

Anorganischer Theil.

I.

Die Metalloide.

Eintheilung der Metalloide.

Einwerthige:	{ Wasserstoff. Chlor, Brom, Jod, Fluor.
Zweiwerthige:	{ Sauerstoff. Schwefel, Selen, Tellur (auch vier- und sechswerthig).
Dreiwertige:	{ Bor. Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon (auch fünfwerthig).
Vierwerthige:	{ Kohlenstoff, Silicium.

Wasserstoff.

Hydrogenium*). H = 1.

Einwerthig.

Der Wasserstoff wurde im 16. Jahrhundert zuerst von Paracelsus beobachtet, als derselbe verdünnte Säuren auf Metalle einwirken liess. Erst im 18. Jahrhundert erkannte Cavendish (1766) den Wasserstoff als eigenthümliche Gasart, und Lavoisier lehrte später, dass dieselbe beim Verbrennen Wasser liefert.

Vorkommen. Der Wasserstoff findet sich auf der Erde im freien Zustande sehr selten, so in einigen vulkanischen Gasen, als Zersetzungsstoff organischer Verbindungen (in den Darmgasen der Menschen und mancher Thiere), in dem Steinsalz von Wieliczka, in grossen Mengen aber auf der Sonne und anderen Fixsternen. Chemisch gebunden bildet der Wasserstoff einen Bestandtheil des Wassers und der meisten organischen Körper.

Darstellung. Man kann den Wasserstoff aus dem Wasser frei machen:

*) Abgeleitet von ἕδωρ (hydor) Wasser und γεννάω (gennaō), ich erzeuge.

1. durch den galvanischen Strom (durch Elektrolyse), wobei am negativen Pol dem Raum nach doppelt so viel Wasserstoffgas auftritt, wie am positiven Pol Sauerstoffgas (Fig. 8);

2. durch Einwirkung gewisser Metalle, wie Kalium oder Natrium auf Wasser. Man wirft ein linsengrosses Stückchen Kalium auf Wasser; mit grosser Lebhaftigkeit wird Wasserstoff entwickelt, welcher sich durch die bedeutende Reaktionswärme entzündet und wiederum zu Wasser verbrennt. Bei der Einwirkung von Natriummetall auf Wasser bewegt sich die schmelzende Natriumkugel auf demselben lebhaft hin und her, doch das entwickelte Wasserstoffgas kommt meist nicht zur Entzündung.

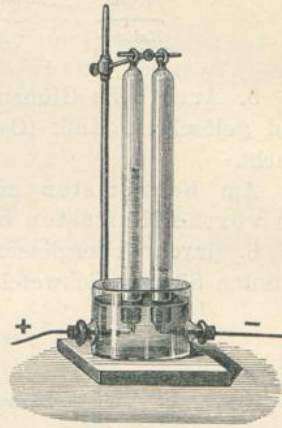
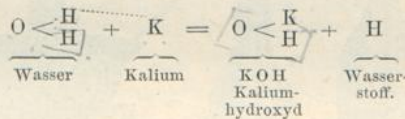


Fig. 8. Vorrichtung zur elektrolytischen Zerlegung des Wassers.



Andere Metalle vermögen erst bei Glühhitze das Wasser zu zerlegen, so z. B. Eisen und Zink. Zu dem Zwecke treibt man

3. Wasserdämpfe durch ein mit Eisendrehspähnen gefülltes und zur Rothgluth erhitztes Rohr (Flintenlauf). Hierbei verbindet sich der Sauerstoff des Wassers mit dem Eisen zu Eisenoxyduloxyd, während der Wasserstoff als Gas austritt und über Wasser aufgefangen werden kann (Fig. 9).

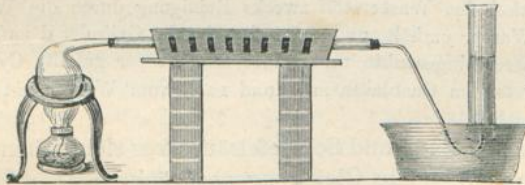
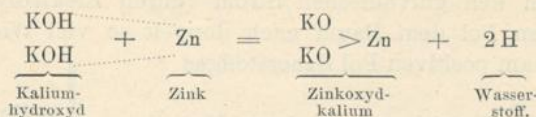


Fig. 9. Vorrichtung zum Leiten von Wasserdämpfen über glühende Eisendrehspähne.

4. Erwärmt man fein vertheiltes Zink (Zinkstaub) mit einer Lösung von Kaliumhydroxyd (Kalilauge), so findet gleichfalls Wasserstoffentwicklung statt:



5. Auch beim Glühen eines innigen Gemisches von Zinkstaub und gelöschtem Kalk (Calciumhydroxyd) wird Wasserstoff frei gemacht.

Am bequemsten und für die Darstellung kleiner Mengen am vortheilhaftesten erhält man den Wasserstoff

6. durch Uebergiessen von Metallen (Zink oder Eisen) mit verdünnten Säuren (Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure).

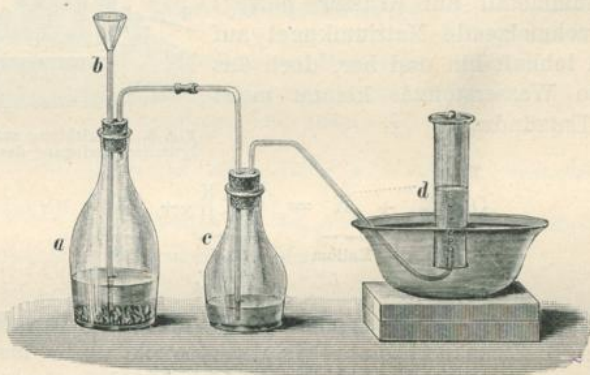
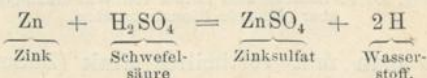


Fig. 10. Entwicklung von Wasserstoff aus Zink und verdünnten Säuren.

Man bringt Zink in kleinen Stücken (granulirt) in die Entwicklungsflasche a (Fig. 10), giesst durch das Trichterrohr b zunächst Wasser und lässt hierauf den vierten Theil vom Wasser an conc. Schwefelsäure nachfließen. Man leitet den sich entwickelnden Wasserstoff zwecks Reinigung durch die Waschflasche c, welche etwas Wasser enthält, und fängt das Gas im Cylinder d auf. Der in eine Schale mit Wasser eingesenkte und selbst mit Wasser gefüllte Cylinder d wird durch die eintretenden Gasblasen nach und nach vom Wasser entleert und mit Wasserstoff angefüllt.

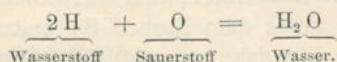
Die zwischen Zink und Schwefelsäure vor sich gehende Reaktion lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



Eigenschaften. Der Wasserstoff ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas, welches bei einer Temperatur von -140° und

durch einen Druck von 600 Atmosphären zu einer stahlblauen Flüssigkeit verdichtet werden kann. Der Wasserstoff ist $14\frac{1}{2}$ mal leichter als Luft, sein spec. Gew. beträgt 0,0693.

Der Wasserstoff ist brennbar und verbrennt, indem er sich mit dem Sauerstoff der Luft verbindet, mit schwach bläulicher Flamme zu Wasser:



Mit Luft oder Sauerstoff gemengt und angezündet, verbrennt der Wasserstoff unter heftigen Explosionserscheinungen (Knallgas).

Beim Anzünden von Wasserstoffgas ist daher grosse Vorsicht geboten und zu beachten, dass man die in den Entwicklungsgefässen vorhandene atmosphärische Luft zuvor durch den Wasserstoff austreiben muss, wozu in der Regel mehrere Minuten erforderlich sind. Vor dem Anzünden umgiebt man dann noch vorsichtigerweise das Entwicklungsgefäss mit einem Tuch.

Beim Verbrennen von Wasserstoff in reinem Sauerstoff (Knallgasgebläse) wird eine sehr hohe Temperatur erzielt, durch welche schwer schmelzbare Körper, wie Platin, verflüssigt werden können.

Der Wasserstoff ist ein ausgezeichnetes Reduktionsmittel und führt in der Hitze die meisten Metalloxyde in Metalle über.

Chlor.

Chlorum^{*)}. Cl = 35,5.

Einwerthig.

Das Chlor wurde 1774 von Scheele bei der Einwirkung von Salzsäure auf Braunstein entdeckt und daher anfänglich als „dephlogistisirte Salzsäure“ bezeichnet. Erst 1811 erkannte Davy das Chlor als einfachen Körper und benannte denselben nach seiner grünlichgelben Farbe. *enthalten
in Salzsäure*

Vorkommen. Das Chlor kommt nur gebunden an andere Elemente in der Natur vor. In Verbindung mit Wasserstoff bildet es die Chlorwasserstoffsäure, die sich in einigen Dampfauströmungen vulkanischer Gegenden, auch im Magensaft findet. Unter den Verbindungen mit Metallen ist das Chlornatrium oder Kochsalz die verbreitetste. Dasselbe bildet einen Bestandtheil des

^{*)} Der Name ist abgeleitet von der Farbe des Chlors: *χλωρός* (chloros) grünlichgelb.

Meerwassers und kommt ausserdem an vielen Orten in mächtigen Lagern als Steinsalz vor. An Kalium gebunden (Chlorkalium) findet sich das Element als Sylvin, sowie in Verbindung mit einigen anderen Metallen in den Stassfurter Abraumsalzen.

Gewinnung. Zur Gewinnung des Chlors benutzt man die Verbindung desselben mit Wasserstoff, den Chlorwasserstoff, welcher in wässriger Lösung unter dem Namen Salzsäure im Handel erhältlich ist. Bei der Einwirkung von leicht Sauerstoff abgebenden

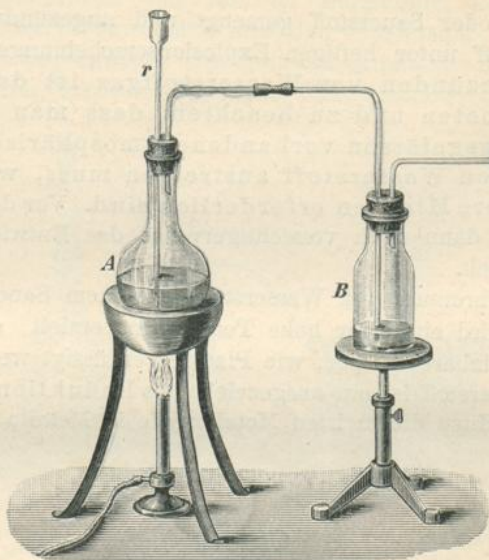
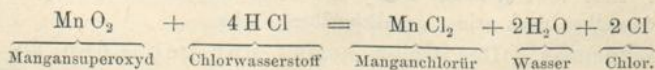


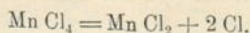
Fig. 11. Apparat zur Chlorgasdarstellung.

Körpern, z. B. Mangansuperoxyd (Braunstein) auf Chlorwasserstoff zerfällt der letztere unter Abgabe freien Chlors und Bildung von Wasser*):

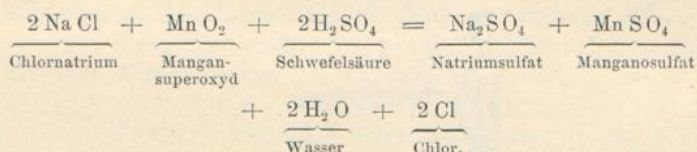


Man giebt in den Kolben A (Fig. 11) erbsengrosse Stücke Braunstein, lässt durch die bis auf den Boden des Kolbens reichende Trichterröhre r Salzsäure einfließen, sodass die Braunsteinstücke

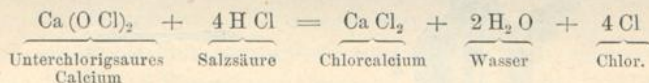
*) Anm. Zunächst entsteht Mangantetrachlorid, welches durch die Wärme in Manganchlorür und Chlor zerlegt wird:



gerade bedeckt sind, und erwärmt im Wasser- oder Sandbade. Das sich entwickelnde Chlor leitet man durch die Waschflasche B, welche wenig Wasser enthält, und kann es sodann über warmem Wasser auffangen oder, wenn man es im trockenen Zustande erhalten will, über Schwefelsäure. Letztere hält die mitgerissene Feuchtigkeit zurück. An Stelle der zur Chlorentwicklung benutzten Salzsäure kann man auch auf ein Gemisch von Braunstein und Kochsalz verdünnte Schwefelsäure fließen lassen. Die Einwirkung vollzieht sich sodann in der Weise, dass neben Natriumsulfat Manganosulfat, Wasser und Chlor entstehen:



Auch bei der Einwirkung von Salzsäure auf Chlorkalk wird Chlor entwickelt. Chlorkalk besteht im Wesentlichen aus unterchlorigsaurem Calcium $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, welches durch Salzsäure im Sinne folgender Gleichung zerlegt wird:



Um für Laboratoriumszwecke jederzeit kleine Mengen Chlor zur Verfügung zu haben, formt man Chlorkalk unter Zusatz von Gyps zu kleinen Würfeln, giebt dieselben in einen Kipp'schen Apparat (Fig. 12), dessen untere Kugel A sie nahezu anfüllen, und lässt durch die Sicherheitsröhre r Salzsäure einfließen. Die Chlorentwicklung beginnt sogleich; durch Oeffnen des Hahns h entweicht das Gas. Schliesst man den Hahn, so wird das in der Kugel B sich ansammelnde Gas einen Druck auf die im Raum A befindliche Flüssigkeit ausüben und diese durch die Ausmündungsröhre k in den Raum C zurückdrängen. Damit hört aber auch die weitere Einwirkung der Salzsäure auf die Chlorkalkwürfel auf; es tritt ein Gleichgewichtszustand ein, der nur durch Wiederöffnen des Hahns h unterbrochen wird. Die in C hinaufgedrückte Flüssigkeit sinkt dann in den Raum A zurück, und das Gas entweicht aus dem Raum B durch h.

Der Kipp'sche Apparat wird auch zur Darstellung anderer Gase (Wasserstoff, Schwefelwasserstoff u. s. w.) in Gebrauch gezogen.

Eine Lösung des Chlors in Wasser, das Chlorwasser, Aqua chlorata (Liquor Chlori, Aqua oxymuriatica) wird medicinisch

verwendet. Zur Bereitung kleiner Mengen Chlorwasser verfährt man wie folgt:

Den 500 ccm-Kolben A (Fig. 11), welcher in ein durch Gas oder Spiritus heizbares Wasserbad eingesetzt ist, füllt man zu $\frac{3}{4}$ mit erbsengrossen Braunsteinstücken und lässt durch die Trichterröhre r bis 250 g roher Salzsäure (30procentiger) einfließen. Letztere muss die Braunsteinstücke nahezu bedecken. Man erhitzt nun das Wasser des Wasserbades zum Sieden, nachdem man an die Waschflasche B mittels Gummischlauches ein in das Aufnahmegefäss C (Fig. 13) mündendes, rechtwinklig gebogenes Glasrohr angeschlossen hat. Das ca. 1 Liter fassende, aus weissem Glase bestehende Aufnahmegefäss ist zur Hälfte mit Wasser

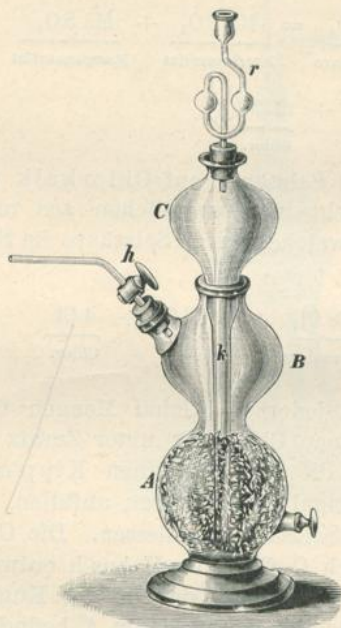


Fig. 12. Kipp'scher Apparat.

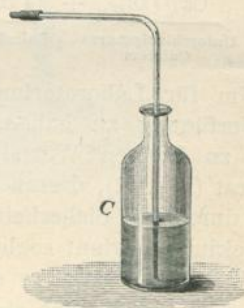


Fig. 13. Aufnahmegefäss für Chlorwasser.

gefüllt und durch einen Glasstopfen verschliessbar. Beginnt der über dem Wasser befindliche freie Raum des Aufnahmegefässes sich mit grüngelblichem Gas zu füllen, so ersetzt man das Gefäss durch ein gleich grosses zweites, ebenfalls halb mit Wasser gefülltes, verschliesst das erstere mit dem dazu gehörigen Glasstopfen und schüttelt um. Das Wasser löst das Gas und beim Abnehmen des Glasstopfens dringt die äussere Luft mit Gewalt in die Flasche ein. Man wechselt nun mit Einleiten und Umschütteln der beiden Flaschen so lange ab, bis dieselben mit Chlor gesättigte Lösungen enthalten, was sich daran kenntlich macht, dass beim Abheben des Stopfens ein Einströmen von Luft nicht mehr bemerkbar ist. Hiernach entleert man die Flaschen, sie durch zwei neue Aufnahmegefässe

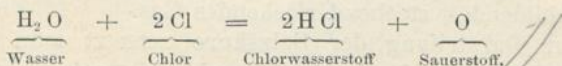
ersetzend, in kleinere, gegen 200 g haltende, dunkel gefärbte Flaschen. Man füllt diese bis an den Hals, verschliesst mit einem Glasstopfen, überbindet mit Pergamentpapier und bewahrt sie an einem kühlen Orte auf. Da das Licht zersetzend auf Chlorwasser einwirkt, umgiebt man zweckmässig auch schon während des Einleitens das Aufnahmegefäss mit einem dunklen Tuche.

Man hat dafür Sorge zu tragen, dass die Chlorentwicklung an einem luftigen Orte, im Freien oder unter einem guten Abzuge vorgenommen wird. Chloreinathmung ist der Gesundheit sehr nachtheilig. Als Gegenmittel wendet man an: das Aufathmen von Aether- oder Alkoholdampf; auch empfiehlt sich, einige Tropfen Spiritus Aetheris nitrosi mit Wasser verdünnt zu verschlucken.

Die grösste Menge Chlor wird von Wasser bei einer Temperatur gegen $+10^{\circ}$ aufgenommen, weshalb man das mit Chlor zu sättigende Wasser am besten auf dieser Temperatur erhält. Bei einer Temperatur von gegen $+2^{\circ}$ entstehen Krystalle von Chlorhydrat, $\text{Cl}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$, welche die Leitungsröhre verstopfen.

Das Chlorwasser bildet eine klare, gelbgrüne, in der Wärme flüchtige Flüssigkeit von erstickendem Geruche, welche Lackmuspapier sofort bleicht und in 1000 Th. mindestens 4 Th. Chlor enthalten soll.

Eigenschaften. Das Chlor ist ein grünlichgelbes Gas von erstickendem Geruch. Durch Abkühlung auf -40° oder bei 15° unter einem Druck von 4 Atmosphären lässt es sich zu einer schweren, dunkelgelben Flüssigkeit verdichten. Das spec. Gewicht des Gases beträgt 2,45 auf Luft bezogen. Wasser löst bei 10° die grösste Menge Chlor, nämlich 2,585 Raumtheile. Die wässrige Lösung, das Chlorwasser, wird durch das Sonnenlicht zersetzt, indem sich Chlorwasserstoff bildet und Sauerstoff entweicht:



Man kann diese Zersetzung durch folgenden Versuch veranschaulichen:

Eine lange, unten zugeschmolzene Glasröhre füllt man mit Chlorwasser bis zum Rande, stellt dieselbe umgekehrt in ein Schälchen mit Chlorwasser, ohne dass Flüssigkeit herausfliesst, und setzt die Glasröhre, das zugeschmolzene Ende nach oben gerichtet, dem Sonnenlichte aus. Man bemerkt alsbald ein Aufsteigen von Gasbläschen (Sauerstoff), die sich im oberen Theil der Röhre ansammeln. —

Die Bildung von Chlorwasserstoff in Chlorwasser kann man dadurch nachweisen, dass man letzteres mit metallischem Quecksilber schüttelt, bis der Chlorgeruch verschwunden ist. Die über dem gebildeten schwarzen Chlorquecksilber stehende Flüssigkeit röthet blaues Lackmuspapier, wenn Salzsäure zugegen war. Letztere greift das Quecksilber nicht an.

Das Chlor besitzt eine starke Verwandtschaft zu fast allen Elementen. Mit den Metallen vereinigt es sich zu Metallchloriden.

