; letztere unterscheiden sich aber, bezw. werden erkannt durch nachstehende Reactionen:

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

¹⁾ Das Chlorcalciumrohr darf bei Antimonwasserstoff Kalihydratstücke nicht enthalten.

Das im Marsh'schen Apparate erzeugte Gasgemenge wird in verdünnte Silbernitratlösung geleitet. Arsenwasserstoff fällt einen schwarzen Niederschlag von metallischem Silber und geht als arsenige Säure in Lösung. Antimonwasserstoff fällt das Silbernitrat als schwarzes Antimonsilber SbAg_3 , bleibt also im Niederschlage. — Man filtrirt von einem event. entstandenen Niederschlage ab und wäscht diesen sehr gut aus. War Arsen vorhanden, so entsteht in dem durch Ammoniak genau neutralisirten Filtrat ein gelber Niederschlag von AsO_3Ag_3 . Zum Nachweis des Antimons wird der sorgfältig gewaschene Niederschlag von Antimonsilber SbAg_3 mit Weinsäurelösung gekocht und in das Filtrat Schwefelwasserstoff eingeleitet. Ein rother Niederschlag von Sb_2S_3 zeigt die Anwesenheit von Antimon an.

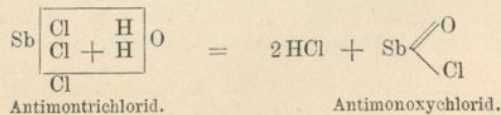
Unterschiede im Verhalten der (auf Porzellan oder im Glasrohr) erhaltenen Flecke oder Spiegel von

Arsen.	Braun, metallisch glänzend.	Leicht löslich in Chlorwasser oder Natrium- hypochlorit. (<i>Liq. Natrii hypochlorosi.</i>)	Mit Salpetersäure eingedampft, dann mit Silber- nitrat versetzt und mit NH_3 ge- nau neutralisirt: gelber oder rothbrauner N. von AsO_3Ag_3 oder AsO_4Ag_3 .	Im H_2S -Strom beim Erwärmen gelbes flüchtiges As_2S_3 , das von trockenem Salzsäuregas nicht verändert wird.
Antimon.	Schwarz, matt, sammet- artig.	Darin unlöslich.	Genau wie der Arsenflecken behandelt schwarzer Niederschlag von metall. Silber.	Im H_2S -Strom beim Erwärmen erst orange, dann schwarze, schmelzende Masse (Sb_2S_3); löst sich in trocknem Salz- säuregas und verflüchtigt sich damit.

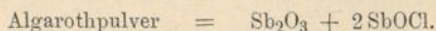
Antimontrichlorid, SbCl_3 , Antimonchlorür, *Butyrum Antimonii*, *Liquor Stibii chlorati*, wird am besten dargestellt durch Auflösen von Antimontrioxyd oder Antimontrisulfid in starker Salzsäure.



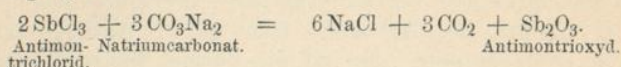
Die Lösung wird eingedampft und der Rückstand dann destillirt. Es bildet eine weiche, weisse Masse von fettartigem Habitus, mit stark ätzenden Eigenschaften. — In Salzsäure löst es sich unverändert auf. Durch Zusatz von viel Wasser jedoch fällt ein weisses Pulver, das *Algarothpulver*, aus, welches wesentlich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



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



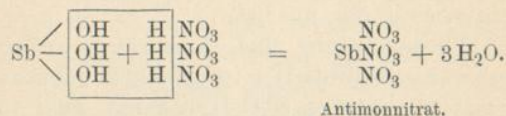
Antimontrioxyd, Sb_2O_3 , wird durch Oxydation von metallischem Antimon mit verdünnter Salpetersäure oder durch Fällen von Antimontrichlorid mit Natriumcarbonatlösung und Erhitzen des erhaltenen Niederschlags gewonnen.



Es ist ein weisses Pulver, welches vorzugsweise mit Säuren Salze giebt, also besonders basischen Character zeigt. Sehr leicht löslich ist es in Weinsäure.

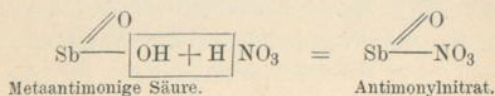
Die Salze leiten sich entweder von dem Orthohydrat SbO_3H_3 (Ortho-antimonige Säure) oder dem Metahydrat SbO_2H (Meta-antimonige Säure) ab.

Vom Orthohydrat z. B.

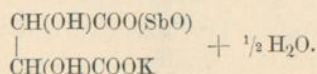


Diese Salze, in welchen das 3werthige Antimonatom 3 Wasserstoffatome der Säure ersetzt hat, werden Antimonsalze genannt.

In den sich vom Metahydrat $\text{SbO} \cdot \text{OH}$ ableitenden Verbindungen



vertritt der 1werthige Rest $-\text{Sb}=\text{O}$ (das Radical Antimonyl) nur 1 Wasserstoffatom der Säure. Diese Salze, welche den 1werthigen Rest $-\text{Sb}=\text{O}$ enthalten, werden Antimonylsalze genannt; der Brechweinstein z. B. ist weinsaures Antimonylkalium von der Formel



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

Vom Antimonpentoxyd Sb_2O_5 sich ableitende
Verbindungen.

Antimonpentachlorid, SbCl_5 , durch Einleiten von Chlor in Antimontrichlorid erhalten, ist eine rauchende, ölige Flüssigkeit. Mit viel Wasser versetzt, scheidet sie ein weisses Pulver ab, welches aus Pyroantimonsäure besteht.

Pyroantimonsäure, $\text{Sb}_2\text{O}_7\text{H}_4$, wird daher durch Fällen von Antimonpentachlorid mit Wasser erhalten. Ihr saures Kaliumsalz wird durch Schmelzen des Antimons oder aller Antimonverbindungen mit Salpeter dargestellt. Es hat die Formel $\text{Sb}_2\text{O}_7\text{H}_2\text{K}_2$ und ist ein wichtiges Reagens auf Natriumverbindungen, indem es sich nämlich mit diesen zu unlöslichem saurem pyroantimonsaurem Natrium $\text{Sb}_2\text{O}_7\text{H}_2\text{Na}_2$ umsetzt. Das Kaliumsalz war früher unter dem Namen *Kali stibicum* officinell. Beim schwachen Glühen giebt die Pyroantimonsäure Wasser ab und verwandelt sich in:

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

Die der Phosphorsäure und Arsensäure analog constituirte Orthoantimonsäure (SbO_4H_3) ist gänzlich unbekannt. Dagegen ist die Metaantimonsäure SbO_3H bekannt, aber für uns gleichfalls wenig wichtig.

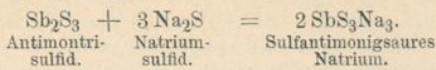
Verbindungen des Antimons mit Schwefel.

Den beiden Sauerstoffverbindungen des Antimons, Sb_2O_3 und Sb_2O_5 , entsprechen zwei Schwefelverbindungen: das Antimontrisulfid Sb_2S_3 und Antimonpentasulfid Sb_2S_5 . Beide sind in verdünnten Säuren unlöslich; durch Schwefelalkalien gehen sie unter Bildung von Sulfosalzen in Lösung und werden aus dieser Lösung durch Säuren wieder abgeschieden. Vergl. S. 115.

Antimontrisulfid, Sb_2S_3 , Dreifach-Schwefelantimon, ist in zwei Modificationen, als krystallisirtes und amorphes, bekannt.

Die krystallisirte Modification kommt unter dem Namen Grauspiessglanzerz in der Natur vor und ist als *Stibium sulfuratum nigrum* officinell. Die amorphe Modification ist ein rothes Pulver, welches durch Fällung aller nach dem Typus SbX_3 zusammengesetzten Antimonverbindungen aus schwach saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff erhalten wird. Sie ist der Hauptbestandtheil des *Kermes minerale*. In verdünnten Säuren ist sie unlöslich, in concentrirten dagegen, z. B. in concentrirter Salzsäure, löslich. In einfachen

Schwefelalkalien löst sich das Antimontrisulfid zu Salzen der sulfantimonigen Säure $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{H}_3$.



Beim Erhitzen schmilzt die rothe Modification und geht in die schwarze, krystallisirte über.

Stibium sulfuratum nigrum wird aus dem natürlich vorkommenden Grauspiessglanzerz durch Saigerung gewonnen. Dieser Process beruht auf der leichten Schmelzbarkeit des Schwefelantimons und wird in der Weise ausgeführt, dass man in geeigneten Oefen die Grauspiessglanzerze erhitzt. Das Schwefelantimon schmilzt, fliesst ab und wird gesammelt, während die erdigen Bestandtheile der Erze zurückbleiben. In den Handel gelangt das Schwefelantimon in bläulich schwarzen, stark glänzenden, strahlig krystallinischen Massen, welche beim Anstrich bläulich schwarz abfärben, oder als bläulich schwarzes, krystallinisches Pulver, welches gleichfalls bläulich schwarz abfärbt. Die gepulverten Präparate werden durch Mahlen und Schlämmen des ausgesaigerten Schwefelantimons erhalten. Sämmtliche im Handel vorkommenden Sorten sind durch Schwefelarsen mehr oder weniger verunreinigt; aus diesem Grunde dürfen dieselben zum innerlichen Gebrauch für Menschen niemals verwendet werden. Dagegen steht ihrer Benutzung für die Veterinärpraxis nichts im Wege. Zur Beseitigung des Arsensulfids wird das gepulverte und geschlämmte Antimonsulfid längere Zeit mit stark verdünnter Ammoniakflüssigkeit digerirt. In der Technik wird das Schwefelantimon zur Herstellung von Reibflächen für schwedische Zündhölzer (3 Th. amorpher Phosphor, 3 Th. Schwefelantimon, 1 Th. arabisches Gummi) und zu pyrotechnischen Zwecken angewendet. Beim Mischen mit chlorsaurem Kalium ist die grösste Vorsicht zu beobachten und Druck und Reibung sind sorgfältig zu vermeiden. Siehe S. 60 und 68.

Prüfung. 2 g gepulvertes Schwefelantimon sollen sich beim Kochen mit 20 ccm Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff mit Hinterlassung eines höchstens 0,01 g (= 0,5 %) betragenden Rückstandes auflösen. (Schwefelarsen, welches in Salzsäure nahezu unlöslich ist.)

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

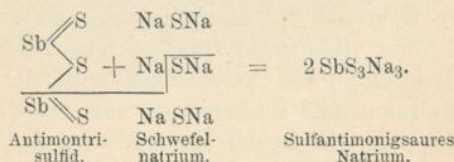
Zur Darstellung werden 70 Th. krystallisirte Soda mit 250 Th. heissem Wasser in einem eisernen Kessel gelöst und der kochenden Lösung unter Umrühren 26 Th. frisch gebrannter, und mit 80 Th. Wasser abgelöschter Kalk, ferner 36 Th. fein gepulvertes schwarzes Schwefelantimon und 7 Th. Schwefelblumen zugesetzt. Man kocht das Gemisch unter beständigem Umrühren und unter jeweiliger Ersetzung des verdampften Wassers so lange, bis das Schwefelantimon gelöst ist, was man an dem Verschwinden der grauen Färbung erkennt. Sobald dies der Fall ist, lässt man erkalten, filtrirt die Flüssigkeit ab, kocht

den Rückstand nochmals mit 150 Th. Wasser aus und concentrirt die vereinigten Filtrate durch Eindampfen bis zum Salzhäutchen. Die nach dem Erkalten erhaltenen Krystalle (des sog. Schlippe'schen Salzes) werden auf einem Trichter gesammelt, nach dem Abtropfen mit einer stark verdünnten Natronlauge gewaschen und zwischen Filtrirpapier getrocknet. — 24 Th. dieser Krystalle werden alsdann in 100 Th. destill. Wasser gelöst, die filtrirte Lösung wird mit 600 Th. destill. Wasser verdünnt und unter Umrühren in ein erkaltetes Gemisch von 9 Th. Schwefelsäure und 200 Th. destill. Wasser eingegossen. Den entstandenen Niederschlag wäscht man erst durch Decantiren und hierauf auf einem Filter oder Tuche so lange mit destill. Wasser, bis die abtropfende Flüssigkeit keine Schwefelsäure mehr enthält, presst ihn dann zwischen Filtrirpapier ab und trocknet ihn an einem dunklen Ort bei etwa 25° C. möglichst schnell und vollkommen, am besten auf porösen Tellern.

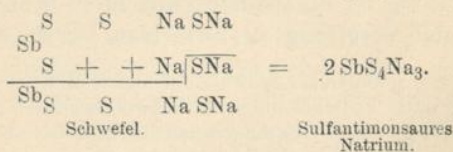
Beim Kochen von Aetzkalk (Calciumhydroxyd) mit Soda entstehen unlösliches Calciumcarbonat und Natriumhydroxyd.