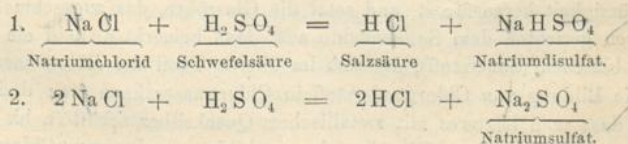
Wirft man gepulvertes Antimon oder Wismuth in ein mit trockenem Chlorgase gefülltes Gefäß, so findet die Bildung von Chlormetallen unter Feuererscheinung statt.

Das Chlor zerstört organische Körper, indem es Wasserstoff denselben entzieht. Hierauf beruht auch die Fähigkeit des Chlors, organische Farbstoffe, besonders Pflanzenfarbstoffe, zu bleichen (z. B. Lackmus, Indigo). Fäulnisstoffe und Bakterien werden durch das Chlor zerstört; daher seine Anwendung zu Desinfektionszwecken. —

Die Verbindung des Chlors mit Wasserstoff: Chlorwasserstoff, Salzsäuregas, HCl , bildet sich durch unmittelbare Vereinigung beider Elemente. Im zerstreuten Tageslicht erfolgt die Vereinigung nur allmähig, im vollen Sonnenlichte, auch beim Durchschlagen elektrischer Funken, sogleich und unter heftiger Explosion. Eine wässrige Auflösung von Chlorwasserstoff führt den Namen Chlorwasserstoffsäure, Salzsäure, *Acidum hydrochloricum*, *Acidum muriaticum* und ist im Handel in verschiedenen Reinheitsgraden (*Acid. hydrochloric. crudum* oder rohe Salzsäure, *Acid. hydrochloric. purum* oder reine Salzsäure) und in verschiedenen Stärkegraden erhältlich. Letztere sind entweder nach Procenten (die reine Salzsäure des deutschen Arzneibuches ist eine 25 Gewichts-Proc. HCl haltende Säure) oder nach dem specifischen Gewicht oder endlich nach Baumé-Graden ausgedrückt, welche letztere Bezeichnung sich besonders in der Technik erhalten hat.

Die wasserfreie Salzsäure oder das Chlorwasserstoffgas ist ein farbloses, an feuchter oder besonders ammoniakhaltiger Luft weisse Nebel bildendes, stechend riechendes Gas.

Zur **Darstellung der Salzsäure** zersetzt man Metallchloride, hauptsächlich Kochsalz (Natriumchlorid), mit Schwefelsäure. Je nachdem man hierbei 1 oder 2 Moleküle Kochsalz auf 1 Molekül Schwefelsäure anwendet, entstehen neben Salzsäure entweder saures schwefelsaures (Natriumdisulfat) oder einfach schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat):



Die vollständige Entbindung der Salzsäure nach der im Sinne der Formel 2 sich vollziehenden Einwirkung geschieht erst bei höherer Temperatur (gegen 300°). Man wendet daher die unter 1 angegebenen Verhältnisse an, auf 1 Mol. Kochsalz 1 Mol. Schwefel-

säure, und kann schon bei einer Temperatur von gegen 100 bis 110° die Einwirkung zu Ende führen.

Die Salzsäure erscheint im Handel meist als Erzeugniss der chemischen Grossindustrie. Eine stark verunreinigte Salzsäure wird als Nebenstoff bei der Darstellung von Soda (s. dort!) nach dem Leblanc'schen Verfahren gewonnen. Man bereitet aus dieser Säure durch wiederholte, vorsichtig geleitete Destillation die reine

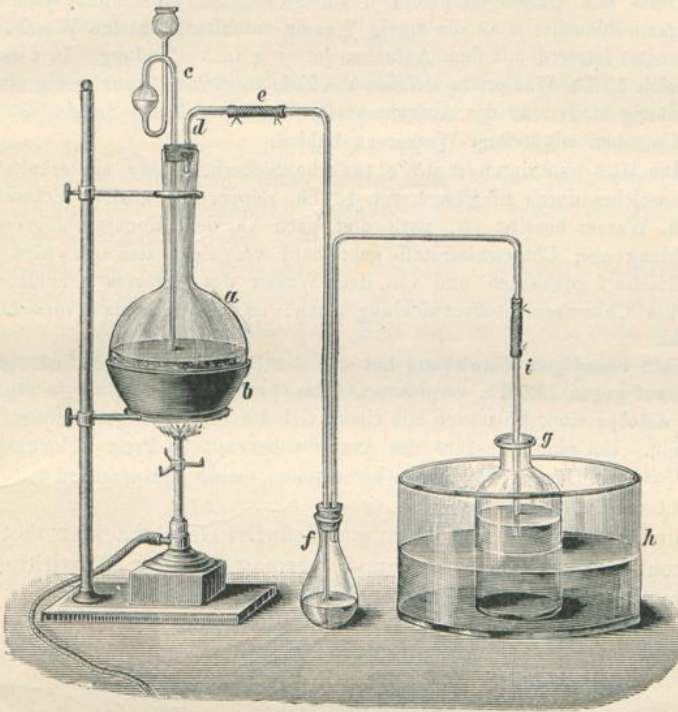
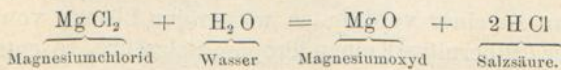


Fig. 14. Vorrichtung zur Salzsäuredarstellung.

Salzsäure oder gewinnt letztere durch Behandeln von reinem Kochsalz mit reiner Schwefelsäure.

Neuerdings wird das in den Stassfurter Salzlagern in grossen Mengen sich findende Magnesiumchlorid zur Salzsäuredarstellung verwendet, indem man es mit Wasserdämpfen erhitzt. Hierbei wird neben Salzsäure Magnesiumoxychlorid bez. Magnesiumoxyd (Magnesia) gebildet:



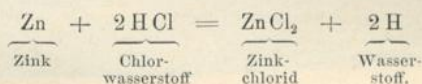
Zur Darstellung kleiner Mengen reiner Salzsäure verfährt man, wie folgt:

Man trägt in den Rundkolben a (Fig. 14), welcher bis gegen 5 Liter Inhalt fassen kann, 10 Th. grober Krystalle eines von Arsen, Brom- und Jodverbindungen freien, trockenen Kochsalzes ein, setzt den etwa bis zur Hälfte gefüllten Kolben in das Sandbad b und verschliesst ihn mit einem doppeltdurchbohrten Stopfen, in dessen Oeffnungen man einerseits das Welter'sche Sicherheitsrohr c, andererseits das Gasableitungsrohr d einfügt. Letzteres schliesst man mittels des Gummischlauches e an die wenig Wasser enthaltende kleine Waschflasche f an und setzt letztere mit dem Aufnahmegefäss g in Verbindung. In diesem befinden sich 15 Th. Wasser, in welches die Zuleitungsrohre i nur wenig eintaucht. Zweckmässig stellt man das Aufnahmegefäss in eine grössere Schale (h), um es durch Umgeben mit kaltem Wasser zu kühlen.

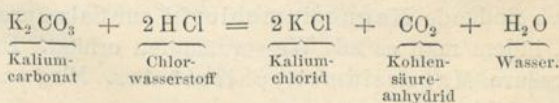
Man lässt nun durch die Welter'sche Sicherheitsrohre ein erkaltetes Gemisch, welches durch Eingiessen von 18 Th. reiner, concentrirter Schwefelsäure in 4 Th. Wasser bereitet ist, nach und nach zu dem Kochsalz fliessen. Die Entwicklung von Chlorwasserstoff geht bald vor sich; derselbe wird in der Waschflasche f gewaschen und von dem Wasser des Gefässes g aufgenommen. Lässt die Chlorwasserstoffentwicklung nach, so erwärmt man vorsichtig das Sandbad.

Nach beendigter Einwirkung hat sich der Rauminhalt des Aufnahmegefässes von 15 auf gegen 18,5 Th. vergrössert. Das spec. Gew. des Inhalts beträgt gegen 1,138, welches einer Salzsäure mit einem Gehalte von 28 Proc. Chlorwasserstoff entspricht. Um eine Salzsäure des Arzneibuches mit 25 Proc. Chlorwasserstoffgehalt (= spec. Gew. 1,124) daraus herzustellen, muss entsprechend mit Wasser verdünnt werden.

Die Salzsäure besitzt einen stark sauren Geschmack, röthet blaue Pflanzenfarbstoffe (Lackmus) und vermag bei der Einwirkung auf Metalle ihren Wasserstoff gegen letztere auszutauschen:



Bei der Einwirkung der Salzsäure auf kohlensaure Salze entweicht Kohlensäureanhydrid unter Aufbrausen, während neben Wasser Metallchlorid entsteht:



Fügt man zu einer verdünnten wässrigen Lösung von salpetersaurem Silber (Silbernitrat) einen Tropfen Salzsäure, so entsteht eine weisse Fällung von Chlorsilber, welches, dem direkten Sonnenlichte

ausgesetzt, sich schwärzt. Beim Hinzufügen von überschüssigem Salmiakgeist wird es gelöst. Man benutzt dieses Verhalten gegen Silbernitrat zum Nachweise des Chlorwasserstoffs.

Brom.

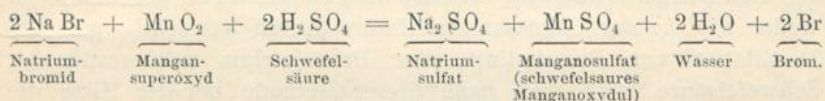
Bromum *), Br = 80.

Einwerthig.

Das Brom wurde 1826 von Balard in Montpellier im Meerwasser entdeckt.

Vorkommen. Das Brom kommt nur gebunden an andere Elemente in der Natur vor, besonders an Kalium, Natrium, Magnesium. Solche Metallbromide finden sich im Meerwasser, in mehreren Salzquellen (Kreuznach, Kissingen), in besonders reichlicher Menge in den Stassfurter Abraumsalzen.

Gewinnung. Die Mutterlaugen, welche von der Verarbeitung der Stassfurter Abraumsalze herrühren und reich an Bromsalzen sind, werden zur Trockene verdampft, und das Brom aus den Salzen in ähnlicher Weise frei gemacht, wie das Chlor aus dem Chlornatrium, nämlich unter Hinzufügung von Braunstein (Mangansuperoxyd) und Schwefelsäure:



Die erwähnten Mutterlaugen enthalten neben Bromsalzen aber auch Chlormetalle. Um nun die gleichzeitige Entwicklung von Chlor zu vermeiden, wendet man nur so viel Schwefelsäure an, als zur Zersetzung der Bromsalze, welche zuerst erfolgt, nöthig ist.

Das dampfförmig entweichende Brom wird in abgekühlten Thonvorlagen aufgefangen.

Eigenschaften. Das Brom ist eine dunkelrothbraune, chlorähnlich riechende, schwere Flüssigkeit (spec. Gew. 2,9 bis 3), welche schon bei gewöhnlicher Wärme gelbrothe Dämpfe bildet. Man bewahrt das Brom daher unter Wasser auf. Es löst sich in 30 Theilen Wasser, leicht in Weingeist, Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform mit tiefrothgelber Farbe. Die wässrige Lösung des Broms (0,5 auf 100 Th.) führt den Namen Bromwasser, Aqua bromata. Bei $-24,5^{\circ}$ erstarrt das Brom zu einer dunkelrothbraunen,

*) Der Name ist abgeleitet von dem üblen Geruche des Elements: βρωμος (bromos), Gestank.

metallglänzenden Krystallmasse; wasserhaltiges Brom wird schon bei -8° fest. Zwischen 58 und 59° siedet es.

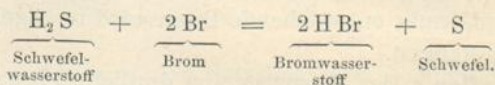
Das Brom steht in chemischer Hinsicht dem Chlor sehr nahe, doch wirkt es als Oxydationsmittel etwas schwächer als dieses. Aus seinen Verbindungen mit den Metallen (Metallbromiden) wird das Brom durch Chlor in Freiheit gesetzt. Fügt man zu einer wässerigen Bromkaliumlösung einige Tropfen Chlorwasser und schüttelt die Flüssigkeit mit Chloroform durch, so erscheint letzteres, nachdem es sich zufolge seiner Schwere am Boden des Probirglases angesammelt hat, durch gelöstes Brom rothgelb gefärbt.

Das Brom ist sehr giftig; sein Dampf reizt heftig die Athmungsorgane.

Während das Chlor mit dem Wasserstoff schon im Sonnenlicht sich leicht zu Chlorwasserstoff vereinigt, geht das Brom mit Wasserstoff eine Verbindung zu Bromwasserstoff erst bei Glühhitze oder in Berührung mit Platinschwamm ein.

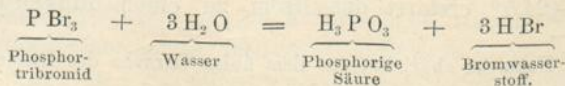
Bromwasserstoff, HBr. In den Handel gelangt eine in ihren Eigenschaften der Salzsäure ähnliche, farblose, wässerige Lösung unter dem Namen Bromwasserstoffsäure, Acidum hydrobromicum, welche 25 Proc. HBr enthält und das spec. Gewicht 1,204 besitzt.

Die Darstellung der Bromwasserstoffsäure geschieht entweder wie die der Chlorwasserstoffsäure durch vorsichtig geleitete Destillation von Bromkalium oder Bromnatrium mit verdünnter Schwefelsäure oder, weil nach dieser Methode bei der Hitze die Schwefelsäure leicht zersetzend auf den Bromwasserstoff einwirkt, besser durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf unter Wasser befindliches Brom. Im Wesentlichen vollzieht sich die Einwirkung hierbei im Sinne folgender Gleichung:



Man erwärmt schwach, um den überschüssigen Schwefelwasserstoff zu beseitigen, filtrirt den ausgeschiedenen Schwefel ab, destillirt die Bromwasserstoffsäure aus einem Sandbade und bringt das Destillat auf die verlangte Stärke.

Auch durch Behandeln von Phosphortribromid mit wenig Wasser entsteht Bromwasserstoff:



Jod.

Jodum *). J = 127.

Einwerthig.

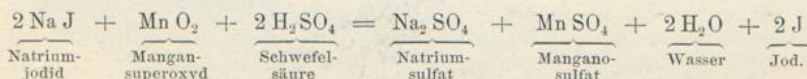
Das Jod wurde zuerst 1812 von Courtois beim Verarbeiten von Varec-
laugen auf Soda beobachtet. Varec oder Varech nennt man in Frankreich
(Normandie) die durch Veraschen von Seealgen erhaltenen Rückstände; in Eng-
land führen sie die Bezeichnung Kelp.

Vorkommen. Das Jod findet sich nur an Metalle gebunden in
der Natur. Solche Metalljodide kommen in manchen Salzquellen
und Salzlagern vor; in einigen Silbererzen, Thonschiefern, auch in
den Steinkohlen, ferner in allen See- und Strandpflanzen, besonders
in den Fucus- und Laminaria-Arten, in vielen Seethieren, wie
im Badeschwamm, in den Seesternen, dem Thran der Seefische. Das
Meerwasser enthält auf 300000 Th. 1 Th. Jod.

In Europa dient vorwiegend die Asche der Fuceae (Fucus,
Laminaria), welche in weitaus grösster Menge das Jod aus dem
Meerwasser aufnehmen (die Asche enthält gegen 0,5 Proc.), zur Jod-
gewinnung; in Amerika werden besonders die Mutterlaugen des
Chilialpeters zu gleichem Zwecke benutzt.

Gewinnung. Die Jodgewinnung geschieht:

1. Wie die des Chlors oder Broms, indem man die Jodide mit
Braunstein und Schwefelsäure der Destillation unterwirft:



Da neben den Jodiden auch Chloride und Bromide in der Asche
der Meeresalgen vorkommen, die Jodide aber vor den Chloriden
und Bromiden durch Braunstein und Schwefelsäure eine Zerlegung
erfahren, so wendet man nur so viel Schwefelsäure an, als gerade
zur Zersetzung der Jodide erforderlich ist und lässt die Temperatur
nicht über 100° steigen.

Zur Verarbeitung der Asche der Meeresalgen in England (Glasgow) wird
dieselbe zunächst mit heissem Wasser ausgelaugt, die Lauge auf ein spec. Gew.
von 1,18—1,20 eingedampft, und die beim Erkalten auskrystallisirenden Salze,
hauptsächlich Natriumchlorid neben Natriumcarbonat, werden entfernt. Man
dampft von neuem ein und versetzt nach Entfernung der wiederum ausgeschie-
denen Krystallisationen die erhaltene Jodlange vom spec. Gew. 1,3—1,4 in flachen
Schalen mit Schwefelsäure (spec. Gew. 1,7) um die kohlensauen Salze und die

*) Der Name leitet sich ab von der veilchenblauen (ιώδης) (jodes)
Farbe des Joddampfes.

Schwefelverbindungen zu zerlegen. Es entweichen Kohlensäureanhydrid und Schwefelwasserstoff; nach mehrtägiger Ruhe giesst man von den auskrystallisirten schwefelsauren Alkalien ab und bringt nun die Jodlauge nebst Braunstein und Schwefelsäure in Destillationsapparate, die aus gusseisernen Kesseln mit Bleihelmen *b* bestehen (s. Fig. 15). Letztere sind durch zwei Bleiröhren mit Tubus *a* mit zwei Reihen birnförmiger, ungekühlter Vorlagen aus gebranntem Thon verbunden. Die in den Helmen noch befindlichen anderen zwei verschliessbaren Oeffnungen dienen zum Einfüllen der Lauge und zum Beobachten der Jodentwicklung.

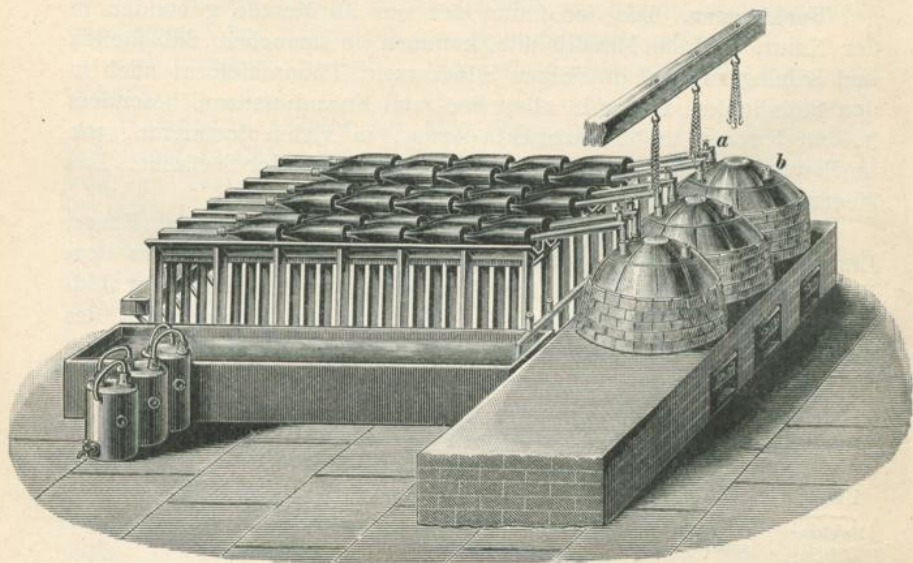


Fig. 15. Vorrichtung zur Jodgewinnung.

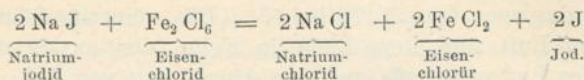
Man giebt so lange Braunstein, bez. Schwefelsäure nach, als noch violette Dämpfe sich entwickeln und verarbeitet den Rückstand auf Brom. Das Jod verdichtet sich in den Vorlagen in blättrigen Krystallen.

2. In Frankreich wird das Jod in der Weise gewonnen, dass man in die von fremden Salzen grösstentheils befreite Jodlauge Chlor einleitet:



Hierbei scheidet sich das Jod als nahezu schwarzes Pulver ab. Ein Ueberschuss an Chlor ist zu vermeiden, da dasselbe das bereits abgeschiedene Jod in leichtlösliches Chlorjod überführen würde.

3. Das Jod lässt sich auch aus dem Natriumjodid durch Destillation mit Eisenchlorid frei machen:



4. Im Chilialpeter kommt das Jod bis zu 0,5 Proc. als jodsaures Natrium vor. Mit Hilfe von schwefliger Säure reducirt man dieses Salz, d. h. nimmt demselben Sauerstoff fort, und fällt das Jod sodann mit schwefelsaurem Kupfer (Cuprisulfat) als Kupferjodür (Cuprojodid), s. Kupfer.

Das nach der einen oder anderen Methode erhaltene Jod, das Rohjod, wird durch eine sorgfältig ausgeführte Sublimation aus thönernen Retorten, die in ein Sandbad eingesetzt sind, gereinigt und kommt dann als Jodum resublimatum in den Handel.