Man könnte daher ebensogut direct Natronlauge anwenden, aus öconomischen Rücksichten aber wird ein Gemenge von Soda und Aetzkalk vorgezogen. — Wird nun die wässrige Natronlauge mit Schwefel erhitzt, so bildet sich neben anderen nebensächlichen Schwefelverbindungen vorzugsweise Schwefelnatrium Na_2S . Dieses würde das vorhandene Schwefelantimon zu sulfantimonigsaurem Natrium SbS_3Na_3 auflösen;



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



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

längeren Kochen mit Wasser unter dem Einflusse des Luftsauerstoffs in arsenige Säure über geht.

Reactionen auf Antimonverbindungen.

Schwefelwasserstoff fällt aus sauren Lösungen rothes Schwefelantimon, das in concentrirter Salzsäure und ebenso in Schwefelalkalien löslich ist. — Die löslichen Salze geben auf Zusatz von viel Wasser meist weisse Niederschläge, die in Weinsäure löslich sind. (Unterschied von Wismuthsalzen.) Ueber den Nachweis im Marsh'schen Apparat vergl. Antimonwasserstoff und Arsenwasserstoff.

Bor.

Boron. B = 11.

Das Bor kommt in der Natur entweder als freie Borsäure $B(OH)_3$ oder in Form von Boraten, d. h. borsaurigen Salzen vor. Solche natürlich vorkommende Salze sind z. B. Tinkal oder Borax $B_4O_7Na_2 + 10H_2O$, Borocalcit $B_4O_7Ca + 4H_2O$ und Boracit. Die wichtigsten Fundstätten der Borverbindungen sind: Toscana, die Liparischen Inseln, die asiatische Küste am Marmarameer, Böhmen und Stassfurt. Das elementare Bor ist in zwei allotropen Modificationen, nämlich im amorphen und im krystallisirten Zustande bekannt.

Das amorphe Bor wird durch Glühen von Bortrioxyd B_2O_3 mit metallischem Natrium bei Luftabschluss erhalten; es ist ein grünlich braunes Pulver, welches an der Luft erhitzt wieder zu Bortrioxyd B_2O_3 verbrennt. — Das krystallisirte Bor wird durch Glühen von Bortrioxyd mit metallischem Aluminium gewonnen. In reinem Zustande bildet es farblose, durchsichtige, quadratische Krystalle von grosser Härte und starker Lichtbrechung. Man pflegt dieselben daher als Bordiamanten zu bezeichnen. Beim Erhitzen an der Luft ist diese Modification im Gegensatz zu der amorphen beständig.

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

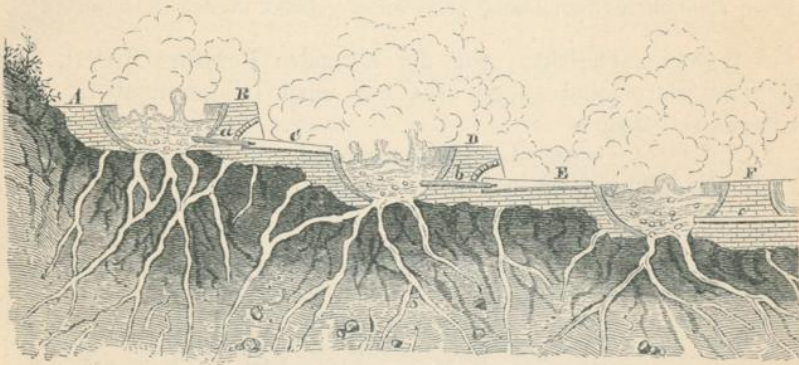
Verbindungen des Bor's.

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

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

Borsäure, $B(OH)_3$, Orthoborsäure, *Acidum boricum*. In einigen vulkanischen Gegenden, namentlich in den Marschen (Maremmen) Toscanas, entströmen dem Erdboden siedend heisse Wasserdämpfe, welche Borsäure mit sich führen. Die austretenden Dampfströme (Soffioni, Fumacchien, Fumarolen genannt) condensiren sich und bilden kleine teichartige Wasseransammlungen, welche Lagoni heissen. Das etwa 2% Borsäure enthaltende Wasser derselben wird in sehr langen, flachen Bleifannen mit Hülfe der den Soffioni entströmenden Wärme concentrirt, bis Borsäure auszukrystallisiren beginnt. Dieselbe wird gesammelt und durch Umkrystallisiren gereinigt. Die so gewonnene Borsäure dient meist zur Herstellung von Borax; die für den pharmaceutischen Gebrauch bestimmte wird erst aus diesem Salz gewonnen. Zu diesem Zwecke löst man

Fig. 20.



10 Th. Borax in 30 Th. kochendem Wasser und setzt 11 Th. reiner officineller Salpetersäure hinzu. Die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle werden abgepresst und durch nochmaliges Umkrystallisiren gereinigt. Ganz rein erhält man sie durch Umkrystallisiren aus Alkohol.

Die Borsäure bildet grosse, farblose, glänzende Schuppen, die sich beim Zerreiben zwischen den Fingern fettartig anfühlen. Sie ist in etwa 25 Th. Wasser gewöhnlicher Temperatur und in 3 Th. siedenden Wassers löslich. Ferner löst sie sich in 15 Th. Alkohol; auch in Glycerin ist sie nicht unbeträchtlich löslich. — Eine gesättigte Lösung der Borsäure in Glycerin von gallertartiger Consistenz wird mit dem Namen Boroglycerin bezeichnet.

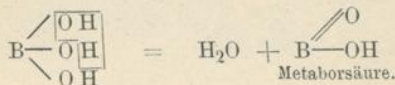
Beim Erhitzen schmilzt die Borsäure und erstarrt dann beim Erkalten zu einem farblosen Glasflusse. Mit Wasserdämpfen, sowie auch mit Alkoholdämpfen ist sie flüchtig. Ersterer Umstand macht es erklärlich, warum die Soffioni Oberitaliens eine Quelle zur Borsäuregewinnung sein können.

Sehr characteristisch für die Borsäure ist der Umstand, dass sie in salzsaurer Lösung den gelben Curcumafarbstoff in tiefes Braun verwandelt, dass ferner sowohl die alkoholische Lösung wie diejenige in Glycerin beim Entzünden mit grünesäumter Flamme verbrennen. Die letztere Lösung muss dabei natürlich durch Erhitzen auf ihre Entzündungstemperatur gebracht werden. Diese Erscheinungen sind dadurch zu erklären, dass sich flüchtige Aether der Borsäure bilden (Borsäure-Aethyläther, Borsäure-Glycerinäther), welche mit grüner Flamme verbrennen.

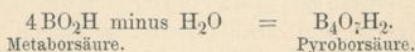
Prüfung. Die 2%ige wässrige Lösung darf weder durch Schwefelwasserstoff (Metalle wie Blei, Kupfer), noch durch Baryumnitrat (Schwefelsäure), noch durch Silbernitrat (Chlor), noch durch Ammoniumoxalat (Calcium), noch, nach dem Uebersättigen mit Ammoniakflüssigkeit, durch Natriumphosphat (Magnesium) verändert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

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

Auf $80^\circ C$. erwärmt, geht die Borsäure unter intramolekularer Wassererspaltung über in Metaborsäure BO_2H .



Von dieser Säure leiten sich einige gut bekannte Salze, Metaborate, ab, welche jedoch für uns keine Wichtigkeit haben. — Wird die Metaborsäure auf 160° erhitzt, so lagern sich 4 Moleküle unter nochmaligem Wasseraustritt zusammen und man erhält die Pyroborsäure oder Tetraborsäure $B_4O_7H_2$.



Von dieser Säure leiten sich die bekannten borsaurigen Salze ab, welche durch Neutralisiren der Borsäure mit Basen erhalten werden. Das wichtigste ist:

Natriumpyroborat, $B_4O_7Na_2 + 10H_2O$, *Borax*, *Natrium boracicum*. Kommt natürlich unter dem Namen Tinkal vor und wird entweder durch Reinigung dieses Naturproductes oder durch Sättigen der toscanischen Borsäure mit Natriumcarbonat gewonnen. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt der Borax mit 10 Mol. H_2O in grossen durchsichtigen, monoklinen Säulen, welche an der Luft etwas verwittern. Durch mehrfaches Umkrystallisiren kann er von den ihm anhaftenden Verunreinigungen befreit werden. Er ist in etwa 17 Th. Wasser gewöhnlicher Temperatur oder in 0,5 Th. siedenden Wassers

löslich. In Glycerin löst er sich reichlich, in Alkohol dagegen ist er unlöslich.

Die wässrige Lösung schmeckt laugenhaft und bläut rothes Lackmuspapier; selbst mit Salzsäure angesäuert bräunt sie Curcumpapier. Der Borax färbt die Weingeistflamme an und für sich nicht grün, die Färbung tritt aber sofort hervor, sobald man durch Zusatz von etwas Schwefelsäure die Borsäure in Freiheit setzt. Auf der Oese eines Platindrahtes in eine nicht leuchtende Flamme gebracht, bläht er sich stark auf und färbt die Flamme intensiv gelb (Natriumflamme), schliesslich schmilzt er zu einem farblosen Glase, welches von vielen Metalloxyden charakteristisch gefärbt wird, z. B. von CuO blau, Cr_2O_3 grün, CoO blau, MnO violett.

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

Die Borsäure und ihre Salze finden medicinische Anwendung ihrer conservirenden (fäulniswidrigen) Eigenschaften wegen. Beispielsweise ist der Borax ein Bestandtheil der Tinct. Rhei aquosa, um deren Haltbarkeit zu erhöhen. — In der Technik dient die Borsäure zur Herstellung von Strass (zu künstlichen Edelsteinen), zur Fabrikation von Emailen und Glasuren, als Flussmittel zur Gewinnung mancher Metalle. Borax wird von den Klempnern beim Löthen als Flussmittel benutzt; in der Papierfabrikation und in der Appretur dient er zum Auflösen von Casein.

Die Kohlenstoffgruppe.

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

Kohlenstoff.

Carboneum. C = 12.

Der Kohlenstoff ist ein sehr verbreitetes Element und kommt in der Natur in freiem Zustande als Diamant und Graphit vor.

Fischer, Chemie für Pharmazeuten. 3. Aufl.

9

Ferner ist er ein wesentlicher Bestandtheil aller dem Thier- und Pflanzenreich entstammenden, sogenannten organischen Substanzen und bildet den Hauptbestandtheil der durch langsame Verwesung aus abgestorbenen Pflanzenresten entstandenen fossilen Kohlen: Anthracit, Steinkohle, Braunkohle, Torf. In Verbindung mit Wasserstoff ist er in den mineralischen Oelen und Pecharten: Petroleum, Ozokerit, Asphalt enthalten. Er bildet ferner als Kohlensäureanhydrid einen zwar geringen, aber regelmässigen Bestandtheil der atmosphärischen Luft und kommt ausserdem in der Erdrinde in Form von kohlensauren Salzen, z. B. als Kreide, Marmor, Magnesit, Dolomit vor.

In freiem Zustande tritt der Kohlenstoff in verschiedenen Gestalten auf, welche sich auf folgende drei allotrope Modificationen zurückführen lassen: Diamant, Graphit, amorphe Kohle. In allen drei Modificationen ist er ein sehr beständiger Körper, der beispielsweise durch keinen gegenwärtig erreichten Hitzegrad verflüchtigt werden konnte. Bei der Verbrennung geben alle drei Modificationen als Endproduct Kohlensäureanhydrid.

a) Diamant wird im Ural, in Ostindien, Australien, Süd-Afrika und Brasilien gefunden. Er ist in farblosem Zustande reiner, krystallisirter Kohlenstoff, die gefärbten Exemplare enthalten wahrscheinlich geringe Mengen von Metalloxyden. Er krystallisirt im regulären System in den Formen des Rhombendodekaeders und ist meist durchsichtig, wasserhell und farblos, doch giebt es auch gelbe, grüne, blaue, rothe und schwarze Diamanten. Sein spec. Gewicht ist = 3,5. Die Electricität leitet er nicht. Neben dem krystallisirten Bor ist er der härteste unter den bekannten Körpern und fast unerschmelzbar. Im Sauerstoffstrom erhitzt verbrennt er, aber schwierig, zu Kohlensäureanhydrid CO_2 .