Eigenschaften. Das Jod bildet schwarzgraue, metallisch glänzende, rhombische Tafeln oder Blättchen von eigenthümlichem Geruche, welche beim Erhitzen violette Dämpfe bilden und Stärkelösung blau färben. In etwa 5000 Th. Wasser, sowie in 10 Th. Weingeist ist das Jod mit brauner Farbe löslich. Die weingeistige Lösung führt den Namen Jodtinktur, Tinctura Jodi, und wird äusserlich medicinisch angewendet. Von Aether und Jodkaliumlösung wird Jod mit brauner, von Chloroform mit violetter Farbe reichlich gelöst. Das spec. Gew. des Jods ist 4,948 bei 17°, der Schmelzpunkt liegt bei 114°, der Siedepunkt über 200°. Im luftleeren Raum lässt es sich, ohne zu schmelzen, verdampfen. Schon bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigt es sich und bedeckt, wenn diese Verflüchtigung in einem geschlossenen Gefässe geschieht, die Wände desselben nach und nach mit kleinen glänzenden Krystallen.

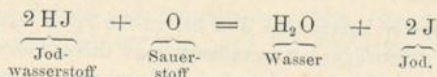
Das Jod steht in chemischer Hinsicht dem Chlor und Brom sehr nahe, doch wirkt es als Oxydationsmittel schwächer als diese. Aus seinen Verbindungen mit den Metallen (Metalljodiden) wird das Jod durch Chlor in Freiheit gesetzt. Fügt man zu einer wässrigen Jodkaliumlösung einige Tropfen Chlorwasser und schüttelt die Flüssigkeit mit Chloroform durch, so nimmt letzteres das ausgeschiedene Jod mit violetter Farbe auf.

Aus einem Gemisch von Brom- und Jodnatrium wird durch Chlor zuerst das Jod frei gemacht; man kann daher selbst kleine Mengen Jodnatrium in Bromnatrium durch sehr vorsichtigen Zusatz von Chlorwasser und darauffolgendes Ausschütteln mit Chloroform nachweisen.

Die Verbindung des Jods mit Wasserstoff, Jodwasserstoff, HJ, wird in einer der Darstellung des Bromwasserstoffs entsprechenden Weise erhalten. Jodwasserstoff ist ein farbloses, stechend sauer riechendes, an feuchter Luft Nebel bildendes Gas.

H₂S + J = 2HJ + S

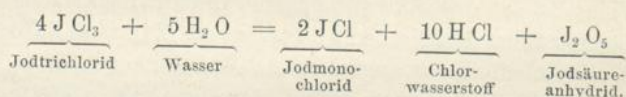
Die bei 0° gesättigte wässrige Lösung raucht stark und besitzt das spec. Gew. 1,99. Eine 25 Proc. HJ enthaltende Jodwasserstoffsäure hat das spec. Gew. 1,239 bei 15°. Die wässrige Säure bräunt sich an der Luft und dem Licht in Folge der oxydirenden Einwirkung des Luftsauerstoffs und der Abspaltung von Jod:



Das Jod verbindet sich mit dem Chlor und Brom in verschiedenen Mengenverhältnissen. Von diesen Verbindungen hat das

Jodtrichlorid, Jodum trichloratum, JCl_3 , seiner antiseptischen Eigenschaften wegen medicinische Verwendung gefunden. Das Jodtrichlorid entsteht durch Ueberleiten von getrocknetem Chlor über schwach erwärmtes Jod; das sich verflüchtigende Jodtrichlorid setzt sich an dem kälteren Theil des Apparates krystallinisch an. Es bildet lange, gelbe Nadeln, die beim Aufbewahren die Form rhombischer Tafeln annehmen, an der Luft stark rauchen, zu Husten und Thränen reizen und sehr leicht Feuchtigkeit anziehen.

Mit Wasser werden sie, wie folgt, zersetzt:



Bei medicinischer Verwendung der wässrigen Lösung ist das Jodmonochlorid der Hauptträger der antiseptischen Wirkung.

Fluor.

Fluorum*). Fl = 19.

Einwerthig.

Schon seit 1810, als Ampère die Flusssäure untersuchte, wird das Fluor zu den Elementen gezählt, seine Abscheidung als Element ist jedoch erst vor wenigen Jahren durch H. Moissan mit Sicherheit bewirkt.

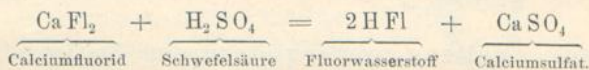
Vorkommen. Die wichtigsten in der Natur vorkommenden Fluorverbindungen sind der Flussspat (Calciumfluorid, CaF_2) und der in Grönland sich findende Kryolith (Aluminium-Natriumfluorid, $\text{AlF}_3 + 3 \text{NaF}$). In geringer Menge sind Fluorverbindungen in vielen Pflanzen, sowie in den Knochen und Zähnen der Thiere nachgewiesen worden.

*) Der Flussspat, Spatum fluoricum, ist geeignet, bei der Ausbringung von Metallen aus den Erzen leichtflüssige, d. h. leicht schmelzbare Schlacken zu bilden. Das neben Calcium im Flussspat enthaltene Element hat daher den Namen Fluor erhalten.

Gewinnung und Eigenschaften. H. Moissan hat die Abscheidung des freien Fluors durch Elektrolyse von Fluorwasserstoffsäure, welche Kaliumfluorid enthält, bewirkt. Das Fluor bildet ein farbloses Gas von sehr unangenehmem, an unterchlorige Säure erinnerndem Geruch. Es verbindet sich mit Wasserstoff schon im Dunkeln, ohne dass dabei Erwärmung stattfindet. Von Quecksilber wird Fluor unter Bildung von hellgelbem Fluorquecksilber aufgenommen; Gold und Platin werden bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen. Sowohl Brom- wie Jodkalium, ja selbst geschmolzenes Chlorkalium werden vom Fluor unter Entbindung von Brom, Jod, Chlor zersetzt. Wasser wird in der Kälte unter Bildung von Fluorwasserstoff und ozonisirtem Sauerstoff zerlegt. Wasserstoffhaltige organische Körper werden heftig angegriffen; ein Stück Kork verkohlt sofort im Fluor und entflammt. Ebenso werden Alkohol, Aether, Petroleum durch Fluor entzündet.

Das Fluor zeigt also ähnliche Eigenschaften wie das Chlor, nur in wesentlich verstärktem Maassstabe.

Von seinen Verbindungen ist diejenige mit Wasserstoff die wichtigste: Fluorwasserstoff, Flusssäure, Acidum fluoricum, HF. Man gewinnt diese Säure durch Destillation von fein gepulvertem Flussspat mit überschüssiger concentrirter Schwefelsäure:



Die Destillation wird in Gefässen aus Platin oder Blei vorgenommen, die man mit einer gut gekühlten, etwas Wasser enthaltenden U-förmigen Röhrenvorlage (Fig. 16) verbindet.

Der wasserfreie Fluorwasserstoff bildet eine farblose, an der Luft rauchende, stark Wasser anziehende Flüssigkeit. Eine 35,3 procentige wässrige Lösung besitzt das spec. Gew. von 1,15 und destillirt gleichmässig bei 120°. Alle Metalle, ausgenommen Platin, Gold, Blei, werden von der Fluorwasserstoffsäure gelöst, ebenso Kieselsäure und kiesel-saure Salze. Da deshalb auch Glas von der Säure mit Leichtigkeit aufgenommen wird, benutzt man zur Aufbewahrung und Versendung meist Gefässe aus Kautschuk. Die Fluorwasserstoffsäure dient vorzugsweise zum Einätzen von Zeichnungen und Schriftzügen in Glas.

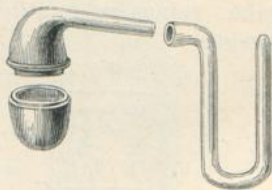


Fig. 16. Vorlage für die Destillation von Fluorwasserstoffsäure.

Sauerstoff.

Oxygenium*). O = 16.

Zweiwerthig.

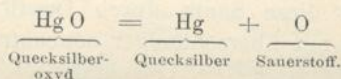
Der Sauerstoff wurde 1771 fast gleichzeitig von Priestley und Scheele entdeckt.

Vorkommen. Der Sauerstoff ist eines der verbreitetsten und in grösster Menge auf unserem Planeten vorkommenden Elemente. Frei findet er sich als Bestandtheil der atmosphärischen Luft, welche im Wesentlichen aus einem Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff besteht. Letzterer ist darin zu 21 Volumprocent enthalten. Gebunden kommt der Sauerstoff vor im Wasser, welches 11,11 Proc. Wasserstoff und 88,89 Proc. Sauerstoff enthält, ferner in den meisten Mineralien, in Thier- und Pflanzenstoffen.

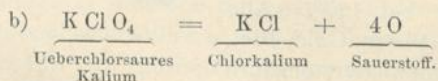
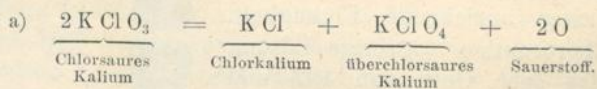
Gewinnung.

1. Durch Elektrolyse des Wassers, worauf bereits bei der Gewinnung von Wasserstoff (S. 25) hingewiesen wurde.

2. Durch Erhitzen von trockenem Quecksilberoxyd, welches dabei in Quecksilber und Sauerstoff zerfällt:



3. Durch Erhitzen von chlorsaurem Kalium (Kaliumchlorat) entweder für sich oder am besten in Vereinigung mit Braunstein. Die Zersetzung des chlorsauren Kaliums verläuft hierbei in der Weise, dass zunächst unter Sauerstofffortgang überchlorsaures Kalium gebildet wird, welches dann weiterhin unter Abgabe seines sämmtlichen Sauerstoffgehaltes in Chlorkalium übergeht:



Diese Gewinnungsmethode findet meist in den Laboratorien Anwendung.

*) Der Name leitet sich ab von *οξυς* (oxys), sauer, und *γεννάω* (gennaō), ich erzeuge, d. h. Säurebildner, weil, wie Lavoisier 1781 zuerst erkannte, die Produkte der Verbrennung in Sauerstoff meist saurer Natur sind.

Man mischt vorsichtig gleiche Gewichtstheile kleinkrystallirten chlorsauren Kaliums und grob gepulverten Braunsteins (am besten in einem Por-

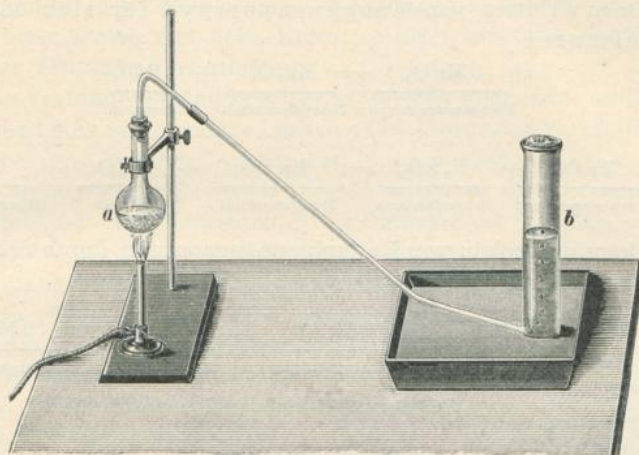


Fig. 17. Gewinnung von Sauerstoff aus chlorsaurem Kalium.

cellanschälchen mittels eines Hornlöffels) und giebt das Gemisch in den aus schwer schmelzbarem Glase bestehenden Rundkolben a (Fig. 17). Man erhitzt den Kolben, indem man die Flamme unter demselben hin- und herbewegt, um eine allseitige und gleichmässige Erwärmung des Kolbeninhaltes einzuleiten. Ist die Luft aus dem Kolben und der verbindenden Glasröhre ausgetrieben, so fängt man den durch stärkeres Erhitzen des Kolbeninhaltes gewonnenen Sauerstoff in einem cylindrischen, mit Wasser gefüllten und in eine Wasserwanne gesetzten Gefäss (b), in welches die Gasblasen, das Wasser verdrängend, eintreten, auf oder leitet das Gas in einen Gasometer.

Letzterer ist zumeist aus Blech gearbeitet oder besteht (wie in nebenstehender Fig. 18) aus einem gläsernen Hohlgefäss. Man füllt dasselbe, nachdem die Hähne a und b geöffnet sind, durch die trichterartige Erweiterung ganz mit Wasser. Die Hähne werden sodann wieder geschlossen, worauf man den unteren Tubus c öffnet und durch diesen das Gas einleitet. In gleichem Maasse, wie das Gas in das Gefäss eintritt, wird ein gleicher Raumtheil Wasser verdrängt, welches aus der Oeffnung c abfließt. Lässt man, nachdem der Tubus geschlossen, vom oberen Behälter

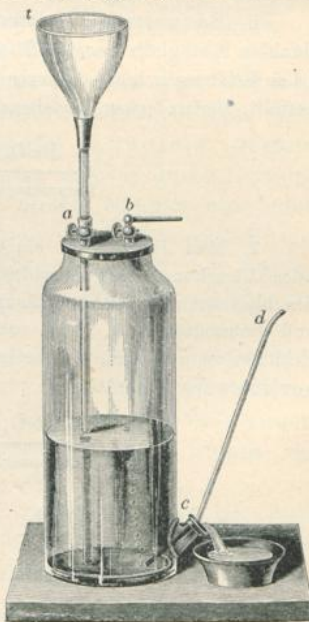
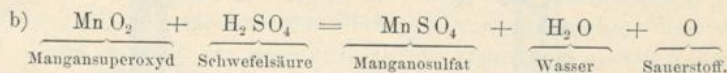
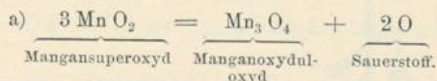


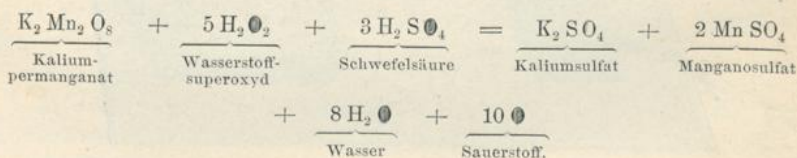
Fig. 18. Gasometer.

durch den Hahn a Wasser einfließen, so drückt letzteres durch den geöffneten Hahn b das Gas wieder aus.

4. Beim Erhitzen von Mangansuperoxyd für sich oder mit Schwefelsäure:

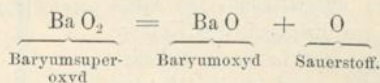


5. Beim Behandeln von Kaliumpermanganat mit durch Schwefelsäure angesäuertem Wasserstoffsuperoxyd:

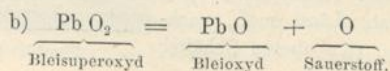
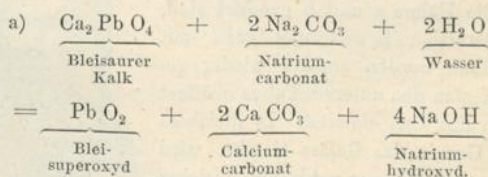


Für die Sauerstoffgewinnung im Grossen sind mehrere vortheilhafte Methoden aufgefunden worden, von welchen folgende zwei genannt sein mögen:

6. Baryumoxyd nimmt beim Erhitzen in einem Luftstrom bis zur dunklen Rothgluth Sauerstoff auf und geht in Baryumsuperoxyd über, welches beim Erhitzen in noch höherer Temperatur wieder in Sauerstoff und Baryumoxyd zerfällt (Brins'sches Verfahren):



7. Man leitet über ein Gemenge von bleisauerm Kalk und Natriummono- oder -bicarbonat stark überhitzten Wasserdampf; hierbei findet eine Zerlegung des bleisauern Kalks zu Bleisuperoxyd und des letzteren weiterhin zu Bleioxyd und Sauerstoff statt. Das von Sauerstoff befreite Gemisch kann hierauf durch Erhitzen an der Luft wieder in bleisauern Kalk umgewandelt werden (Kassner'sches Verfahren):



Eigenschaften. Der Sauerstoff ist ein farb- und geruchloses Gas vom spec. Gew. 1,1056 (Luft = 1). Von Wasser wird das Gas nur wenig gelöst (1 L. Wasser bei + 20° = 0,04 g). Durch hohen Druck (475 Atmosphären) und hohe Kälte (− 130°) lässt sich der Sauerstoff zu einer Flüssigkeit verdichten.

Die Verbindungsfähigkeit des Sauerstoffs gegenüber anderen Elementen ist eine verschiedene; mit den Leichtmetallen verbindet er sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, in den meisten Fällen sind jedoch höhere Hitzgrade erforderlich. Nicht selten ist die Vereinigung des Sauerstoffs mit den Elementen von Feuerserscheinung begleitet. Alle in der Luft vor sich gehenden Verbrennungen beruhen auf einer Vereinigung der betreffenden Körper mit Sauerstoff. In reinem Sauerstoffgas finden die Verbrennungen mit noch weit grösserer Lebhaftigkeit statt als in der Luft.

Ein glimmender Holzspahn entflammt im Sauerstoff (was zur Erkennung des letzteren benutzt wird), Kohle, Schwefel, Phosphor verbrennen darin mit glänzendem Licht. Eine Uhrfeder, deren unteres Ende ein zum Glimmen gebrachtes Stückchen Zunder trägt, verbrennt unter Funkensprühen (Fig. 19).



Fig. 19. Verbrennen einer Uhrfeder im Sauerstoff.

Bei der Verbrennung der Körper findet eine Gewichtszunahme derselben statt, und zwar ist das Verbrennungserzeugniß gleich dem Gewicht der verbrennenden Körper und des zur Verbrennung verbrauchten Sauerstoffs. Lavoisier deutete zuerst 1782 diesen Vorgang richtig und stürzte die bis dahin Geltung habende Stahl'sche Phlogistontheorie, nach welcher ein jeder Körper einen unverbrennlichen Bestandtheil und ein sog. Phlogiston enthielt. Beim Verbrennen des Körpers sollte der unverbrennliche Antheil zurückbleiben, während das Phlogiston sich verflüchtigte.

Einige Körper nehmen, wenn sie sich in sehr feiner Vertheilung befinden (fein vertheiltes Blei, das durch Wasserstoff aus Eisenoxyd reducirte Eisen), Sauerstoff aus der Luft auf und verbrennen dann ohne jede Wärmezufuhr unter Erglühen. Man nennt sie Pyrophore.

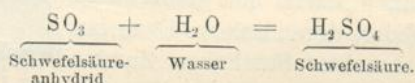
Pflanzen- und Thierstoffe erleiden in Berührung mit der Luft eine langsame Zersetzung, sie verwesen, indem sich der Sauerstoff der Luft nach und nach mit den Bestandtheilen jener Körper vereinigt.

Auch für das Leben der Menschen und Thiere ist der Sauer-

stoff von grösster Bedeutung, da die Athmung durch die Zufuhr von Sauerstoff unterhalten wird.

Die Vereinigung des Sauerstoffs mit anderen Körpern, seien diese nun Elemente oder zusammengesetzte Verbindungen, bezeichnet man mit dem Namen Oxydation*). Nimmt man von einem Körper durch irgend welche Mittel Sauerstoff hinweg, so heisst dieser Vorgang Reduktion**). Die Sauerstoffverbindungen der Metalle werden, je nachdem sie höher oder niedriger oxydirt sind, d. h. mehr oder weniger Sauerstoff enthalten, Oxyde bez. Oxydule genannt.

Die meisten Oxyde der Metalloide, auch einige Metalloxyde, gehen mit Wasser Verbindungen ein, welche sauer schmecken, blaue Pflanzenfarbstoffe (Lackmus) röthen und ihren Wasserstoff ganz oder theilweise gegen Metalle auswechseln können. Man nennt diese Verbindungen Sauerstoffsäuren, im Gegensatz zu den Haloidsäuren oder Wasserstoffsäuren (Chlor-, Brom-, Jod-, Fluorwasserstoffsäure). Die säurebildenden wasserfreien Oxyde heissen Säureanhydride:



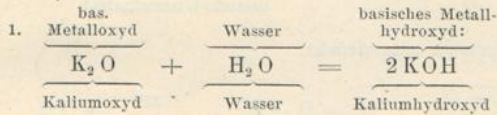
Die Metalle bilden mit dem Sauerstoff solche Oxyde, welche für sich oder in ihren Verbindungen mit Wasser, den Hydroxyden, mit Säuren derartig in Wechselwirkung treten können, dass ihr Metallatom den oder die ersetzbaren Wasserstoffatome der Säuren einnimmt.