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

b) Graphit, *Plumbago*, bildet weiche, grauschwarze, krystallinische Massen, welche stark abfärben. Er kommt in Böhmen, Bayern, Sibirien, Cumberland und anderwärts vor. Sein spec. Gewicht ist = 2,4. Er leitet die Electricität sehr gut und wird deshalb in der Galvanoplastik angewendet, um Matrizen leitend zu machen. Er ist noch feuerbeständiger als der Diamant, verbrennt selbst in reinem Sauerstoff ausserordentlich schwierig und gilt gegenwärtig als unerschmelzbar. Aus diesen Gründen verwendet man ihn zur Darstellung von Tiegeln, welche hohe Temperaturen auszuhalten haben (Graphittiegel, Passauer Tiegel); mit Thon gemischt dient er zur Fabrikation von Bleistiften. Erwähnt sei noch seine Anwendung als Ofenschwärze und zum Ueberziehen von gewissen (Blancard's Eisen-) Pillen. Künstlich entsteht er beim Schmelzen von Gusseisen mit Kohle und ertheilt ersterem das bekannte, graue, glänzende Aussehen.

c) Amorphe Kohle hinterbleibt in mehr oder weniger reinem Zustande

bei der Erhitzung vieler organischer Substanzen (Holz, Zucker, Stärke u. a.) bei Luftabschluss. Sie enthält in der Regel noch Wasserstoff, Schwefel und Stickstoff und ausser diesen mineralische Substanzen. Die letzteren bleiben beim Verbrennen der Kohle als Asche zurück. Das spec. Gewicht ist im Durchschnitt = 1,6. Im Allgemeinen ist die amorphe Kohle, namentlich in porösem Zustande, ein schlechter Leiter der Elektrizität; dichte, compacte Kohlsorten, z. B. die sog. Retortenkohle, leiten die Elektrizität dagegen vorzüglich und finden daher Anwendung im Bunsen'schen Element und bei Erzeugung des elektrischen Bogenlichtes. Je nach der Darstellungsmethode und der Art des gewählten Ausgangsmateriales unterscheidet man verschiedene Arten von amorpher Kohle, von denen als für uns wichtig Russ, Koks, Holzkohle und Thierkohle besprochen werden sollen.

Russ ist der reinste amorphe Kohlenstoff. Er bildet ein zartes schwarzes Pulver, welches weitverbreitete Anwendung findet. Die feinsten Sorten werden durch Verbrennen von Campher oder Sesamöl gewonnen und dienen namentlich zur Darstellung von chinesischer Tusche. — Die geringeren erhält man durch Verbrennen billigerer kohlenstoffhaltiger Materialien, z. B. den gemeinen Kienruss durch Verbrennen von Kienholz. Grosse Mengen werden auch aus Naphthalin und aus Theer in den Russbrennereien fabricirt. Die schlechten Sorten werden durch nochmaliges Brennen (Feinbrennen) von anhaftenden Verunreinigungen (Kohlenwasserstoffen) befreit und dadurch verbessert. Anwendung in bedeutenden Mengen zu Buchdruckerschwärze, Lacken, Stiefelwische und als Anstrichfarbe.

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

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

Thierkohle wird dargestellt durch Erhitzen von Blut oder von entfetteten Knochen bei Luftabschluss. Sie enthält fein vertheilten Kohlenstoff und, wenn sie aus Knochen gewonnen wurde, ausserdem noch grosse Mengen (bis 80%) phosphorsauren Kalkes. Der zum pharmaceutischen Gebrauch bestimmten Thierkohle entzieht man den phosphorsauren Kalk mit Salzsäure, wäscht sie sehr gut aus und glüht sie vor dem Gebrauche nochmals bei Luftabschluss. Die Thierkohle ist durch hervorragende entfärbende Eigenschaften

ausgezeichnet und hat den Vorzug, weder Geruch noch Geschmack des zu entfärbenden Körpers zu schädigen, bezw. zu entfernen. Sie wird in sehr grossen Mengen zur Entfärbung der Zuckersäfte bei der Fabrikation des Zuckers aus Runkelrüben benutzt. Geringere Sorten werden als *Spodium nigrum*, *Ebur ustum* zur Bereitung der Schuhwiche ebenfalls in grossen Quantitäten verbraucht.

Im Anschluss an die eben erwähnten amorphen Kohlearten sollen hier noch Besprechung finden die sogenannten fossilen Kohlen, deren Haupt- und wichtigster Bestandtheil gleichfalls amorpher Kohlenstoff ist. Ihrem Alter nach rangiren sie, mit dem jüngsten Gliede angefangen, in folgender Reihenfolge: Torf, Braunkohle, Steinkohle, Anthracit.

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

Man benutzt den Torf als Brennmaterial oder unterwirft ihn der Destillation zur Gewinnung von Kohlenwasserstoffen, z. B. Paraffin; ferner ist er an Stelle von Stroh zu „Streu“ empfohlen worden (Torfstreu).

Braunkohlen sind wie der Torf durch natürliche Veränderung von Vegetabilien entstanden, gehören aber einer weit früheren Periode an als dieser. Sie werden in verschiedenem Zustande in Deutschland ziemlich verbreitet gefunden. Gewöhnlich ist die Structur der Pflanzenfaser noch deutlich erkennbar, bisweilen aber ist eine solche Differenzirung nicht mehr nachzuweisen. Eine geschätzte Braunkohlenart ist der „Jaget“, „Gagat“ oder „Jet“, aus welchem die bekanntesten und beliebtesten Jet-Schmuckgegenstände fabricirt werden.

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

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

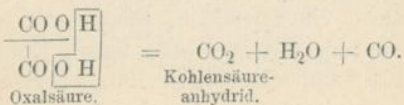
Anthracit ist die älteste fossile Kohlenart und beinahe reiner Kohlenstoff (bis zu 98%). Er bildet glänzende, schwarze Massen von glänzendem, muscheligen Bruche. In Deutschland wird er an einigen Stellen in Schlesien gefunden.

Nach dem bisher befolgten Gange dieses Leitfadens sollten jetzt eigentlich die Verbindungen des Kohlenstoffs abgehandelt werden. Indessen ihre Anzahl ist eine ausserordentlich grosse und ihr Studium ein nach mancher Richtung hin schwierigeres als dasjenige der Verbindungen der anderen Elemente. — Es ist daher Brauch geworden, die Verbindungen des Kohlenstoffs erst nach dem Studium der übrigen Elemente als besonderes Capitel unter dem Namen „organische

Chemie“ zu besprechen. — Früher allerdings, als man überhaupt eine Scheidung der Chemie in anorganische und organische machen zu müssen glaubte, waren zu diesem Vorgehen andere Gründe massgebend, welche in der Einleitung zu dem Capitel der organischen Chemie Erwähnung finden sollen. Aber auch gegenwärtig noch wird diese Eintheilung, obgleich theoretische Gründe dazu nicht mehr vorhanden sind, und zwar aus practischen Gründen beibehalten, weil es sich erfahrungsgemäss empfiehlt, zuvor das relativ einfachere Studium der übrigen Elemente vorangehen zu lassen und erst dann, mit diesen Vorkenntnissen ausgerüstet, an dasjenige der immerhin etwas complicirten Kohlenstoffverbindungen heranzutreten.

Einige einfach constituirte Verbindungen des Kohlenstoffs müssen wir jedoch schon jetzt in den Kreis unserer Betrachtungen ziehen, weil ohne ihre Kenntniss das Verständniss mancher Verbindungen der im Folgenden zu behandelnden Elemente ein mangelhaftes sein würde. Es sind: das Kohlenoxyd CO , das Kohlendioxyd CO_2 , die Kohlensäure CO_3H_2 , der Schwefelkohlenstoff CS_2 und die Cyanwasserstoffsäure HCN .

Kohlenoxyd, CO . Bildet sich durch unvollständige Verbrennung von Kohle bei ungenügendem Luftzutritt. Es entsteht daher immer in mit Steinkohlen geheizten Oefen, wenn bei dem Verbrennungsprocess durch vorzeitiges Schliessen der Ofenklappe der Luftzutritt gehemmt wird. Rein kann es erhalten werden durch Erhitzen von Oxalsäure mit concentrirter Schwefelsäure. Die Oxalsäure zerfällt dabei in Kohlenoxyd, Kohlensäureanhydrid und Wasser.



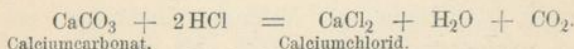
Zur Entfernung des Kohlensäureanhydrids leitet man das Gasgemisch vor dem Auffangen durch eine Lösung von Aetznatron oder Aetzkali. — Das Kohlenoxyd ist ein farbloses, geruchloses Gas, welches, an der Luft entzündet, mit bläulicher Flamme zu Kohlensäureanhydrid CO_2 verbrennt. In chemischer Hinsicht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

Das Kohlenoxyd ist der andere jener beiden Körper (Stickoxyd hatten wir als ersten kennen gelernt), dessen chemische Zusammensetzung wir auf Grund der von uns angenommenen Werthigkeit der Elementaratome nicht erklären können. In der Verbindung $=\text{C}=\text{O}$ hat der Kohlenstoff zwei nicht gesättigte Affinitäten. —

Wir rechnen daher das Kohlenoxyd zu den ungesättigten Verbindungen; vergl. S. 18 u. 93.

Kohlendioxyd, CO_2 , Kohlensäureanhydrid, ist in der Luft zu durchschnittlich 0,04% enthalten. Ferner findet es sich in vielen Mineralquellen (Säuerlingen) und in geringeren Mengen in allen Quellwässern aufgelöst; an manchen Orten entströmt es direct der Erde, z. B. in der Eifel und in der Hundsgrotte bei Neapel. Natürliche Ausströmungen des Kohlensäuregases heissen „Mofetten“. In Form von kohlensauren Salzen ist es in der Erdrinde weit verbreitet und bildet als Calciumcarbonat (Marmor, Kreide) und als Magnesiumcarbonat (Magnesit) ganze Gebirgszüge. Es entsteht bei jeder vollständigen Verbrennung von Kohlenstoff und kohlenstoffhaltigen Verbindungen und ist ein Product des thierischen und pflanzlichen Stoffwechsels (wird ausgeathmet). S. S. 87.

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



Das Kohlendioxyd ist ein farbloses Gas von säuerlichem Geruch und Geschmack; sein spec. Gewicht, auf Luft bezogen, ist = 1,524. Durch starken Druck und Temperaturerniedrigung wird das Gas verflüssigt zu „flüssiger Kohlensäure“. Dieselbe erzeugt beim Verdampfen so grosse Temperaturerniedrigung, dass sie schliesslich zu fester Kohlensäure, einer weissen, schneeartigen Masse, erstarrt.

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

In Wasser ist das Kohlensäuregas ziemlich löslich; es ist in allen Quellwässern in gelöster Form enthalten und ertheilt diesen den erfrischenden und belebenden Geschmack. An Kohlensäure besonders reiche Quellen heissen Säuerlinge. — Durch Temperaturerniedrigung und unter Druck wird die Löslichkeit des Kohlensäuregases in Wasser gesteigert. Unter gewöhnlichem Drucke löst beispielsweise Wasser von 14° C. sein gleiches Volumen von Kohlensäuregas und bei 0° C. löst es 1,79 Vol. — 1 Vol. Wasser von 14° C. löst bei 2 Atmosphären Druck 2 Vol., bei 3 Atmosphären Druck 3 Vol. Kohlensäuregas u. s. w. — Bei Aufhebung oder Verminderung des Druckes entweicht der unter höherem Drucke absor-

birte Antheil des Gases unter Aufbrausen, worauf das Moussiren unserer kohlensäurehaltigen Getränke, des Champagners, des Bieres, der Limonaden und des Selters- und Sodawassers, zurückzuführen ist. Durch Erhitzen kann sämmtliche in einer Flüssigkeit gelöste freie Kohlensäure ausgetrieben werden.

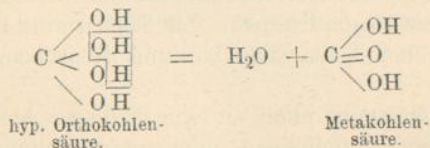
Das Kohlensäureanhydrid erhält im Sprachgebrauch sehr häufig den Namen Kohlensäure. Thatsächlich ist diese Bezeichnung unrichtig. Es ist ein Oxyd des Kohlenstoffs und schon deswegen keine Säure, weil es überhaupt keinen Wasserstoff besitzt. In trockenem Zustande zeigt es auch weder saure noch basische Reaction, wirkt z. B. auf Lackmus nicht ein. Erst von Kohlensäure in wässriger Lösung wird blaues Lackmuspapier geröthet (beim Trocknen tritt wieder die blaue Färbung ein); dies Verhalten ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die wässrige Lösung das Kohlensäurehydrat CO_3H_2 enthält.

Das Kohlensäureanhydrid unterhält weder die Verbrennung noch die Athmung; ein entzündeter Körper verlöscht in dieser Gasart, Menschen und Thiere ersticken. Es hat dies seinen Grund nicht in specifisch giftigen Eigenschaften des Kohlensäureanhydrids selbst, sondern darin, dass der zum Verbrennen, zum Lebensprocess nothwendige Sauerstoff fehlt.

Reaction. Das Kohlensäureanhydrid wird daran erkannt, dass es, in klares Kalk- oder Barytwasser eingeleitet, einen weissen Niederschlag von Calciumcarbonat bezw. Baryumcarbonat erzeugt.