Man bezeichnet die Metalloxyde und -hydroxyde, welche die erwähnte Eigenschaft zeigen, als basische Oxyde oder basische Hydroxyde oder kurzweg als Basen. Dieselben besitzen, soweit sie in Wasser löslich sind, einen laugenhaften Geschmack und stellen die blaue Farbe der durch Säuren gerötheten Pflanzenfarbstoffe wieder her. Durch Verbindung von Säuren mit Basen entstehen die Salze, welche, wenn eine vollständige Auswechslung (Sättigung) der ersetzbaren Wasserstoffatome in den Säuren durch die Metallatome der Basen stattgefunden hat, neutral genannt werden. In den meisten Fällen verändern die neutralen Salze den Lackmusfarbstoff nicht. Diejenigen neutralen Salze, in welchen eine starke Säure mit einer schwachen Base verbunden ist, z. B. Zinksulfat,

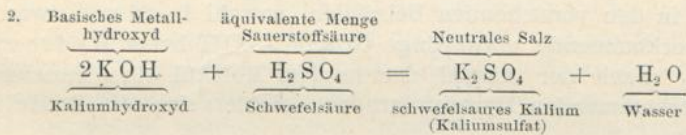
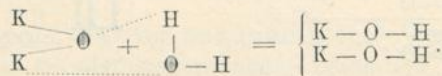
*) S. Einleitung S. 22.

***) S. Einleitung S. 23.

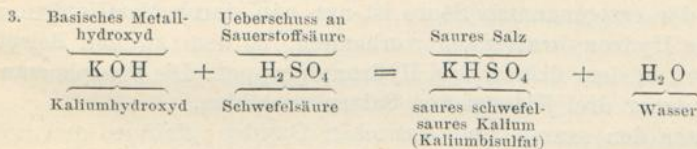
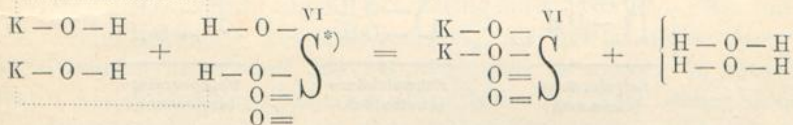
Cuprisulfat, reagiren sauer, d. h. röthen den Lackmusfarbstoff. Findet bei der Auswechslung ein unvollkommener Ersatz von Wasserstoffatomen in den Säuren durch Metallatome statt, so entstehen saure Salze, während ein Ueberschuss an basischen Oxyden oder Hydroxyden basische Salze erzeugt. Die folgenden Gleichungen veranschaulichen diese Begriffe:



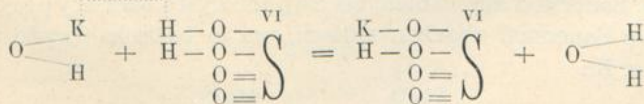
in Konstitutionsformeln ausgedrückt:



in Konstitutionsformeln ausgedrückt:

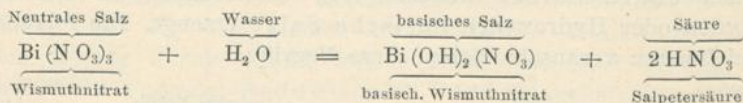


in Konstitutionsformeln ausgedrückt:

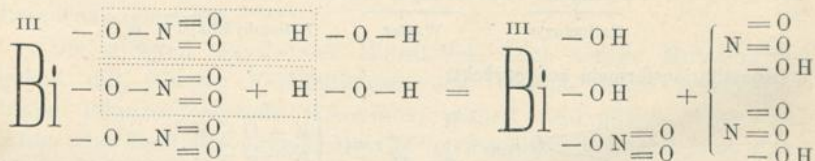


*) Der Schwefel S ist in dem Molekül der Schwefelsäure mit 2 Sauerstoffatomen (4 Werthe) und 2 OH-Gruppen (2 Werthe) verbunden, ist also sechswertig, was durch die über dem S befindliche VI ausgedrückt ist.

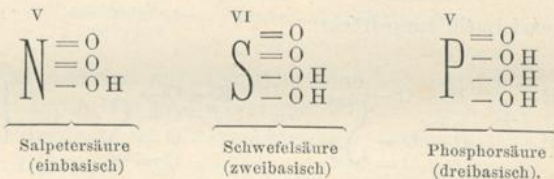
4. Basische Salze bilden sich entweder bei der Einwirkung von basischen Oxyden oder Hydroxyden auf Neutralsalze oder bei der Behandlung gewisser unbeständiger Neutralsalze mit viel Wasser, wobei ein Austausch von Säuregruppen gegen Hydroxylgruppen stattfindet:



in Konstitutionsformeln ausgedrückt:

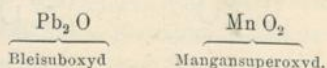


Die in den vorstehenden Beispielen, sowohl in Säuren, wie in Basen vorkommende einwerthige Gruppe —OH heisst Hydroxylgruppe. Nach der Anzahl der in dem Molekül einer Sauerstoffsäure vorkommenden Hydroxylgruppen richtet sich die Basicität derselben:



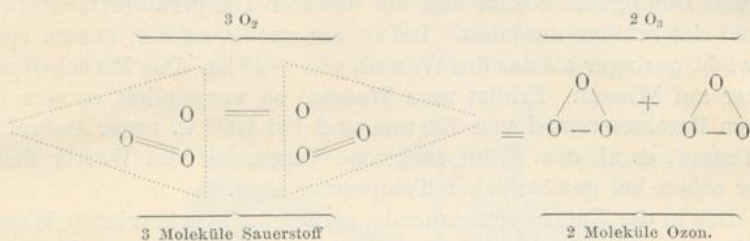
In der erstgenannten Säure ist nur ein durch Metallatome ersetzbarer Hydroxylwasserstoff vorhanden, in dem zweiten Beispiel sind zwei, in dem dritten drei Hydroxylgruppen. Die Phosphorsäure vermag daher drei Klassen von Salzen zu bilden.

Ausser den sauren und basischen Oxyden giebt es nun noch solche, die weder das eine noch das andere sind. Man nennt sie indifferente Oxyde und unterscheidet sie als Suboxyde, wenn sie noch Sauerstoff aufnehmen, als Superoxyde oder Hyperoxyde, wenn sie Sauerstoff abgeben müssen, um in basische Oxyde überzugehen, z. B.:



Ozon.

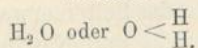
Ozon*) oder aktiver Sauerstoff wird als ein Verdichtungszustand des gewöhnlichen Sauerstoffs betrachtet, und zwar verdichten sich 3 Raumtheile Sauerstoff zu 2 Raumtheilen Ozon:



Das Ozon wurde 1840 von Schönbein entdeckt. Es bildet sich bei verschiedenen Oxydationsvorgängen, besonders bei allen langsamen Oxydationen, z. B. beim Stehen von feuchtem Phosphor an der Luft. Es wird ferner gebildet bei der Einwirkung elektrischer Entladungen auf freien Sauerstoff oder auf Luft (nach einem Gewitter ist die atmosphärische Luft ozonreich). Völlig reines Ozon ist bisher noch nicht dargestellt worden. Einen Gehalt bis zu 6 Proc. erreicht man, wenn man die Funken eines elektrischen Induktionsapparates anhaltend durch Sauerstoff oder Luft schlagen lässt.

Das Ozon besitzt einen durchdringenden Geruch. Es entfaltet eine kräftigere Oxydationswirkung als gewöhnlicher Sauerstoff. Beim Erhitzen auf 230 bis 300° geht es wieder in diesen über. Aus Jodkalium macht das Ozon Jod frei, färbt daher Jodkaliumstärkepapier blau; auf viele Pflanzenfarbstoffe wirkt es entfärbend. Von Wasser wird es nicht unbeträchtlich gelöst; wird ein Tropfen dieser Lösung auf einem blanken Silberblech verdunstet, so hinterbleibt ein dunkler Fleck einer Silbersauerstoffverbindung. Die wässrige Lösung des Ozons wird bald zersetzt, und alle Versuche, ein haltbares Ozonwasser herzustellen, sind bisher fehl geschlagen. Das Gleiche gilt von der Lösung des Ozons in fettem Oel, welche zu medicinischer Verwendung empfohlen wurde.

Wasser.



Das Wasser oder Wasserstoffoxyd ist ein ausserordentlich verbreiteter Körper auf unserem Planeten; es bildet in flüssigem

*) Abgeleitet von *ὄζειν* (ozein) riechen.

Schule der Pharmacie. II.

Zustande das Meer, die Seen, Flüsse und Bäche, kommt fest als Schnee und Eis vor und gasförmig in der Atmosphäre.

In völlig reinem Zustande und bei mittlerer Temperatur ist das Wasser eine farb- und geruchlose Flüssigkeit, welche bei $+4^{\circ}$ die grösste Dichtigkeit besitzt und bei weiterer Temperaturerniedrigung bis 0° sich wieder ausdehnt. Bei 0° erstarrt es zu Eis, dessen spec. Gewicht geringer als das des Wassers von $+4^{\circ}$ ist. Das Eis schwimmt daher auf Wasser. Erhitzt man Wasser, so verwandelt es sich bei einem Barometerstand von 760 mm und bei 100° C. unter Aufwallen in Dampf, es siedet. Eine langsame Vergasung von Wasser findet aber schon bei gewöhnlicher Temperatur statt.

Das in der Natur vorkommende, mannigfach verunreinigte Wasser wird nach seiner Abstammung, wie folgt, unterschieden: 1. Schnee- und Regenwasser enthalten Ammoniak, salpetrige Säure, Kohlensäure, organische Stoffe. 2. Quell- und Brunnenwasser enthalten die löslichen Bestandtheile der geologischen Schichten, mit denen sie in Berührung kommen, u. a. fast immer Calciumsulfat, Calciumcarbonat und Magnesiumcarbonat, welche beiden letzteren durch freie Kohlensäure in Lösung gehalten werden. Beim Kochen entweicht die freie Kohlensäure, und die erwähnten kohlensauren Salze scheiden sich als Kesselstein oder Pfannenstein an den Wandungen der Kochgefässe ab. 3. Flusswasser. Im Gegensatz zu Quell- und Brunnenwasser, die zufolge ihres grösseren Gehaltes an Salzen (an fixen Bestandtheilen) harte Wässer sind, enthält das Flusswasser nur geringe Mengen Salze und wird deshalb weiches Wasser genannt. Weiches Wasser schäumt mit Seife zusammengebracht, hartes nicht, denn die Kalksalze bewirken bei Hinzufügung von Seife die Abscheidung einer unlöslichen Kalkseife. 4. Meerwasser ist in Folge seines verhältnissmässig grossen Kochsalzgehaltes (gegen 2 Proc.) von salzigem Geschmack. 5. Mineralwässer. Als solche finden eine Anzahl aus Quellen hervorsprudelnder, natürlicher Wässer, welche sich durch einen Gehalt an verschiedenen Salzen und gelösten Gasen auszeichnen, medicinische Verwendung. Kohlensäurereiche Wässer werden Sauerlinge oder Sauerwasser genannt, bei einem Gehalt ausserdem an kohlensaurem Eisenoxydul Eisensäuerlinge. Die Sauerwässer heissen alkalische Sauerlinge, wenn sie Natriumcarbonat enthalten (wie das Selterserwasser), salinische Sauerlinge, wenn sie Natriumsulfat und Natriumchlorid führen (Karlsbader, Kissinger, Marienbader Wasser). Der bittersalzartige Geschmack der Bitterwässer (Hunyadi-Janos-, Friedrichshaller Wasser) wird durch einen Gehalt an Magnesiumsulfat bedingt. Schwefelwässer (Aachener, Warmbrunner) halten

Schwefelwasserstoff gelöst und besitzen den unangenehmen Geruch dieses Gases. Jodsalze sind in dem Tölzer Jodsoda-Wasser enthalten.

Als Trinkwasser sollte nur bestes Quellwasser Verwendung finden, welches in Folge seines Kohlensäuregehaltes einen erfrischenden Geschmack besitzt und von niederen Organismen, Ammoniak, salpetriger Säure, Salpetersäure und Chloriden möglichst frei

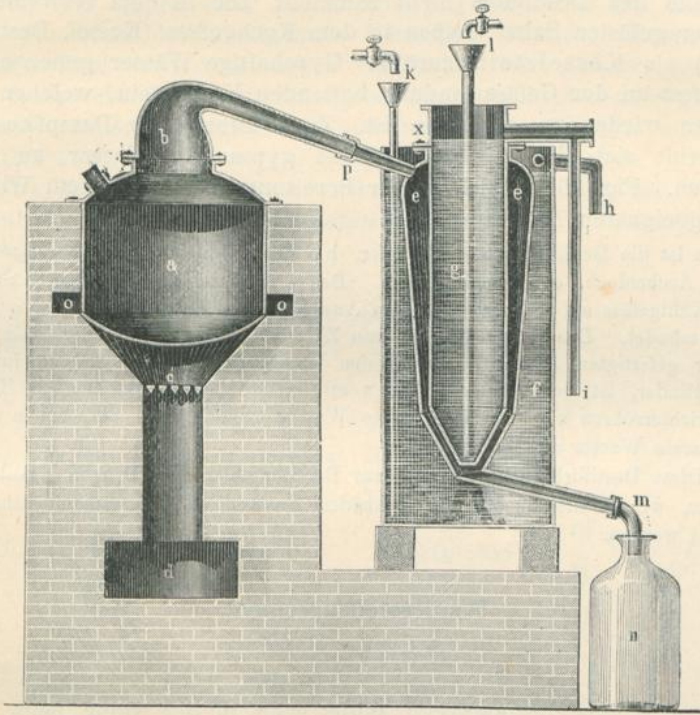


Fig. 20. Apparat zur Destillation von Wasser.

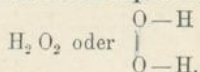
ist. Das besonders in Pumpbrunnen häufiger beobachtete Vorkommen letztgenannter Stoffe übt einen schädigenden Einfluss auf die Gesundheit aus und ist oft ein Beweis dafür, dass eine Verunreinigung des Brunnenwassers durch Zufüsse aus Senkgruben stattgefunden hat, in welchen stickstoffhaltige organische Substanzen (Harn, Fäces) der Fäulniss unterliegen. Nicht alle im Quellwasser vorkommenden Organismen sind schädlich; so gelten als ungefährlich Diatomeen und die grünen Süßwasser-Algen. Als Krankheitsüberträger betrachtet man eine Anzahl Bakterien.

Für den pharmaceutischen Gebrauch und zu chemischen Zwecken wird ein reines, durch Destillation gewonnenes Wasser, destillirtes Wasser, Aqua destillata, hergestellt. Man gewinnt dasselbe, indem man in geeigneten Gefässen gutes Quellwasser zum Kochen bringt und die entweichenden Dämpfe durch Kühlvorrichtungen wieder verdichtet. Die in dem Wasser gelösten Gase werden mit den ersten Wasserdämpfen fortgeführt, weshalb man die ersten Antheile des Destillates nicht sammelt. Die in dem verwendeten Wasser gelösten Salze bleiben in dem Kochgefäss (Kessel, Destillirblase) als Kesselstein zurück. Gypshaltige Wässer geben einen sehr fest an der Gefässwandung haftenden Kesselstein, welcher nur schwer wieder zu entfernen ist. Zur Füllung von Dampfkesseln empfiehlt sich daher, ein möglichst gypsarmes Wasser zu verwenden. Fig. 20 zeigt einen zur Bereitung von destillirtem Wasser sehr geeigneten Destillirapparat.

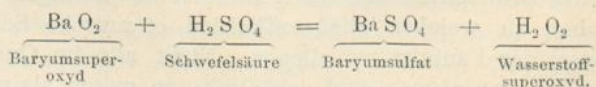
a ist die Destillirblase aus Kupfer, b p der Helm, c der Feuerungsraum, d das Aschenloch, o o Feuerungszüge. Bei p ist der Helm mit dem Kühlrohr oder Kühlgefäss e e verbunden, dessen Ausfluss m in das Auffangegefäss n (Vorlage) mündet. Das Kühlgefäss ist von Zinn und steht in dem aus Holz oder Kupfer gefertigten Fasse f. Durch den zinnernen Cylinder g, den inneren Kühlcylinder, ist der Kühlraum bei x mit einem Flansch geschlossen. Durch die Trichterröhren k und l fließt kaltes Wasser zum Kühlen ein, aus h und i das warme Wasser ab.

Diese Destillirblase kann auch zur Bereitung der über Drogen destillirten Wässer, welche die flüchtigen, riechenden Bestandtheile derselben enthalten, benutzt werden.

Wasserstoffsperoxyd.



Das Wasserstoffsperoxyd bildet sich in der Natur beim freiwilligen Verdunsten ätherischer Oele an feuchter Luft, es findet sich daher in Nadelwäldern; der den Korkstopfen einer Terpentinflasche bleichende Körper ist Wasserstoffsperoxyd. Man gewinnt das Wasserstoffsperoxyd, indem man Baryumsperoxyd mit einer zur völligen Bindung ungenügenden Menge verdünnter Schwefelsäure anrührt:



Man giesst die klare Flüssigkeit vom abgeschiedenen Baryumsulfat ab, fällt durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure etwa

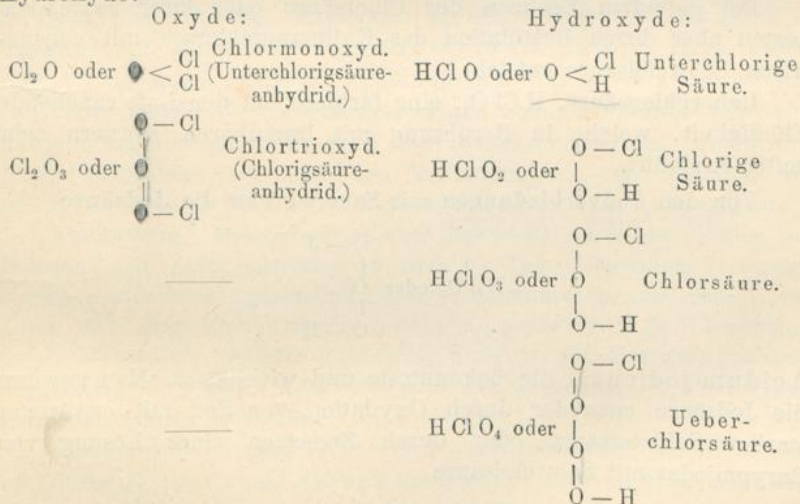
gelöstes Baryum aus, filtrirt und engt, wenn erforderlich, im luftverdünnten Raum ein.

Das Wasserstoffsperoxyd bildet eine wasserklare, geruchlose, schwach herbe-bitter schmeckende Flüssigkeit, die zumeist als 10procentig bezeichnet in den Handel gelangt. Hierunter wird ein 10 Volumprocente = 3 Gewichtsprocente H_2O_2 enthaltendes Wasserstoffsperoxyd verstanden. Es ist ein ziemlich kräftiges Oxydationsmittel. Aus angesäuertes Jodkaliumlösung macht es Jod frei und wird besonders durch folgendes Verhalten erkannt: Säuert man Wasserstoffsperoxyd mit etwas verdünnter Schwefelsäure an und fügt Kaliumchromatlösung hinzu, so nimmt beim Ausschütteln der blaugewordenen Flüssigkeit mit Aether auch letzterer eine dunkelblaue Färbung an.

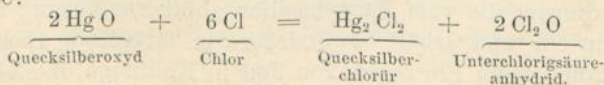
Das Wasserstoffsperoxyd wird zu Bleichzwecken, mit Wasser verdünnt auch als Blutstillungsmittel und gegen Infektionskrankheiten benutzt.

Sauerstoffverbindungen der Halogene.

Mit dem Chlor bildet der Sauerstoff folgende Oxyde und Hydroxyde:



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

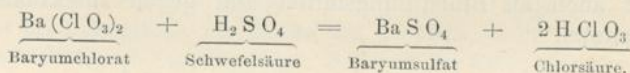


Es ist eine dunkelrothe, chlorähnlich riechende Flüssigkeit, welche leicht in ihre Bestandtheile zerfällt. Das Hydrat ist die Unterchlorige Säure ($\text{Cl}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HClO}$), die beim Einleiten von Chlorgas in Wasser, in welches gelbes Quecksilberoxyd eingerührt ist, entsteht.

Die Salze dieser einbasischen Säure heissen Hypochlorite, von denen das Calciumhypochlorit pharmaceutisch wichtig ist. Es bildet den wesentlichen Bestandtheil des Chlorkalks (siehe dort!).