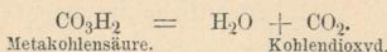
Kohlensäurehydrat, CO_3H_2 , *Acid. carbonicum*. Wenn, wie in der Einleitung gesagt wurde, Säuren durch Sättigung der Metalloide mit der Hydroxylgruppe — OH entstehen, so müsste die normale Säure des Kohlenstoffs die Formel $\text{C}(\text{OH})_4$ oder CO_4H_4 besitzen. Diese Säure, die Orthokohlensäure, ist in freiem Zustande noch nicht dargestellt, indessen sind in der organischen Chemie Verbindungen bekannt, welche sich unzweifelhaft von diesem Körper ableiten. Derivate dieser Säure aus der unorganischen Chemie sind nicht bekannt.

Die gewöhnlichen kohlensauren Verbindungen leiten sich her von der Metakohlensäure CO_3H_2 , welche man sich aus der Orthokohlensäure CO_4H_4 durch intramolekulare Abspaltung von Wasser entstanden denken kann.

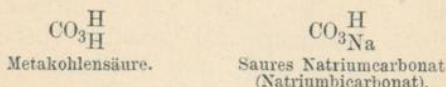


Auch die Metakohlensäure ist in freiem Zustande noch nicht dargestellt worden. Es wird aber gegenwärtig angenommen, dass

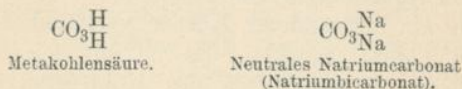
sie in der wässerigen Lösung des Kohlensäureanhydrids enthalten sei. Bei allen Versuchen, die freie Säure zu gewinnen, spaltet sie sich in das Anhydrid und Wasser.



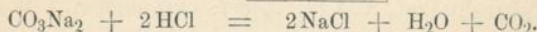
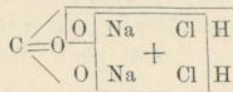
Die Kohlensäure bildet eine grosse Anzahl von Salzen, welche Carbonate genannt werden, und zwar ist sie eine zweibasische Säure; beide Wasserstoffatome sind durch Metall vertretbar. — Wie alle mehrbasischen Säuren giebt sie durch nur theilweise Ersetzung des Wasserstoffs mit Metalle saure Salze. Dieselben heissen saure kohlensaure oder doppeltkohlensaure Salze, auch Bicarbonate.



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



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



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

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

Kohlenstoffdisulfid, CS₂, Schwefelkohlenstoff, Carboneum sulfuratum. Dieser Körper entsteht, analog dem Kohlendioxyd CO₂, durch directe Vereinigung von Kohlenstoff und Schwefel. Man gewinnt ihn, indem man Schwefeldämpfe über glühende Kohlen leitet. Der so erhaltene rohe Schwefelkohlenstoff enthält neben Schwefel noch Wasser, Schwefelwasserstoff und Kohlenwasserstoffe, und besitzt einen sehr widerwärtigen Geruch. Zur Entfernung dieser Verunreinigungen wird er über Kalk, Chlorkalk und Bleisalzen mittels Wasserdampf destillirt.

In reinem Zustande bildet er eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von eigenthümlichem, nicht unangenehmem Geruch. Spec. Gewicht 1,272, Siedepunkt 46°. Entzündet verbrennt der Schwefelkohlenstoff mit blauer Flamme zu Kohlensäureanhydrid und Schweflig-

säureanhydrid $CS_2 + 2O_2 = CO_2 + SO_2$. Schwefelkohlenstoffdämpfe sind sehr leicht entzündlich, und Gemische von Luft und Schwefelkohlenstoffdämpfen explodiren mit furchtbarer Gewalt. Aus diesem Grunde gehört der Schwefelkohlenstoff zu denjenigen Körpern, bei deren Handhabung die dringendste Vorsicht geboten ist.

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

Cyanwasserstoffsäure, CNH, Blausäure, *Acidum cyanatum*, *Acidum hydrocyanicum*. Ihren Namen hat diese Säure daher erhalten, weil man sie auffasste als eine Verbindung von Wasserstoff mit der Cyangruppe (Radical) $-C\equiv N$. Die Formel für die Cyanwasserstoffsäure ist daher $H-C\equiv N$. Bisweilen aber wird sie, weil man für das Radical $-C\equiv N$ auch das Symbol Cy setzt, auch HCy geschrieben.

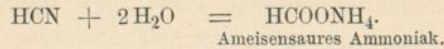
Die Blausäure kommt in den bitteren Mandeln in Form eines Glucosides¹⁾, des Amygdalins, vor. Dieses zerfällt unter dem Einflusse von verdünnten Säuren oder Fermenten (ein solches ist die in den bitteren Mandeln gleichfalls enthaltene eiweissartige Substanz, „das Emulsin“) in Zucker, Bittermandelöl (Benzaldehyd) und Blausäure. Es ist dies der Vorgang, der sich bei Darstellung der *Aq. Amygdalar. amar.* abspielt. Das in den Mandeln enthaltene Amygdalin wird beim Einmischen des Mandelpulvers mit Wasser von dem gleichfalls anwesenden fermentartigen Emulsin, wie oben angegeben, zerlegt. Bei der Destillation gehen Blausäure und das Bittermandelöl als flüchtige Substanzen mit den Wasserdämpfen über, während der Rückstand im Wesentlichen aus ausgelaugter Cellulose besteht, welche unter dem Namen „Mandelkleie“, Furfur Amygdalarum, Verwendung findet.

Die *Aq. Amygdal. am.* ist also im Wesentlichen eine Mischung von Bittermandelöl und Blausäure und soll von letzterer 0,1% enthalten.

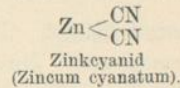
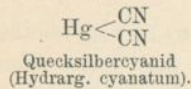
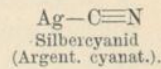
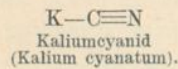
In reinem Zustande wird die Blausäure erhalten durch Destillation von gelbem Blutlaugensalz (Ferrocyankalium, Kalium ferrocyanatum) mit verdünnter Schwefelsäure. Sie ist eine farblose

¹⁾ Glucoside sind organische Verbindungen, welche unter dem Einflusse eines Fermentes in Zucker und gewisse andere Substanzen zerfallen.