Chlorigsäureanhydrid, Cl_2O_3 , ist ein gelbgrünes Gas, welches sich in Wasser zu Chloriger Säure, HClO_2 , löst. Die Salze der letzteren heissen Chlorite.

Chlorsäure, HClO_3 , erhält man durch Versetzen einer wässrigen Lösung von Baryumchlorat mit Schwefelsäure:

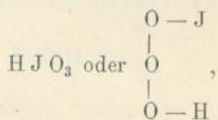


Ihre Salze heissen Chlorate, von welchen das Kaliumchlorat (chlorsaures Kalium) ein wichtiges Arzneimittel ist.

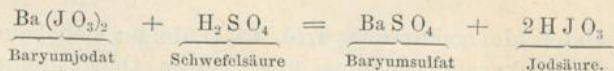
Bei gelindem Erhitzen der Chlorsäure oder ihrer Salze, am besten aber durch Destillation des Kaliumperchlorats mit concentrirter Schwefelsäure entsteht

Ueberchlorsäure, HClO_4 , eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche in Berührung mit brennbaren Körpern sehr heftig explodirt.

Von den **Jodverbindungen** mit Sauerstoff ist die **Jodsäure**



Acidum jodicum, die bekannteste und wichtigste. Man gewinnt die Jodsäure entweder durch Oxydation von Jod mit erwärmter starker Salpetersäure oder durch Zersetzen einer Lösung von Baryumjodat mit Schwefelsäure



Man dunstet die vom Baryumsulfat abfiltrirte Lösung zur Krystallisation ein und erhält die Jodsäure in farblosen, rhombischen Tafeln. Auch beim Eintragen von Jod in Kalilauge entsteht neben

Kaliumjodid Kaliumjodat (jodsaures Kalium). In entsprechender Weise wirken Chlor und Brom auf Kalilauge ein (s. Kaliumverbindungen).

Schwefel.

Sulfur^{*)}. S = 32.

Zwei-, vier- und sechswerthig.

Der Schwefel ist seit den ältesten Zeiten bekannt.

Vorkommen. Der Schwefel findet sich im freien Zustande in der Nähe erloschener und noch thätiger Vulkane (auf Sicilien, in der Romagna, Griechenland), in oft beträchtlicher Menge in Gyps- und Thonlagern des Flötz- und Tertiärgebirges, auch in Braunkohlen- und Steinkohlenflötzen. Besonders reich an freiem Schwefel ist Sicilien. — An Sauerstoff gebunden kommt der Schwefel als Schwefligsäureanhydrid, SO_2 , und Schwefelsäureanhydrid in vulkanischen Gasen vor, sodann in Form von schwefelsauren Salzen (Sulfaten) in grosser Verbreitung. Solche natürlich vorkommende Sulfate sind der Gyps, $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, Schwerspat, BaSO_4 , Kieserit, $\text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, u. s. w. In Verbindung mit Wasserstoff als Schwefelwasserstoff, H_2S , findet sich der Schwefel unter den vulkanischen Gasen. Schwefelwasserstoff tritt ferner als Zersetzungsprodukt bei der Fäulniss schwefelhaltiger organischer Stoffe (z. B. der Eiweisskörper) auf. Die in der Natur zahlreich vorkommenden Verbindungen von Metallen mit Schwefel (Sulfide) führen die Namen Glanze, Kiese, Blenden.

Gewinnung. Die grösste Menge Schwefel wird auf Sicilien gewonnen und dort entweder in den zu Tage liegenden Schwefelagern (solfatare) gebrochen oder bergmännisch aus den in der Tiefe sich findenden Lagern (solfare) gefördert. Zur Befreiung des Rohschwefels (Sulfur griseum, Sulfur caballinum) von dem beigemengten Gestein unterwirft man das Gemenge der Destillation aus gusseisernen Retorten.

Der Schwefel kommt entweder in unregelmässigen Stücken oder in Formen gegossen als Stangenschwefel oder endlich, nachdem er einer Sublimation unterworfen wurde, als Schwefelblumen (Flores Sulfuris, Sulfur sublimatum) in den Handel. Auch

*) Der griechische Name für Schwefel $\theta\epsilon\iota\omicron\nu$ (theion) findet sich in manchen Bezeichnungen für zusammengesetzte Schwefelverbindungen wieder, z. B. Thiochwefelsäure.

durch Glühen von Schwefelkiesen unter Abschluss von Luft wird Schwefel als Sublimat erhalten (so in Deutschland, Böhmen, Schweden).

Eigenschaften. Der Schwefel bildet bei mittlerer Temperatur einen gelben, spröden, beim Reiben negativ elektrisch werdenden Körper, welcher nicht in Wasser, in Alkohol und Aether schwer und in Schwefelkohlenstoff leicht löslich ist. Bei $114,5^{\circ}$ schmilzt der Schwefel zu einer hellgelben, dünnen Flüssigkeit, welche gegen 160° zähflüssiger wird und sich dunkler färbt. Bei 200 bis 250° ist sie so zähe, dass beim Umwenden des Gefäßes ein Ausfließen nicht mehr stattfindet. Gegen 330° wird die Masse wieder dünnflüssiger und siedet bei 448° unter Entwicklung eines braungelben Dampfes.



Fig. 21. Oktaedrische Form des Schwefels.



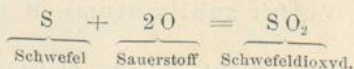
Fig. 22. Prismatische Form des Schwefels.

Der Schwefel tritt in drei verschiedenen Formen (in drei allotropischen Zuständen) auf: 1. oktaedrischer, auch rhombischer oder gewöhnlicher Schwefel genannt, findet sich in der Natur und wird künstlich erhalten durch Auskrystallisierenlassen aus einer Lösung von Schwefelkohlenstoff in durchsichtigen gelben Oktaedern (Fig. 21).

2. Prismatischer oder monoklinischer Schwefel, bildet sich beim langsamen Erkalten von geschmolzenem, aber nicht überschmolzenem, gewöhnlichem Schwefel in langen durchscheinenden, hellgelben, monoklinen Prismen (Fig. 22). Beim Aufbewahren werden dieselben schnell undurchsichtig und gehen in die erste Krystallform zurück.

3. Amorpher Schwefel. Als solcher bildet er a) den plastischen oder zähen Schwefel, der beim Eingießen von auf 250° erhitzten Schwefel in dünnem Strahle in kaltes Wasser entsteht und eine knetbare, bräunliche, durchscheinende Masse darstellt. Dieselbe geht nach kurzer Zeit gleichfalls in die oktaedrische Form zurück. b) den präcipitirten oder die Schwefelmilch, welche sich bei der Zerlegung von Mehrfachschwefelalkalien oder -erdalkalien (Polysulfiden) durch Salzsäure als gelblichweisses Pulver abscheidet.

Der Schwefel verbrennt beim Erhitzen an der Luft mit bläulicher Flamme zu Schwefeldioxyd (Schwefligsäureanhydrid):



Bei erhöhter Temperatur verbindet sich der Schwefel mit fast allen Elementen, bei einigen unter Licht- und Feuererscheinung.

Die Verbindungen des Schwefels mit Metallen werden je nach der Atomzahl des im Molekül enthaltenen Schwefels als Sulfüre, Sulfide und Polysulfide oder als einfach, zweifach und mehrfach Schwefelverbindungen bezeichnet, z. B.:

Fe S	Fe S_2	$\text{K}_2 \text{S}_5$
Einfach-Schwefeleisen	Zweifach-Schwefeleisen	Fünffach-Schwefelkalium.

Die Handelssorten des Schwefels sind folgende:

Sulfur citrinum, Sulfur in baculis, Stangenschwefel, rein gelbe, 3—4 cm dicke, auf dem Bruche krystallinische Stäbe. Dieselben werden durch Eingiessen des geschmolzenen Schwefels in hölzerne angefeuchtete Formen gewonnen.

Sulfur sublimatum, Flores Sulfuris, Schwefelblumen, Schwefelblüthe, ein gelbes, etwas feuchtes und daher klümpertes Pulver, welches neben dem amorphen Antheile aus mikroskopischen Kryställchen besteht, zufolge eines geringen Gehaltes an Schwefelsäure einen schwach säuerlichen Geschmack besitzt und angefeuchtetes Lackmuspapier röthet. Die Schwefelblüthe wird durch Sublimation des sicilianischen Blockschwefels gewonnen und enthält geringe Mengen arseniger Säure, welche sich durch Behandlung mit verdünntem Salmiakgeist entfernen lässt.

Zur Herstellung von Feuerwerkskörpern darf man Schwefelblüthe nicht verwenden, weil der Gehalt derselben an Schwefelsäure beim Zusammentreffen mit chlorsaurem Kalium zu Explosionen führt. Man benutzt zu dem erwähnten Zweck den gepulverten Stangenschwefel oder den gewaschenen Schwefel.

Sulfur depuratum, **Sulfur lotum**, gewaschener oder gereinigter Schwefel, bildet ein gelbes, trockenes, geruch- und geschmackloses Pulver von neutraler Reaktion.

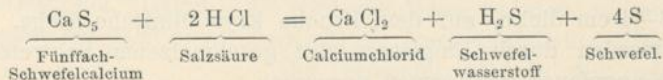
Zur Bereitung desselben rührt man 100 Th. der gesiebten Schwefelblüthe mit 70 Th. Wasser und 10 Th. Salmiakgeist an, lässt einen Tag unter Umrühren stehen, wäscht auf einem Leinenbeutel mit destillirtem Wasser aus, bis das Ablaufende rothes Lackmuspapier nicht mehr verändert, presst ab und trocknet bei mässiger Wärme.

Sulfur praecipitatum, Lac Sulfuris, präcipitirter Schwefel, Schwefelmilch, ein feines, amorphes, gelblichweisses, geruch- und geschmackloses Pulver. Man bereitet dasselbe durch Fällen von Fünffach-Schwefelcalcium mit Salzsäure.

Beim Kochen von 21 Th. Schwefel mit gelöschtem Kalk (aus 10 Th. gebrannten Kalks) und 60 Th. Wasser erhält man eine Lösung, in welcher sich neben Fünffach-Schwefelcalcium unterschwelligsaures Calcium (Calciumthiosulfat) befindet:



Man trägt in diese Lösung, welche auf 500 Th. mit Wasser verdünnt ist, nach und nach ein Gemisch von 1 Th. Salzsäure (mit 25 Proc. H Cl) und 2 Th. Wasser unter Umrühren ein und hört mit dem Säurezusatz auf, sobald die alkalische Reaktion der Flüssigkeit nahezu verschwunden ist. Ein Ueberschuss an Salzsäure würde auch das in Lösung befindliche Calciumthiosulfat zersetzen und Schwefel in schmieriger Form abscheiden, was vermieden werden muss:



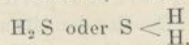
Die zur Fällung des Schwefels aus dem Calciumpentasulfid nothwendige Menge Salzsäure beträgt gegen 25 bis 30 Theile.

Man sammelt den gefällten Schwefel auf einem leinenen Tuche, wäscht ihn mit Wasser aus, presst das anhängende Wasser ab und trocknet ihn bei gelinder Wärme.

Verbindungen des Schwefels mit Wasserstoff.

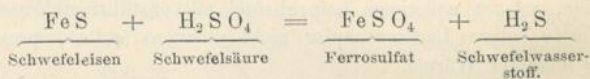
Wasserstoffsulfid und Wasserstoffsupersulfid.

Schwefelwasserstoff, Wasserstoffsulfid.



Vorkommen. Der Schwefelwasserstoff ist ein Bestandtheil der vulkanischen Gase. Er findet sich überall in der Atmosphäre, wo schwefelhaltige organische Körper (z. B. Eiweissstoffe) der Fäulniss unterliegen. Er ist ferner auch in manchen Quellen (Schwefelwässern) enthalten.

Darstellung. Man lässt auf Schwefelmetalle, z. B. Schwefel-eisen, verdünnte Säuren einwirken:

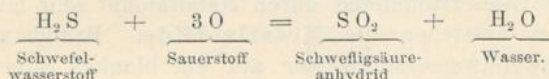


Durch Sättigen von Wasser mit Schwefelwasserstoff erhält man das als Reagenz sehr wichtige Schwefelwasserstoffwasser, Aqua hydrosulfurata.

Bereitung von Schwefelwasserstoffwasser. Man füllt den Kolben a (Fig. 23) zur Hälfte mit erbsengrossen Stücken Schwefeleisen und lässt durch das Trichterrohr r verdünnte Schwefel- oder Salzsäure hinzufließen. Das Gas durchstreicht die Waschflüssigkeit (Wasser) in b und wird von dem Wasser des Aufnahmegefässes c gelöst.

Man kann zweckmässig auch den Kipp'schen Apparat zur Entwicklung von Schwefelwasserstoff benutzen (s. Fig. 12).

Eigenschaften. Der Schwefelwasserstoff ist ein farbloses, sehr unangenehm riechendes, giftiges Gas, welches durch starken Druck und Abkühlung zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet werden kann. Angezündet verbrennt der Schwefelwasserstoff an der Luft mit bläulicher Flamme zu Schwefligsäureanhydrid und Wasser:



1 Raumtheil Wasser löst bei 15° C. etwa 3 Raumtheile Schwefelwasserstoff. Die wässrige Lösung wird schon bei gewöhnlicher

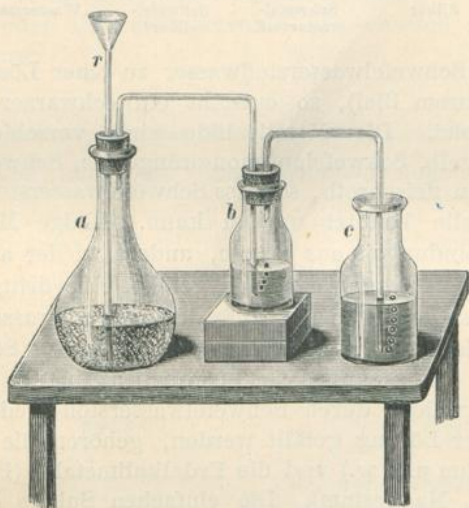
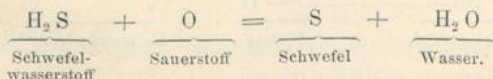


Fig. 23. Vorrichtung zur Bereitung von Schwefelwasserstoffwasser.

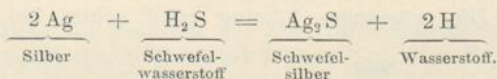
Temperatur durch den Sauerstoff der Luft zersetzt, indem sich Schwefel abscheidet und der mit demselben verbundene Wasserstoff zu Wasser oxydirt wird:



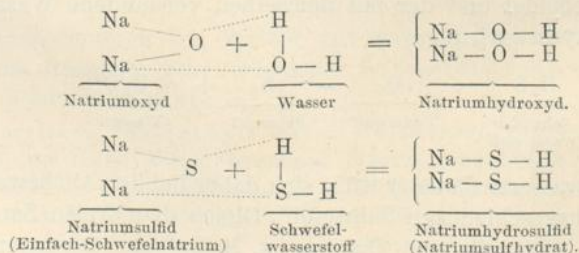
Schwefelwasserstoffwasser trübt sich daher bei der Aufbewahrung bald durch ausgeschiedenen Schwefel. Gleich dem freien Sauerstoff wirken auch einige Sauerstoffsäuren, z. B. Salpetersäure, und die

Halogene. So zersetzt Brom oder Jod den Schwefelwasserstoff unter Bildung von Brom-, bez. Jodwasserstoff und Schwefel. — Schwefelwasserstoff ist als ein kräftiges Reduktionsmittel zu betrachten. Es führt in saurer Lösung z. B. Eisenoxydsalze in Eisenoxydulsalze, Chromsäure in Chromoxyd über.

Der Schwefelwasserstoff spielt Metallen, Metalloxyden und Salzen gegenüber die Rolle einer starken zweibasischen Säure, da seine beiden Wasserstoffatome durch Metallatome sehr leicht ersetzbar sind: es entstehen die Metallsulfide. Bringt man einen Tropfen Schwefelwasserstoffwasser auf ein blankes Silberstück, so schwärzt sich dasselbe augenblicklich, indem Schwefelsilber gebildet wird:



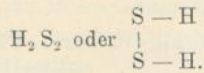
Fügt man Schwefelwasserstoffwasser zu einer Lösung von Bleiacetat (essigsauerm Blei), so entsteht ein schwarzer Niederschlag von Schwefelblei. Die Metallsulfide sind verschieden gefärbt: Schwefelarsen gelb, Schwefelantimon orangeroth, Schwefelzink weiss, Schwefelmangan fleischroth, so dass Schwefelwasserstoff als Reagenz auf diese Metalle benutzt werden kann. Einige Metalle werden aus ihren Verbindungen aus sauren, andere wieder aus alkalischen Lösungen durch Schwefelwasserstoff gefällt, eine dritte Klasse nicht abgeschieden, so dass man mit Hilfe des Schwefelwasserstoffes ganze Gruppen von Metallen von einander trennen kann. Schwefelwasserstoff ist daher ein wichtiges Gruppenreagenz in der Analyse. Zu den Metallen, welche durch Schwefelwasserstoff weder aus saurer noch alkalischer Lösung gefällt werden, gehören die Leichtmetalle (Kalium, Natrium u. s. w.) und die Erdalkalimetalle (Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium). Die einfachen Sulfide dieser Metalle bilden mit Schwefelwasserstoff Sulphydrate oder Hydrosulfide, in gleicher Weise wie die Oxyde mit Wasser in Hydrate oder Hydroxyde übergehen:



Leitet man Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Natriumhydroxyd, so entsteht gleichfalls Natriumhydrosulfid:



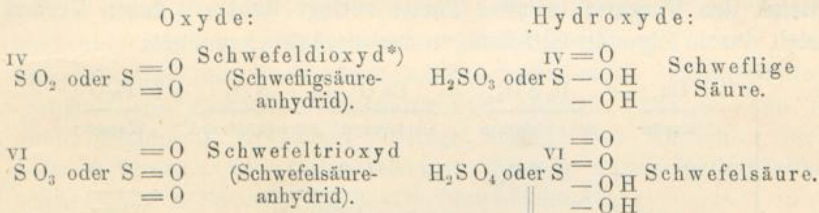
Wasserstoffsupersulfid.



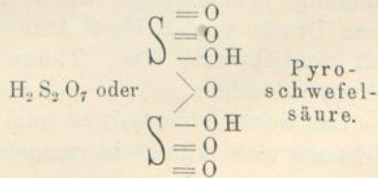
Dem Wasserstoffsuperoxyd entspricht beim Schwefel das Wasserstoffsupersulfid, eine gelbe, ölige, schwere, brennbare Flüssigkeit von widerlichem Geruch. Dieselbe ist in Wasser unlöslich und scheidet sich in öliger Form ab beim Eingiessen einer wässrigen Lösung von Kalium- oder Calciumsupersulfid in schwach erwärmte verdünnte Salzsäure.

Verbindungen des Schwefels mit Sauerstoff.

Der Schwefel bildet mit dem Sauerstoff folgende Oxyde und Hydroxyde:



Von der Schwefelsäure leitet sich ab:



Ausser den vorstehenden Säureanhydriden und Säuren kennt man noch Polythionsäuren, d. h. Säuren, welche mehr als ein Atom

*) In dem Schwefeldioxyd ist der Schwefel vierwerthig (IV S), in dem Schwefeltrioxyd sechswerthig (VI S).

Schwefel im Molekül aufweisen. Zwar enthält die erwähnte Pyroschwefelsäure gleichfalls mehr als ein Atom Schwefel, ohne zu den Polythionsäuren gerechnet zu werden, da jene in naher Beziehung zur Schwefelsäure steht. Ihre beiden Schwefelatome sind 6werthig, und schon durch Wasserzusatz geht sie in Schwefelsäure über. Von den Polythionsäuren, deren Schwefelatome verschiedenwerthig sind, kennt man keine Anhydride.



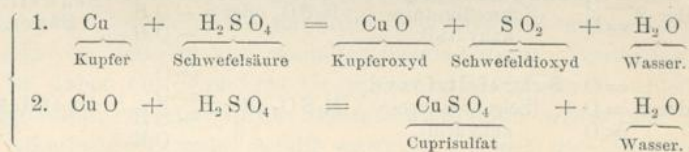
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ Dithionsäure.

$\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$ Trithionsäure.

$\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$ Tetrathionsäure.

$\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$ Pentathionsäure.

Schwefeldioxyd, Schwefligsäureanhydrid, SO_2 , entsteht beim Verbrennen von Schwefel. Zur Herstellung kleiner Mengen des Gases benutzt man die Eigenschaft der Schwermetalle, beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure letztere zu Schwefeldioxyd zu reduciren; das hierbei entstehende Metalloxyd löst sich dann in einer neuen Menge Schwefelsäure zu schwefelsaurem Salz auf. Man kann daher den Vorgang in zwei Theile zerlegt denken, deren Verlauf sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen lässt:

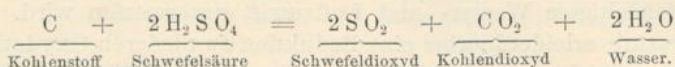


Das Schwefeldioxyd ist ein farbloses, stechend riechendes, die Athmung behinderndes, durch Abkühlung bei -15° oder durch einen Druck von 2 bis 3 Atmosphären zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtbares Gas. Thiere ersticken darin, und brennende Körper erlöschen.

Das Schwefeldioxyd ist ein kräftiges Reduktionsmittel und wirkt auf viele organische, namentlich Pflanzenfarbstoffe bleichend. Es dient daher besonders zum Bleichen von Wolle, Seide, Strohwaaaren, Badeschwämmen, Korkstopfen, in der Papierfabrikation zum Bleichen der Cellulose u. s. w. Da es auf niedere Organismen stark giftig wirkt, so bedient man sich seiner zu Desinfektionszwecken, zum Schwefeln der Weinfässer u. s. w.

Unter dem Namen Pictet-Flüssigkeit kommt ein Gemisch

verflüssigten Schwefeldioxyds und Kohlendioxyds (Kohlensäureanhydrids) in den Verkehr, welches beim Verdampfen hohe Kältegrade erzeugt. Man erhält das Gemisch beim Erhitzen von Kohle mit concentrirter Schwefelsäure und Verdichten durch hohen Druck:

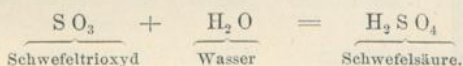


Von Wasser wird das Schwefeldioxyd leicht gelöst zu einer stechend riechenden, stark sauer reagirenden Flüssigkeit (Acidum sulfurosum). Bei 15° werden 9,54 Proc. SO₂ aufgenommen. Die bei 0° gesättigte Lösung scheidet beim Abkühlen auf -5° Krystalle von der Zusammensetzung H₂SO₃ + 14 H₂O aus. Die schweflige Säure oder das Schwefligsäurehydrat kann im freien Zustand als H₂SO₃ nicht abgeschieden werden; die wässrige Lösung giebt beim Erhitzen Schwefeldioxyd ab. Bei der Aufbewahrung der Lösung wird durch Luftzutritt Schwefelsäure erzeugt.

Die sich von der zweibasischen schwefligen Säure H₂SO₃ ableitenden Salze sind saure oder neutrale Sulfite, je nachdem ein oder zwei Wasserstoffatome der Säure durch Metallatome ersetzt sind.

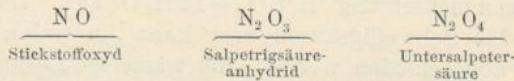
Schwefeltrioxyd, Schwefelsäureanhydrid, SO₃, entsteht beim Leiten eines Gemenges von trockenem Schwefeldioxyd und Sauerstoff über erhitzten Platinschwamm. Zur Darstellung benutzt man zweckmässig die Pyroschwefelsäure (rauchende Schwefelsäure), welche beim Erhitzen Schwefeltrioxyd abgiebt. Dieses kann in einer gekühlten, trockenen Vorlage aufgefangen werden. Auch beim Erhitzen vieler schwefelsaurer Salze (saurer Kaliumsulfat, schwefelsaures Eisenoxydul u. s. w.) entweicht SO₃.

Es bildet lange, durchsichtige Prismen, die sich in Wasser mit zischendem Geräusch zu Schwefelsäure lösen:



Schwefelsäure, Acidum sulfuricum, H₂SO₄. Freie Schwefelsäure ist in einigen Gewässern in der Nähe von Vulkanen beobachtet worden (durch langsame Oxydation des in dem Wasser gelösten Schwefeldioxyds entstanden). Im gebundenen Zustande, in Form schwefelsaurer Salze, kommt die Schwefelsäure sehr häufig vor, z. B. als Gyps, CaSO₄ + 2H₂O, Anhydrit (wasserfreies Calciumsulfat), CaSO₄, Schwerspat (Baryumsulfat), BaSO₄, Cölestin (Strontiumsulfat), SrSO₄, Kieserit (Magnesiumsulfat), MgSO₄ + H₂O u. s. w.

Die schwefelsauren Salze werden zur Gewinnung der Schwefelsäure nicht benutzt, vielmehr dienen hierzu der Schwefel und einige Sulfide. Aus diesen wird beim Verbrennen Schwefeldioxyd gebildet, welches der oxydirenden Einwirkung von Salpetersäure bei gleichzeitigem Wasser- und Luftzutritt unterworfen wird. Die Salpetersäure erleidet hierbei eine Reduktion zu niederen Oxydationsstufen des Stickstoffs. Die Reduktion kann bei mangelndem Luftzutritt bis zum Stickstoffoxydul N_2O , der sauerstoffärmsten Stickstoffverbindung, fortschreiten, doch wird letzteres durch den Luft-sauerstoff nicht wieder in sauerstoffreichere Stickstoffverbindungen übergeführt, während solches bei den übrigen Stickstoffoxyden:



geschieht. Bei der Schwefelsäurebildung muss daher die Reduktion bis zum Stickstoffoxydul möglichst vermieden werden, da dieses für den Schwefelsäureprocess verloren ist. Die drei übrigen Stickstoffoxyde dienen als Sauerstoffüberträger für das Schwefeldioxyd.

Die Fabrikation wird in grossen Räumen, den sog. Bleikammern, vorgenommen, welche von Bleiplatten begrenzt und aussen mit einem Holzgerüst umgeben sind.

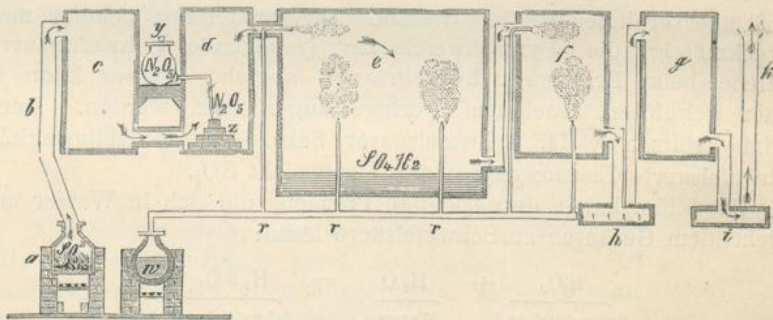
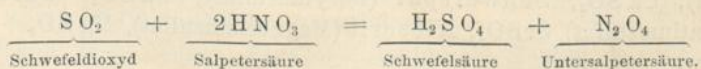


Fig. 24. Schematische Zeichnung eines Bleikammersystems.

Fig. 24 giebt das Bild einer solchen Bleikammeranlage wieder.

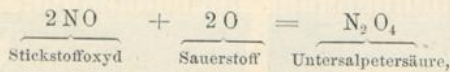
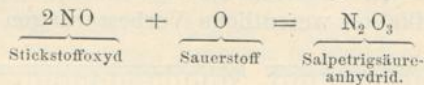
In dem Ofen a wird Schwefel auf einer Eisenplatte verbrannt. Die SO_2 -Dämpfe treten durch das eiserne Rohr b in die Kammer c ein, durchmischen sich hier mit Luft und gelangen sodann dem Luftzuge folgend in die Kammer d, wo sie durch die aus dem Gefässe y auf staffelförmige Gestelle aus Steingut niedertropfende Salpetersäure eine Oxydation erfahren:



Die gleichzeitig gebildete Untersalpetersäure tritt in den Raum e über und wird hier durch einströmenden Wasserdampf, welcher in dem Kessel w erzeugt wird, in Salpetersäure und Stickstoffoxyd zerlegt:

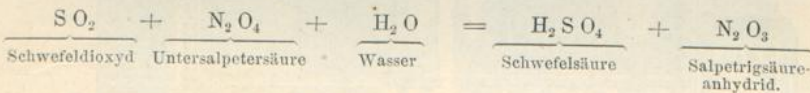
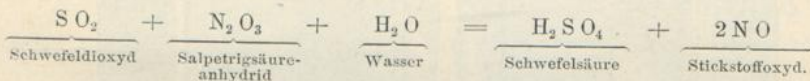


Das Stickstoffoxyd wird durch den Sauerstoff der einströmenden Luft in Salpetrigsäureanhydrid, bez. Untersalpetersäure übergeführt:



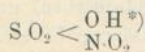
während die Salpetersäure auf neue Mengen Schwefeldioxyd oxydierend einwirkt.

Andererseits führen auch Salpetrigsäureanhydrid und Untersalpetersäure Schwefeldioxyd in Schwefelsäure über:



Die Hauptmenge der gebildeten Schwefelsäure sammelt sich am Boden der Bleikammer e, während die dem Process in dieser Kammer entgangenen Gase noch in den folgenden Kammern f und g, welche durch das mit Abtheilungen versehene Reservoir h verbunden sind, unter Betheiligung von Luftsauerstoff auf Schwefeldioxyd einwirken können. Durch das zweite Reservoir i gelangen die Gase in den Cylinder k, welcher mit schwefelsäuredurchtränkten Coaksstücken gefüllt ist. Hierdurch werden die den Gasen beigemengte Untersalpetersäure und das Stickstoffoxyd zurückgehalten und können in den Betrieb zurückgeleitet werden. Stickstoff, aus der zugeleiteten Luft stammend, und Spuren Untersalpetersäure entweichen durch k in die Atmosphäre.

Tritt in den Kammern ein Mangel an atmosphärischem Sauerstoff ein, so findet, wie bereits erwähnt, eine Reduktion der Stickstoffoxyde bis zu dem für die Schwefelsäurefabrikation unbrauchbaren Stickstoffoxydul statt; bei ungenügendem Zutritt von Wasserdampf entstehen die sog. Bleikammerkrystalle, deren Zusammensetzung durch die Formel

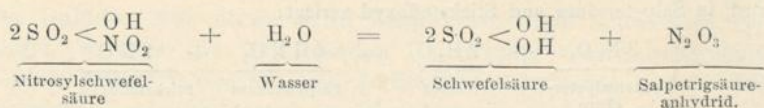


ausgedrückt werden kann.

*) Aufzufassen als Schwefelsäure $\text{SO}_2 < \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array}$, in welcher eine Hydroxylgruppe durch die einwerthige $\text{--N} \begin{array}{c} \text{V} \\ \text{=O} \\ \text{=O} \end{array}$ -Gruppe ersetzt ist.

Schule der Pharmacie. II.

Diese „Nitrosylschwefelsäure“ zerfällt mit Wasser in Schwefelsäure und Salpetrigsäureanhydrid:



Durch Verbindung der Bleikammern mit dem Glover- und dem Gay-Lussac-Thurm, deren Anlage Fig. 25 veranschaulicht, hat die Schwefelsäurefabrikation wesentliche Verbesserungen erfahren.

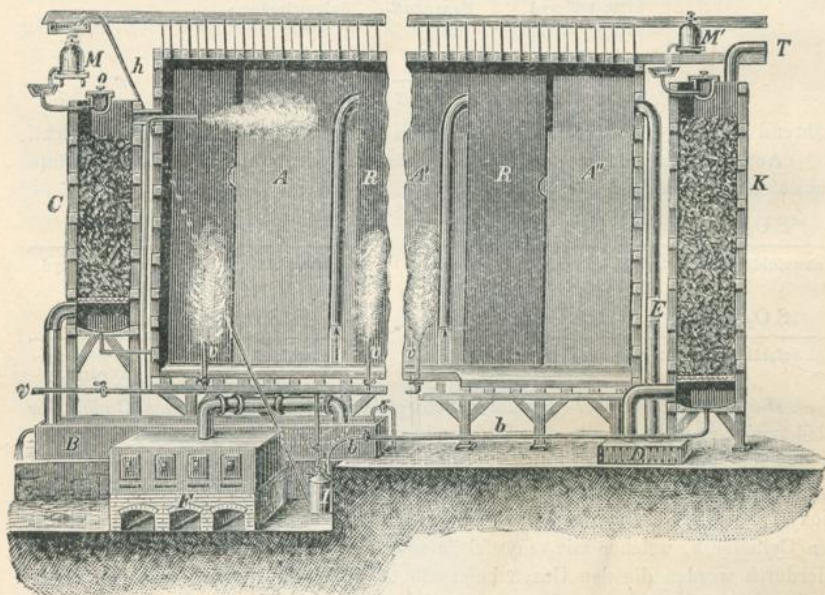


Fig. 25. Fabrikation von Schwefelsäure: Bleikammern mit Glover- und Gay-Lussac-Thurm.

In dem Ofen F wird Schwefeldioxyd durch Verbrennen von Schwefel oder Kiesen erzeugt. Das Gas tritt neben atmosphärischer Luft, Salpetersäure und Untersalpetersäure, welche letzteren beiden aus einem Gemisch von Natriumnitrat und Schwefelsäure in die Feuerung des Ofens eingesetzten Tiegeln entwickelt werden, in den Kühlraum B ein und gelangt von hier in den mit Coaks (neuerdings auch mit Steingutscherben) gefüllten Glover-Thurm C. In diesen rieselt von oben Schwefelsäure, Untersalpetersäure und Salpetersäure (Nitrose Säure) enthaltend, welche die in ihr enthaltenen Oxyde des Stickstoffs an das heisse Dampfgemisch abgibt. Das Gasmisch tritt nun in die Bleikammern A A' A'' ein (A' ist verkürzt wiedergegeben), in welche durch v Wasserdampf einströmt und die Bildung der Schwefelsäure vollenden hilft. Die Gase der letzten Kammer A'' (hauptsächlich Luftstickstoff, Untersalpetersäure, Stick-

stoffoxyd) werden durch das Rohr E und den Behälter D in den mit Coaksstücken gefüllten Gay-Lussac-Thurm K geleitet, in welchen concentrirte Schwefelsäure einfließt. Diese nimmt salpetrige Säure und Untersalpetersäure auf und läuft durch das Rohr b in das Gefäß I ab, von wo sie als Nitrose Säure in den Glover-Thurm gepumpt wird und einen neuen Kreislauf beginnt. Aus dem Glover-Thurm fließt dann die von den Stickoxyden befreite und durch die in diesem Thurm herrschende hohe Temperatur concentrirte Schwefelsäure ab und wird durch eine Druckvorrichtung zum Gay-Lussac-Thurm geleitet.

Die in den Bleikammern sich ansammelnde Schwefelsäure, die sog. Kammersäure, enthält gegen 60 Proc. H_2SO_4 (spec. Gew. 1,55) und wird durch Eindampfen zunächst in Bleipfannen, hierauf folgend in Platingefäßen verstärkt.

Die Kammersäure findet Verwendung bei der Soda-, Pottasche- und Düngerbereitung. Das Eindampfen zwecks Herstellung einer stärkeren Säure kann in Bleipfannen bis gegen 80 Proc. H_2SO_4 -Gehalt geschehen (sp. Gew. 1,72); bei weiterem Eindampfen wird das Blei stärker angegriffen. Die so erhaltene Pfannensäure erhitzt man in Platingefäßen (Destillirblasen) bis gegen 325° und erzielt eine Säure mit 91—92 Proc. H_2SO_4 und dem spec. Gew. 1,830, die sog. rohe oder englische Schwefelsäure das Vitriolöl des Handels.

Dasselbe ist durch Arsenverbindungen, Stickstoffoxyde und Bleisulfat verunreinigt. Man unterwirft die Säure aus Platin- oder Glasretorten der Destillation, beseitigt die zuerst übergehenden Antheile und erhält bei einem Siedepunkt von 327° eine reine Schwefelsäure mit nur noch $1-1\frac{1}{2}$ Proc. Wasser. Das Arsen scheidet man zweckmässig vor der Destillation durch Schwefelwasserstoff ab oder führt es, falls es in Form arseniger Säure anwesend, durch Einleiten von Salzsäuregas in die heisse Schwefelsäure in leicht flüchtiges Arsentrichlorid über.

Die reine Schwefelsäure bildet eine farb- und geruchlose, ölige Flüssigkeit, die mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältniss klar gemischt werden kann. Hierbei findet eine starke Erwärmung und Raumverminderung statt. Man hat beim Vermischen von Wasser mit Schwefelsäure die Vorsicht zu gebrauchen, die Schwefelsäure in das Wasser zu giessen, nicht umgekehrt, da in letzterem Falle durch die plötzliche starke Erhöhung der Temperatur ein Umherspritzen der Schwefelsäure eintreten kann.

Zur Herstellung der verdünnten Schwefelsäure, des *Acidum sulfuricum dilutum* des Deutschen Arzneibuches, verfährt man in der Weise, dass man 5 Th. Wasser in einer Porcellanschale oder Porcellanmensur abwägt und dazu in dünnem Strahl unter

Umrühren mit einem Glasstab 1 Th. Schwefelsäure einfließen lässt. Nach dem Erkalten füllt man die Flüssigkeit in die Vorrathsflasche.

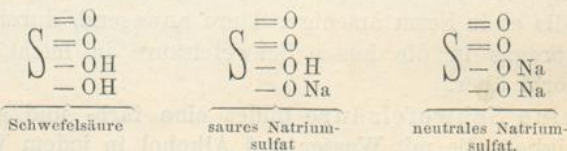
Die concentrirte Schwefelsäure hat grosse Neigung, Wasser aufzunehmen, ja vermag sogar häufig chemischen Körpern unter Zerstörung des Moleküls Wasser zu entziehen. Ein solcher Vorgang spielt sich z. B. ab, wenn man ein Stückchen Kork mit Schwefelsäure in Berührung bringt; derselbe schwärzt sich nach wenigen Minuten.

Die wasserentziehende Eigenschaft der Schwefelsäure benutzt man zum Trocknen von Gasen, welche man durch eine mit Schwefelsäure gefüllte Waschflasche leitet, zum Füllen von Exsiccatoren (von der äusseren Luft abgeschlossene Räume, in welchen feuchte Körper der trocknenden Wirkung der Schwefelsäure ausgesetzt werden) u. s. w.

Als Reagenz auf Schwefelsäure dienen die löslichen Baryumsalze (Baryumchlorid, Baryumnitrat), deren Lösung beim Vermischen mit Schwefelsäure oder schwefelsauren Salzen einen weissen, sehr schwer löslichen Niederschlag von Baryumsulfat giebt:



Die Schwefelsäure bildet zwei Reihen von Salzen, saure schwefelsaure, in welchen nur ein Hydroxylwasserstoff durch Metall ersetzt ist, und neutrale schwefelsaure Salze, in denen es deren zwei sind:

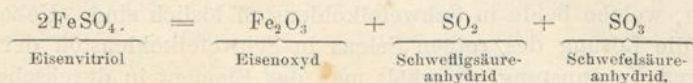


Pyroschwefelsäure, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$, bildet den Hauptbestandtheil der rauchenden Schwefelsäure, des Acidum sulfuricum fumans. Dasselbe wurde in früheren Zeiten, besonders in Nordhausen am Harz, durch Destillation von entwässertem, schwefelsaurem Eisenoxydul (Ferrosulfat, Eisenvitriol) erhalten und seiner dicken, ölartigen Beschaffenheit wegen auch Nordhäuser Vitriolöl genannt.

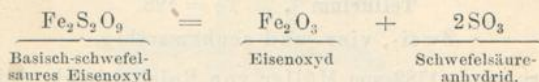
Der Eisenvitriol, welcher durch Rösten von Schwefelkies, Auslaugen, Abdampfen und scharfes Trocknen, bis das Krystallwasser grösstentheils entwichen, sehr billig hergestellt wird, zerfällt bei

H_2SO_4
 H_2SO_4
wird H_2O

starkem Erhitzen in Eisenoxyd, Schwefligsäureanhydrid und Schwefelsäureanhydrid:



Die in den Vorlagen befindlichen kleinen Mengen Wasser lösen das Schwefelsäureanhydrid unter Bildung theils von Schwefelsäure, theils von Pyroschwefelsäure. In Böhmen verwendet man zur Darstellung der letzteren ein basisch-schwefelsaures Eisenoxyd, bei welchem die Bildung von nicht verwerthbarem Schwefligsäureanhydrid vermieden wird:



Die in den Retorten befindlichen, im Wesentlichen aus Eisenoxyd bestehenden Rückstände besitzen eine schön rothe bis braunrothe Farbe und werden unter dem Namen Caput mortuum, Colcothar Vitrioli zur Herstellung einer Anstrichfarbe benutzt.

Die rauchende Schwefelsäure stösst an der Luft dichte, weisse Dämpfe aus, beim Abkühlen scheiden sich grosse, farblose Krystalle der Pyroschwefelsäure ab, die bei 35° wieder schmelzen.