Flüssigkeit mit dem charakteristischen Geruche nach bitteren Mandeln, welche sich leicht zersetzt und furchtbar giftige Eigenschaften besitzt. (Gegenmittel: frische Luft, Uebergiessen des Kopfes mit kaltem Wasser, und innerlich Chlorwasser, im Nothfalle Chlorkalk.) Wässerige Lösungen zersetzen sich leicht unter Bildung von ameisen-saurem Ammoniak.



Die Cyanwasserstoffsäure besitzt nur ein einziges Wasserstoffatom und ist daher eine einbasische Säure. Ihre Salze heissen Cyanide (abweichend von der pharmaceutischen Nomenclatur). Sie entstehen durch Ersetzung des Wasserstoffes der Säure mit Metall.



Reactionen. Die Blausäure giebt mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag von Silbercyanid AgCN , der in Salpetersäure unlöslich, in Ammoniak dagegen löslich ist. Beim Erhitzen des Cyansilbers bleibt metallisches Silber zurück. (Unterschied von dem sehr ähnlichen Chlorsilber AgCl , welches unzersetzt schmilzt.) — Versetzt man eine blausäurehaltige Flüssigkeit mit einigen Tropfen Eisenoxydulsalzlösung (Ferr. sulfuric.) und ein wenig Eisenoxydsalzlösung (Liq. ferri sesquichlorati), hierauf mit einem Ueberschuss von Aetzkalilauge, so entsteht nach dem Ansäuern der Flüssigkeit mit Salzsäure ein blauer Niederschlag von Berliner Blau. — Dampft man eine neutrale (event. mit Ammoniak neutralisirte) blausäurehaltige Flüssigkeit mit einigen Tropfen gelben Schwefelammoniums auf dem Wasserbade zur Trockne, so giebt die filtrirte wässerige Lösung des Rückstandes mit einem Tropfen Eisenchlorid (Liq. ferri sesquichlorati) eine intensiv rothe Färbung, welche auf der Bildung von Schwefeleyanammonium (Rhodanammonium) beruht.

Silicium.

Silicium. Si = 28.

Das Silicium (der Kieselstoff) ist in der Natur ausserordentlich weit verbreitet; zwar nicht in freiem Zustande, aber in Form von Kieselsäure oder kieselsauren Salzen ist es fast in jedem Ackerboden enthalten und bildet einen wesentlichen oder zufälligen Bestandtheil fast aller Mineralien. Von den wichtigsten Verbindungen, in denen es vorkommt, seien folgende angeführt: Quarz, Bergkrystall

(Amethyst und Rauchtöpas sind gefärbte Bergkrystalle), Feuerstein, Achat SiO_2 , ferner in Verbindung mit Thonerde im Thon, Lehm, in der Porzellanerde, im Feldspath, Granit und in vielen anderen Mineralien.

Das freie Silicium wird erhalten durch Erhitzen von Siliciumfluorid SiF_4 mit met. Natrium: $\text{SiF}_4 + 4\text{Na} = 4\text{NaF} + \text{Si}$. Es existirt in zwei allotropen Modificationen, als amorphes und krystallisiertes Silicium. Die amorphe Modification verbrennt beim Erhitzen an der Luft zu Siliciumdioxid, die krystallisirte wird bei der gleichen Operation nicht verändert. Von den Verbindungen des Siliciums sollen als für uns wichtig nur einige sauerstoffhaltige erwähnt werden:

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

Das künstlich dargestellte Siliciumdioxid ist ein weisses Pulver, welches in Wasser und in Säuren unlöslich ist. Nur Fluorwasserstoffsäure (Flusssäure HF) löst es auf. Hierauf beruht die Anwendung der Flusssäure zum Aetzen von Glas. Von ätzenden Alkalien wird es beim Kochen unter Bildung kieselaurer Salze gelöst; die krystallisirten Modificationen werden bei gleicher Behandlung nicht angegriffen. — Dagegen werden alle kieselartigen Verbindungen durch Schmelzen mit kohlen-sauren oder ätzenden Alkalien in lösliche Salze der Kieselsäuren verwandelt („aufgeschlossen“). Aus Kieselsäureanhydrid besteht auch die sogenannte Infusorien-erde, welche durch die Kieselpanzer abgestorbener Diatomeen gebildet wird.

Orthokieselsäure, Si_4H_4 , ist wie die Orthokohlensäure nicht bekannt, wohl aber kennt man einige Salze von ihr. Die Metakieselsäure Si_3H_2 wird als gallertartige Masse durch Versetzen eines kiesel-sauren Salzes mit einer stärkeren Säure (HCl , H_2SO_4) erhalten. Frisch gefällt ist sie in Wasser löslich, verwandelt sich aber nach einiger Zeit oder beim Erhitzen der wässrigen Lösung unter Wasserabspaltung in eine weniger lösliche Modification. Die Metakieselsäure ist eine zweibasische Säure; sie bildet aber vorzugsweise neutrale Salze. Dieselben werden schlechthin als Silikate bezeichnet.

Von wichtigen Salzen der Metakieselsäure seien erwähnt das Kalium-, Natrium- und Bleisilikat. Erstere beiden werden erhalten durch Schmelzen von Kieselsäureanhydrid mit kohlen-saurem Kalium bzw. Natrium; ihre Lösungen sind unter dem Namen Kalium-wasserglas SiO_3K_2 und Natronwasserglas SiO_3Na_2 auch in der Pharmacie bekannt. Das Bleisilikat SiO_3Pb wird durch Schmelzen von Bleioxyd mit Kieselsäureanhydrid erhalten und ist ein wesent-

licher Bestandtheil des zu optischen Zwecken benutzten Flintglases. Durch Glühen der Metakieselsäure wird das Kieselsäureanhydrid SiO_2 erhalten. $\text{SiO}_3\text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2$.

Die in der Natur vorkommenden Silikate leiten sich nur in geringer Anzahl von der Ortho- und Metakieselsäure her; die meisten deriviren von den complicirter zusammengesetzten Polykieselsäuren, welche durch Austritt von einem oder mehreren Molekülen Wasser aus mehreren Molekülen Kieselsäure entstanden gedacht werden können. Im Vorübergehen seien einige derselben angeführt: $\text{Si}_2\text{O}_5\text{H}_2$ (aus $\text{SiO}_3\text{H}_2 + \text{SiO}_2$ entstanden), $\text{Si}_2\text{O}_7\text{H}_6$ (aus $2\text{SiO}_4\text{H}_4 - \text{H}_2\text{O}$ entstanden), $\text{Si}_3\text{O}_8\text{H}_4$ u. s. w.

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

II. Die Metalle.

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

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

Diejenigen Metalle, deren spec. Gewicht weniger als 5 beträgt,