Selen.

Selenium*). Se = 79.

Zwei-, vier- und sechswerthig.

Das Selen wurde 1817 von Berzelius in dem Bleikammerschlamm einer Schwefelsäurefabrik in Schweden zuerst aufgefunden.

Vorkommen. Das Selen ist ein seltenes Element und findet sich in sehr geringer Menge in dem Schwefel der liparischen Inseln, ferner in vielen Kiesen und Blenden.

Gewinnung. Der Flugstaub aus den Röstgaskanälen oder der Schlamm aus den Bleikammern der Schwefelsäurefabriken wird mit Wasser angerührt, Salpetersäure hinzugefügt, bis die rothe Farbe verschwunden ist, die jetzt Selen-säure enthaltende Masse durch Eindampfen von der Salpetersäure befreit und mit Salzsäure ausgekocht. Beim Einleiten von schwefliger Säure scheidet sich das Selen sodann in rothem, amorphem Zustande ab.

*) Von σελήνη (selene) Mond, deshalb so genannt, weil es mit dem einige Jahre zuvor entdeckten Tellur von tellus, die Erde, grosse Aehnlichkeit besitzt.

Eigenschaften. Das Selen ist in verschiedenen allotropischen Zuständen bekannt, als schwarze amorphe und als rothe amorphe Masse, welche beide in Schwefelkohlenstoff löslich sind. Ueberlässt man die Lösung des rothen Selens in Schwefelkohlenstoff der freiwilligen Verdunstung, so erhält man das Element in durchscheinenden, dunkelrothen Krystallen.

Die Verbindungen des Selens sind denjenigen des Schwefels entsprechend zusammengesetzt und zeigen ein ähnliches Verhalten.

Tellur.

Tellurium*). $\text{Te} = 128.$

Zwei-, vier- und sechswerthig.

Das Tellur wurde 1782 von Müller von Reichenbach entdeckt.

Vorkommen. Das Tellur findet sich sehr selten, meist in Verbindung mit Metallen, doch ist es auch in freiem Zustande beobachtet worden. Unter seinen Metallverbindungen sind der Tetradymit (Tellurwismuth), das Tellurblei (mit Blei und Silber), das Schrifterz (mit Gold und Silber) die wichtigsten.

Gewinnung. Man glüht Tellurwismuth mit Kaliumcarbonat, laugt das Tellurkalium aus und überlässt die Lösung der Einwirkung der Luft, wobei Tellur als graues Pulver abgeschieden wird.

Eigenschaften. Das Tellur bildet, durch Destillation im Wasserstoffstrom gereinigt, ein metallisch glänzendes, sprödes Element, welches sich in Schwefelkohlenstoff nicht löst, wohl aber von conc. Schwefelsäure mit rother Farbe aufgenommen wird. Es verbrennt, an der Luft erhitzt, ohne Geruch mit bläulicher Flamme zu weissem Tellurigsäureanhydrid TeO_2 . Von Salpetersäure wird letzteres zu telluriger Säure H_2TeO_3 gelöst. Das Kaliumsalz der Tellursäure, Kalium telluricum, K_2TeO_4 , ist bei Nachtschweissen der Phthisiker angewendet worden.

Stickstoff.

Nitrogenium**). $\text{N} = 14.$

Drei- und fünfwerthig.

Der Stickstoff wurde 1777 fast gleichzeitig von Scheele und Lavoisier als Bestandtheil der atmosphärischen Luft erkannt.

*) Ableitung s. unter Selen.

***) Die französische Bezeichnung Azot leitet sich ab von α privativum und $\zeta\acute{o}\eta$ Leben und besagt dasselbe, wie die deutsche Bezeichnung „Stickstoff“.

Vorkommen. Der Stickstoff findet sich im freien Zustande als Bestandtheil der atmosphärischen Luft, im gebundenen mit Wasserstoff als Ammoniak und dessen Salze, mit Sauerstoff als salpetrig- und salpetersaure Salze, sowie endlich in vielen organischen Verbindungen (Eiweissstoffe, Harnstoff, in den Pflanzenbasen u. s. w.).

Darstellung. 1. Man kann den Stickstoff aus der Luft darstellen, indem man derselben den Begleiter des Stickstoffs, den Sauer-



Fig. 26. Verbrennen von Phosphor unter einer Glasglocke.

stoff, entzieht. Das geschieht z. B. durch brennenden Phosphor. Zündet man ein Stückchen Phosphor in einem auf Wasser schwimmenden Schälchen an und stülpt darüber eine Glasglocke (Fig. 26), so brennt der Phosphor weiter, so lange noch Sauerstoff unter der Glocke vorhanden ist. Der Phosphor vereinigt sich mit dem Sauerstoff zu Phosphorpentoxyd, welches sich in dem absperrenden Wasser

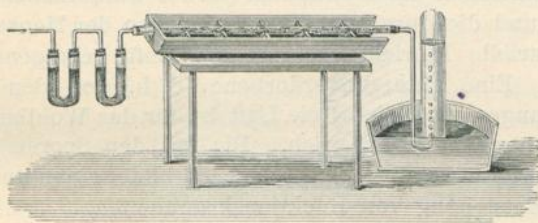


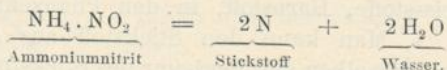
Fig. 27. Leiten von Luft über glühende Kupferspiralen.

löst. Der verminderte Luftraumtheil beträgt nahezu $\frac{1}{5}$ und wird durch das nachdrängende Wasser angefüllt, während die oberen $\frac{1}{5}$ Raumtheile Stickstoff enthalten.

2. Ganz reinen Stickstoff erhält man aus der Luft, indem man diese zunächst durch Kalilauge, sodann durch concentrirte Schwefelsäure (zur Befreiung von Kohlensäure und Wasserdampf) und endlich durch eine mit Kupferspiralen gefüllte und zum Rothglühen erhitzte

Röhre leitet (Fig. 27). Das glühende Kupfer bindet den Sauerstoff, während Stickstoff entweicht.

3. Erhitzt man salpetrigsaures Ammon (Ammoniumnitrit), so zerfällt dasselbe in Stickstoff und Wasser:



Eigenschaften. Der Stickstoff ist ein farb- und geruchloses Gas vom spec. Gew. 0,9713 (Luft = 1), welches durch hohen Druck und hohe Kältegrade zu einer Flüssigkeit verdichtet werden kann. Der Stickstoff ist nicht brennbar, brennende Körper erlöschen darin, Thiere ersticken in reinem Stickstoff (daher sein Name). Seine Gegenwart in der Luft mildert die heftigen Oxydationswirkungen des Sauerstoffs. Nur mit wenigen Elementen verbindet sich der Stickstoff bei deren Zusammentreffen, zuweilen erst unter dem Einfluss der Electricität.

Die atmosphärische Luft.

Die unsern Erdball umgebende Gasschicht besteht im Wesentlichen aus einem Gemenge von 79,07 Raumtheilen (oder 76,87 Gewichtstheilen) Stickstoff und 20,93 Raumtheilen (oder 23,13 Gewichtstheilen) Sauerstoff, welchen Bestandtheilen kleine Antheile Wasserdampf, Kohlendioxyd, Kohlensäuren und salpetrigsauren Ammons, Wasserstoffsperoxyd u. s. w. beigemischt sind. Die unteren Schichten der atmosphärischen Luft enthalten ferner Staubtheilchen, Mikroorganismen und die durch das Zusammenleben der Menschen, durch deren industrielle Einrichtungen in die Luft gelangenden Verunreinigungen. Eine gute, unverdorbene, d. h. von den genannten Verunreinigungen möglichst freie Luft ist für das Wohlbefinden aller Lebewesen durchaus erforderlich. Die mit den Sporen pathogener Bakterien durchsetzte atmosphärische Luft bildet einen unmittelbaren Anlass zur Entstehung von Infektionskrankheiten.

Das Verhältniss zwischen Stickstoff und Sauerstoff in der Luft ist zu allen Jahres- und Tageszeiten und aller Orten nahezu unverändert gefunden worden. Die in der Atmosphäre vorkommende Menge Wasserdampf beträgt durchschnittlich 0,5—1, die des Kohlendioxyds durchschnittlich 0,04 Raumtheile in 100 Raumtheilen Luft.

1 Liter Luft wiegt bei 0° und 760 mm Barometerstand 1,295 g, ist also 773 mal leichter als 1 Liter Wasser, hingegen 14,46 mal schwerer als Wasserstoff. Der Druck, welchen die Luft auf die Erdoberfläche ausübt, wird durch die Höhe der Quecksilbersäule

(Barometer) gemessen, welcher sie das Gleichgewicht hält. Bei 0° ist die Höhe dieser Säule am Meeresspiegel im Mittel = 760 mm. Je weiter man sich von der Erdoberfläche entfernt, desto mehr nimmt der Luftdruck ab. Da das spec. Gew. des Quecksilbers = 13,596 ist, so wirkt eine 760 mm hohe Quecksilbersäule auf einen Quadratcentimeter Grundfläche mit einem Drucke von 1033,3 g. Man nennt diesen Druck eine Atmosphäre.

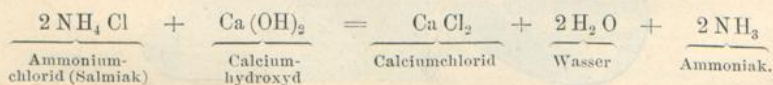
Die zum Athmen erforderliche Reinheit der Luft (in Schulzimmern, Versammlungsräumen) pflegt man nach dem Gehalt an Kohlendioxyd zu bemessen. Ein Gehalt von 0,1 Proc. Kohlendioxyd in Zimmerluft wird als der höchst zulässige bezeichnet. Pettenkofer konnte in mit Menschen überfüllten Räumen bis 0,4 Proc. nachweisen. Eine häufige Erneuerung der Luft in bewohnten Räumen durch Oeffnen von Fenstern und Thüren oder Anbringung zweckmässiger Ventilationsvorrichtungen muss als ein nothwendiges Erforderniss der Gesundheitspflege bezeichnet werden.

Verbindungen des Stickstoffs mit Wasserstoff.

Ammoniak und Hydroxylamin, Stickstoffwasserstoffsäure.

Ammoniak, NH_3 . Ammoniak bildet sich bei der Verwesung stickstoffhaltiger organischer Körper, ebenso bei der trockenen Destillation derselben und ist daher in dem als Nebenerzeugniss erhaltenen Gaswasser der Leuchtgasfabriken enthalten. Es ist darin vorzugsweise an Kohlensäure gebunden. Beim Durchschlagen elektrischer Funken durch feuchte Luft bilden sich salpetrigsaures und salpetersaures Ammon.

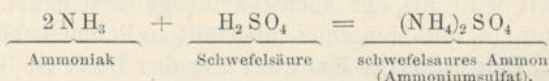
Darstellung. Man gewinnt das Ammoniak durch Erhitzen von Ammoniumsalzen mit starken Basen, wie Calciumhydroxyd, Kalium- oder Natriumhydroxyd. Zur Darstellung benutzt man in der Regel Ammoniumchlorid, welches mit Calciumhydroxyd (gelöschtem Kalk) erhitzt, im Sinne folgender Gleichung zerfällt:



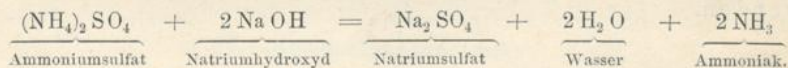
Das sich entwickelnde gasförmige Ammoniak kann, nach dem Trocknen über gebranntem Kalk (Aetzkalk), über Quecksilber aufgefangen oder in Wasser geleitet werden, von welchem es sehr reichlich gelöst wird. Die wässrige Lösung führt den Namen Salmiakgeist, Liquor Ammonii caustici, kommt in verschiedenen Stärke-

graden in den Handel und findet eine ausgedehnte Anwendung in der Technik, in der Medicin, als Reagenz u. s. w.

Das aus den Gaswässern durch Behandeln mit Basen unmittelbar gewonnene Ammoniak ist durch verschiedene Fremdkörper verunreinigt, unter welchen besonders die Pyridinbasen zu nennen sind. Zur Befreiung von diesen und von Schwefelammon leitet man das rohe Ammoniakgas durch Kalkmilch, über feuchtes Eisenhydroxyd, Holzkohle, durch Paraffinöl u. s. w. Um chemisch reines Ammoniak für analytische Zwecke darzustellen, leitet man das Gas nochmals in Säure, z. B. Schwefelsäure:



reingt das Salz durch mehrmaliges Umkrystallisiren und unterwirft es der Behandlung mit Natriumhydroxyd:



Eine Lösung von Ammoniakgas in Weingeist bildet den medicinisch verwendeten Spiritus Dzondii.

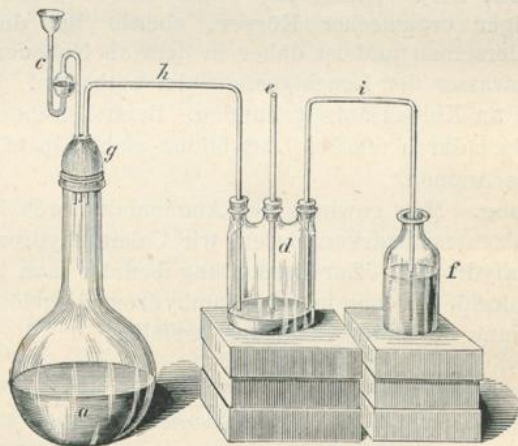


Fig 28. Vorrichtung zur Darstellung von Liquor Ammonii caustici.

Darstellung von Liquor Ammonii caustici. Man füllt den Kolben a (Fig. 28), den man zweckmässig in ein Sandbad einsetzt, mit 10 Th. gepulvertem Ammoniumchlorid, giebt 16 Th. zu Pulver gelöschten Kalk (aus etwa 12 Th. Aetzkalk) hinzu und vermischt mittels eines Holzstabes mit 20 Th. Wasser, so

dass ein gleichmässiger Brei entsteht, welcher den Kolben bis nahe zur Hälfte anfüllen darf. Hierauf verschliesst man mit dem Stopfen g, welcher die Welter'sche Sicherheitsröhre c und das Ableitungsrohr h trägt, dichtet den Stopfen noch mit Leinsamenkitt und beginnt langsam zu erwärmen. Entweichen selbst bei starkem Erhitzen keine Blasen mehr, so zieht man die Röhre e der Waschflasche d aus der Waschflüssigkeit und lässt in das Entwicklungsgefäss durch das Welter'sche Rohr eine genügende Menge Wasser einfliessen, um das Calciumchlorid zu lösen.

Die Vorlage f, welche mit etwa 20 Th. Wasser beschickt war, enthält das Ammoniak gelöst und wird auf das vorgeschriebene spec. Gewicht durch Verdünnen mit Wasser gebracht. Der officinelle Salmiakgeist soll das spec. Gewicht 0,960 besitzen, was einem Gehalt an 10 Proc. NH_3 entspricht.

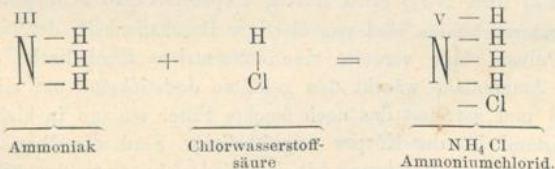
Zur Herstellung grösserer Mengen Ammoniak benutzt man zweckmässig gusseiserne Entwicklungsflaschen.

Eigenschaften. Das Ammoniak ist ein farbloses Gas von äusserst stechendem Geruch. Spec. Gew. auf Luft bezogen = 0,591. Durch Abkühlung auf -40° oder durch einen Druck von 7 Atmosphären bei 10° lässt es sich zu einer dünnen, das Licht stark brechenden Flüssigkeit verdichten. Von Wasser wird das Ammoniak in grosser Menge aufgenommen. 1 Raumtheil Wasser löst bei 0° und 760 mm Druck 1050 Raumtheile Ammoniakgas.

Lässt man durch Ammoniakgas anhaltend elektrische Funken schlagen, so zerlegt sich das Gas in Stickstoff und Wasserstoff, indem sich der ursprüngliche Gasraumtheil verdoppelt.

Nähert man dem Ammoniakgas einen mit einem Salzsäuretropfen benetzten Glasstab, so bildet sich ein weisser Nebel (Ammoniumchlorid).

Das Ammoniak geht mit Säuren krystallisirbare Salze ein; dieselben entstehen durch Addition, indem der dreiwertige Stickstoff des Ammoniaks in den fünfwerthigen Zustand übergeht:



Die Gruppe NH_4 ist einwerthig und übernimmt in ihren Verbindungen mit Säureresten die Rolle eines einwerthigen Metalls. Sie führt den Namen „Ammonium“; ihre Salze heissen „Ammoniumsalze“ (s. später!).

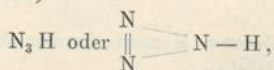
Auf Zusatz starker Basen zu den Ammoniumsalzen werden

letztere — besonders leicht beim Erwärmen — zerlegt, und Ammoniak entweicht gasförmig.

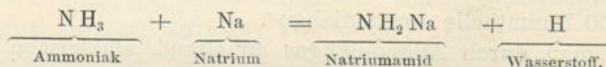
Hydroxylamin, NH_2OH , kann als ein Ammoniak aufgefasst werden, in welchem 1 Wasserstoffatom durch die Hydroxylgruppe ersetzt ist. Der Körper bildet sich durch Einwirkung von nascerendem Wasserstoff auf die meisten Stickstoffoxyde und pflegt durch Einwirkung von Zink und verdünnter Salzsäure auf Salpetersäureäthyläther dargestellt zu werden.

Die Lösung der freien Base ist eine alkalisch reagirende Flüssigkeit mit stark reducirenden Eigenschaften. Das salzsaure Salz, Hydroxylaminum hydrochloricum, $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, welches farblose Krystalle bildet, ist als Antisepticum medicinisch verwendet worden.

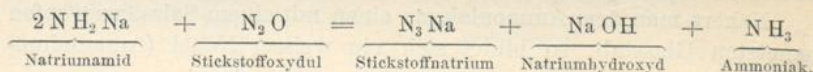
Stickstoffwasserstoffsäure,



bildet einen auf das heftigste explodirenden Körper, dessen Darstellung daher mit Schwierigkeiten verknüpft ist. Die Verbindung besitzt die Eigenschaften einer Säure, d. h. das Wasserstoffatom lässt sich durch Metalle ersetzen. Es sind das Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Silbersalz dargestellt worden. Das Natriumsalz erhält man auf gefahrlose Weise, indem man auf das aus metallischem Natrium und Ammoniak gebildete Natriumamid



Stickstoffoxydul einwirken lässt:



Verbindungen des Stickstoffs mit den Halogenen.

Die Verbindungen des Chlors, Broms und Jods mit dem Stickstoff (NCl_3 , NBr_3 und NJ_3) sind heftig explodirende Körper.

Die ersteren beiden sind von öartiger Beschaffenheit, der Jodstickstoff ein schwarzes Pulver. Man versetzt eine concentrirte alkoholische Jodlösung mit wässerigem Ammoniak, wäscht den gefällten Jodstickstoff auf einem Filter mit Wasser aus und zerreisst das noch feuchte Filter sodann in kleine Stücke (im feuchten Zustand ist der Körper ungefährlich). Sind dieselben lufttrocken geworden, so genügt die Berührung mit einer Federfahne, um eine heftige Explosion zu veranlassen. (Vorsicht bei der Darstellung!)

Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff.

Der Stickstoff bildet mit dem Sauerstoff folgende Oxyde und Hydroxyde:

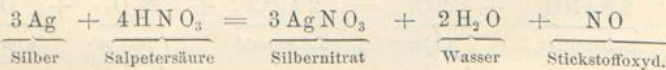
Oxyde:		Hydroxyde:	
$\overset{\text{II}}{\text{N}_2\text{O}}$ oder $\begin{array}{c} \text{N} \\ \parallel \\ \text{N} \end{array} > \text{O}$	Stickstoffoxydul (Stickoxydul).		
N_2O_2	Stickstoffoxyd*) (Stickoxyd).		
$\overset{\text{III}}{\text{N}_2\text{O}_3}$ oder $\begin{array}{c} \text{N} = \text{O} \\ > \text{O} \\ \text{N} = \text{O} \end{array}$	Stickstofftrioxyd (Salpetrigsäure- anhydrid).	HNO_2 oder $\begin{array}{c} = \text{O} \\ \text{N} - \text{O} \text{H} \end{array}$	Salpetrige Säure.
$\overset{\text{V}}{\text{N}_2\text{O}_4}$ oder $\begin{array}{c} \text{N} = \text{O} \\ = \text{O} \\ > \text{O} \\ \text{N} = \text{O} \end{array}$	Stickstofftetroxyd (Salpetrig-Salpeter- säureanhydrid, Untersalpetersäure).		
$\overset{\text{V}}{\text{N}_2\text{O}_5}$ oder $\begin{array}{c} \text{N} = \text{O} \\ = \text{O} \\ > \text{O} \\ \text{N} = \text{O} \\ = \text{O} \end{array}$	Stickstoffpentoxyd (Salpetersäure- anhydrid).	HNO_3 oder $\begin{array}{c} = \text{O} \\ \text{N} = \text{O} \\ - \text{O} \text{H} \end{array}$	Salpetersäure.

Stickstoffoxydul, Stickstoffmonoxyd, N_2O , entsteht durch Reduktion höherer Oxyde des Stickstoffs und wird praktisch dargestellt durch Erhitzen von Ammoniumnitrat, welches in Stickstoffoxydul und Wasser zerfällt:



Das Stickstoffoxydul bildet ein farbloses, schwach süßlich riechendes und schmeckendes Gas, welches durch Abkühlung auf -88° oder durch einen Druck von 30 Atmosphären bei 0° sich zu einer farblosen Flüssigkeit verdichten lässt. Wird das Gas in kleiner Menge eingeathmet, so verursacht es einen Rausch, weshalb der Körper auch Lust- oder Lachgas genannt wird. In grösserer Menge eingeathmet, erzeugt es einen bewusst- und gefühllosen Zustand und wird deshalb bei kleineren Operationen, besonders bei schmerzhaften Zahnoperationen in Gebrauch gezogen.

Stickstoffoxyd, NO , entsteht als Reduktionsstoff der Salpetersäure beim Auflösen von Schwermetallen in derselben:

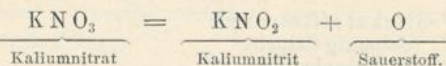


Es ist ein farbloses, durch hohen Druck und hohe Kälte verdichtbares Gas,

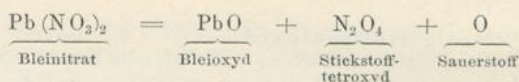
*) Die Molekularformel für das Stickstoffoxyd wird allgemein als NO bezeichnet, für welches die Konstitution einer ungesättigten Verbindung $-\overset{\text{III}}{\text{N}}=\text{O}$ angenommen wird. Der Uebersichtlichkeit halber ist die Formel in obiger Zusammenstellung verdoppelt.

das sich an der Luft schnell zu Stickstofftetroxyd oxydirt. Eine kalte concentrirte Lösung von Eisenvitriol löst das Stickstoffoxyd mit braunrother Farbe; beim Erwärmen entweicht das Gas wieder.

Stickstofftrioxyd, N_2O_3 , entsteht beim Durchleiten eines Gemenges von 4 Raumtheilen Stickstoffoxyd und 1 Raumtheil Sauerstoff durch ein stark abgekühltes Rohr und wird praktisch dargestellt durch Erwärmen von arseniger Säure mit concentrirter Salpetersäure. Tiefblaue Flüssigkeit. Das von dem Stickstofftrioxyd sich ableitende Hydrat, die salpetrige Säure, ist in reinem Zustande nicht bekannt, nur in wässriger Lösung und in ihren Salzen, den Nitriten. Letztere entstehen durch Erhitzen der salpetersauren Salze:

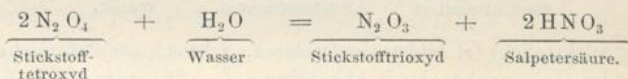


Stickstofftetroxyd ^{*)}, N_2O_4 , entsteht beim Erhitzen von Bleinitrat:

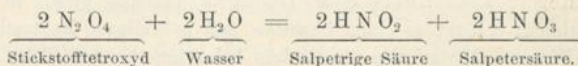


und Verdichten der Dämpfe in einem U-förmigen Rohre durch eine Kältemischung. Flüssigkeit, die bei -9° zu farblosen Krystallen erstarrt. Schon wenig über 0° beginnt sich die farblose Flüssigkeit unter Zersetzung gelb zu färben; bei höherer Temperatur geht sie in rothbraunen Dampf über.

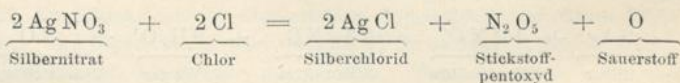
Vermischt man flüssiges Stickstofftetroxyd mit wenig Wasser, so färbt es sich grün, indem sich blaues Stickstofftrioxyd und Salpetersäure bilden:



Bei Zusatz von mehr Wasser entsteht eine farblose Mischung von salpetriger Säure und Salpetersäure:

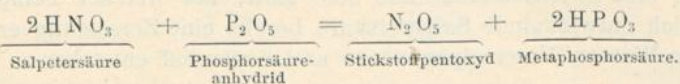


Stickstoffpentoxyd, N_2O_5 , entsteht beim Ueberleiten von Chlor über trockenes, bis 100° erhitztes Silbernitrat:



^{*)} Das Stickstofftetroxyd müsste zufolge der Dampfdichtebestimmung als Stickstoffdioxyd NO_2 $\left(\begin{array}{c} \text{Konstitution} \\ \text{V} = \text{O} \\ \text{--- N ---} \\ \text{= O} \end{array} \right)$ bezeichnet werden, doch entscheidet man sich auf Grund seines Zerfalles in salpetrige und Salpetersäure beim Zusatz von Wasser für die Formel N_2O_4 .

oder durch Destillation eines Gemisches von wasserfreier Salpetersäure und Phosphorsäureanhydrid:

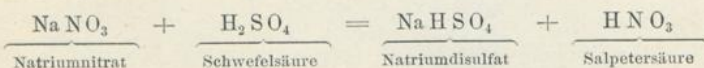


Farblose, rhombische Säulen, die schon beim Aufbewahren sich unter Explosion in Sauerstoff und Stickstofftetroxyd zersetzen.

Salpetersäure. Acidum nitricum, HNO_3 . Die Salpetersäure findet sich in der Natur nur in Form von Salzen, den Nitraten. Dieselben führen den Namen Salpeter*). Man unterscheidet zwischen Natron- oder Chilisalpeter (salpetersaures Natrium, Natriumnitrat, in grossen Lagern in Chile vorkommend), Kalisalpeter (salpetersaures Kalium, Kaliumnitrat) und dem in der Nähe von Aborten an den Wänden auskrystallisirenden Kalksalpeter (Mauersalpeter, salpetersaures Calcium, Calciumnitrat).

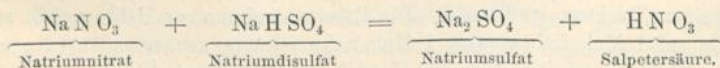
Zur Darstellung der Salpetersäure dienen entweder Kalium- oder Natriumnitrat, welche mit Schwefelsäure der Destillation unterworfen werden. Je nach der Reinheit der angewendeten Rohstoffe erhält man die nach ihrem Reinheitsgrad verschieden bezeichneten Handelssäuren (rohe Salpetersäure, reine Salpetersäure); je nach dem Mengenverhältniss der auf einander einwirkenden Körper (Schwefelsäure und Salpeter) werden gewöhnliche oder rauchende Salpetersäure gebildet.

Lässt man auf 1 Molekül Kalium- oder Natriumnitrat 1 Molekül Schwefelsäure einwirken:



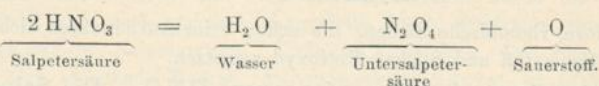
so hinterbleibt Natriumdisulfat, während Salpetersäure entweicht. Dieser Vorgang vollzieht sich schon bei verhältnissmässig niedriger Temperatur (gegen 150°).

Verwendet man hingegen auf 2 Moleküle Salpeter nur 1 Molekül Schwefelsäure, so wird zunächst, wie in dem ersten Falle, die Bildung von Natriumdisulfat und das Entweichen von 1 Molekül Salpetersäure erfolgen, hierauf aber das entstandene Natriumdisulfat auf das zweite noch nicht angegriffene Molekül Natriumnitrat einwirken:



*) Abgeleitet von Sal petrae wegen des Vorkommens in porösen alkalischen Gebirgs- und Erdschichten.

Die Zerlegung des Natriumnitrats durch das Natriumdisulfat findet erst zwischen 200° und 300° statt, bei welcher Temperatur die sich entwickelnde Salpetersäure bereits eine Zersetzung erleidet, indem Wasser, Untersalpetersäure und Sauerstoff entstehen:



Man erhält daher ein Gemisch von Salpetersäure und Untersalpetersäure. Aus einem solchen besteht die rauchende Salpetersäure des Handels.

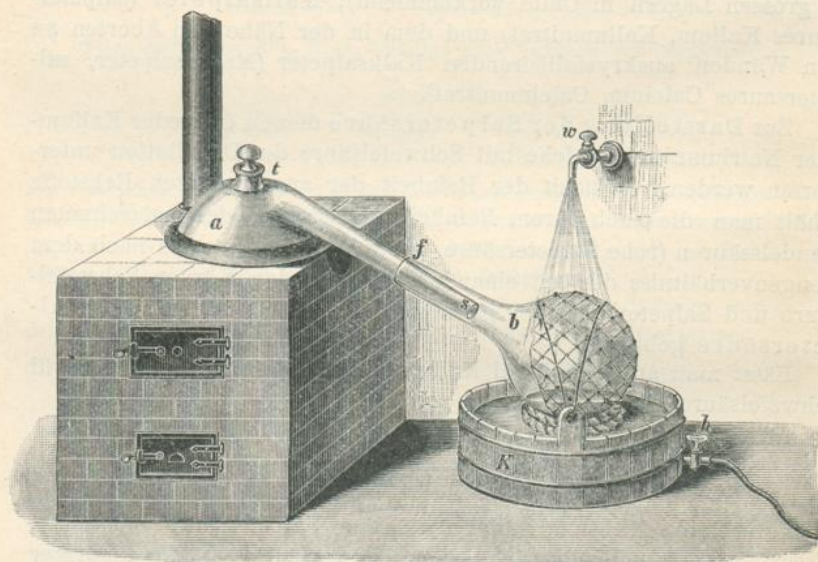


Fig. 29. Vorrichtung zur Destillation von Salpetersäure.

Darstellung von reiner Salpetersäure. Man giebt in die in ein Sandbad eingesetzte Retorte *a* (Fig. 29) gepulvertes, gereinigtes Kaliumnitrat, legt den Rundkolben *b* vor, so dass der Retortenschnabel *s* bis nahe zur beginnenden Wölbung der Vorlage *b* reicht und lässt durch den Tubus *t* eine dem Kaliumnitrat gleiche Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure mittels eines langröhrigen Trichters einfließen. Die Retorte darf nur zur Hälfte gefüllt sein.

Da auf 1 Mol. Kaliumnitrat 1 Mol. Schwefelsäure genommen werden soll und die englische Schwefelsäure des Handels gegen 92 Proc. H_2SO_4 enthält, so entsprechen zufolge den stöchiometrischen Verhältnissen zwischen

Kaliumnitrat und Schwefelsäure



101



98

gleiche Gewichtstheile beider Körper nahezu der theoretischen Forderung.

Ueber die in dem Kühlkübel K auf einem Strohkranze ruhende Vorlage b ist ein weitmaschiges Netz gezogen, auf welches aus der Wasserleitung w das Kühlwasser auffliesst und durch den Hahn h wieder abläuft.

Man beginnt langsam zu feuern. Zu Anfang der Destillation entwickeln sich, da der Salpeter selten frei von Kaliumchlorid ist, braunrothe Dämpfe, welche aus Chlor und Untersalpetersäure bestehen. Diese Dämpfe dringen zum Theil aus der Fuge f hervor, zum Theil werden sie von dem gegen 150° übergehenden Destillat gelöst.

Man füllt nach beendigter Destillation die in der Vorlage befindliche gelbliche Flüssigkeit in eine andere Retorte, setzt diese in ein Sandbad, legt abermals eine Vorlage vor und erhitzt so lange, bis das übergehende Destillat farblos wird und auf Chlor nicht mehr reagirt (nach dem Verdünnen mit Wasser auf Zusatz von Silbernitratlösung keine Trübung mehr giebt). Hierauf verdünnt man die in der Retorte zurückgebliebene Flüssigkeit mit destillirtem Wasser auf das gewünschte spezifische Gewicht der Salpetersäure.

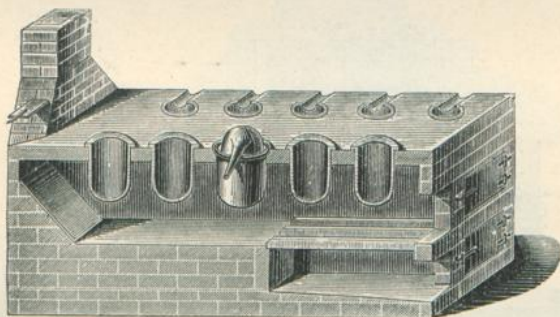


Fig. 30. Galeerenofen zur Darstellung von roher Salpetersäure.

Sollte die Säure in Folge eines geringen Gehaltes an Untersalpetersäure noch eine gelbliche Färbung haben, so bringt man die Flüssigkeit in einen Kolben, setzt diesen derartig in ein Sandbad, dass der Hals geneigt ist, wodurch ein Abfließen der Gase befördert wird, und erhitzt auf 110° , bis die Säure farblos geworden ist.

Verwendet man an Stelle des Kaliumnitrats das billigere, gereinigte Natriumnitrat, so fügt man zu 100 Th. des letzteren 125 Th. englischer Schwefelsäure hinzu und verfährt im Uebrigen wie oben.

Die reine Salpetersäure des Deutschen Arzneibuches bildet eine klare, farblose, in der Wärme völlig flüchtige Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,153 (= 25 Proc. HNO_3).

Darstellung von roher Salpetersäure. Die Darstellung wird meist in Schwefelsäurefabriken vorgenommen, indem man die rohe Schwefelsäure (Pfanensäure) auf Chilialpeter einwirken lässt. Die Destillation wird entweder aus gläsernen oder häufiger aus gusseisernen Retorten bewirkt. In ersterem Falle befinden sich eine grössere Anzahl solcher Retorten in eiserne Kapellen eingesetzt, welche zu einem sog. „Galeerenofen“ (Fig. 30) vereinigt sind und gleichzeitig geheizt werden können. Mit den Retorten verbindet man in der Regel aus Thon gefertigte Vorlagen, wie sie Fig. 31 veranschaulicht.

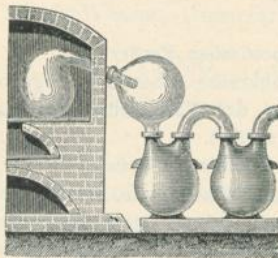


Fig. 31. Vorlagen für die Destillation roher Salpetersäure.

Ein zur Destillation von roher Salpetersäure benutzter gusseiserner Blasenapparat ist in Fig. 32 abgebildet.

Die Blase A wird von der Flamme ganz umgeben. Die Rauchgase ziehen durch den Gang n ab, können aber auch durch Heraufziehen des Schiebers in den Kanal o geleitet werden und dienen hier zum Anwärmen der als Vorlagen benutzten thönernen Woulf'schen Flaschen C und E, welche durch den gläsernen Vorstoss B mit der Blase A in Verbindung stehen.

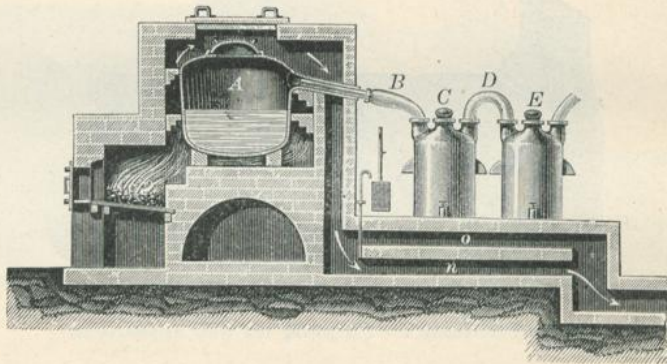


Fig. 32. Eiserner Blasenapparat zur Darstellung roher Salpetersäure.

Die rohe Salpetersäure bildet eine klare, meist gelblich gefärbte, an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,38 bis 1,40 (= 61 Proc. HNO_3). Sie ist verunreinigt mit kleinen Mengen Untersalpetersäure, Chlor, Schwefelsäure, häufig auch Jod und Jodsäure, welche letzteren dem unreinen Chilialpeter entstammen.

Die rohe Salpetersäure führt ausser den Namen Aqua fortis, Spiritus nitri acidus, auch die Bezeichnung Scheidewasser

wegen ihres Verhaltens den Metallen gegenüber, von denen einige gelöst werden (z. B. Silber), andere nicht (z. B. Gold).

Darstellung von rauchender Salpetersäure. Man füllt die Retorte a (Fig. 29) zur Hälfte mit gepulvertem, gereinigtem Kalisalpeter und versieht sie mit der Vorlage b (Fig. 33), welche einen Tubus e und in diesem die Ableitungsröhre d trägt. Letztere mündet in einen Schornstein oder führt die abziehenden Gase in Wasser oder verdünnte Natronlauge.

Man giesst durch ein Trichterrohr die Hälfte Gewichtsmenge englischer Schwefelsäure vom Kaliumnitrat auf letzteres und beginnt zu erhitzen. Etwa die Hälfte der zu erwartenden Salpetersäure geht nur wenig gefärbt über; sobald aber das entstandene Kaliumdisulfat bei höheren Hitzegraden auf das noch

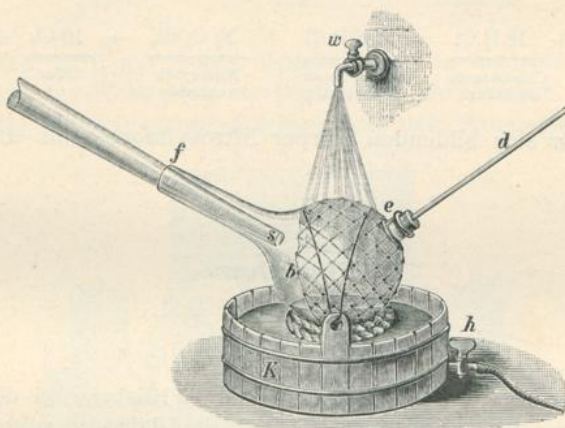


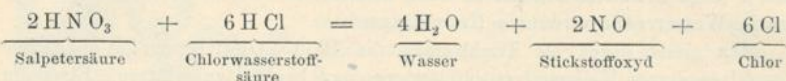
Fig. 33. Vorlage für die Darstellung rauchender Salpetersäure.

unangegriffene zweite Molekül Kaliumnitrat einwirkt, entwickeln sich dunkelbraune Dämpfe von Untersalpetersäure, deren Hauptmenge sich in der Vorlage verdichtet, während ein kleiner Theil nebst freiem Sauerstoff durch das Rohr d abzieht. Die Vorlage muss gut, am besten durch Eiswasser, gekühlt werden. Die Destillation kann als beendigt angesehen werden, wenn der Inhalt der Retorte sich von den braunen Dämpfen entleert.

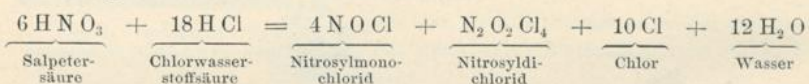
Die rauchende Salpetersäure, *Acidum nitricum fumans*, *Acidum nitroso-nitricum*, *Spiritus Nitri fumans*, bildet eine klare, rothbraune Flüssigkeit, welche erstickende, gelbrothe Dämpfe ausstösst. Spec. Gew. 1,45 bis 1,50. Die rauchende Salpetersäure ist ein sehr starkes Oxydationsmittel; sie wirkt auf viele organische Körper, zuweilen unter Feuererscheinung ein. Bei ihrer Anwendung als Aetzmittel (z. B. auf Warzen) ist Vorsicht geboten. Sie färbt thierische Haut augenblicklich gelb.

Königswasser, *Aqua regis*, so genannt, weil diese Flüssigkeit den König der Metalle, das Gold (auch Platin), zu lösen vermag;

ist ein Gemisch aus 1 Th. Salpetersäure und 3 Th. Chlorwasserstoffsäure. Zwei Moleküle Salpetersäure und 6 Moleküle Chlorwasserstoffsäure reagieren in der Weise aufeinander, dass neben Stickstoffoxyd freies Chlor entsteht, welches dann seine lösende Wirkung auf die Metalle ausübt:



Man erklärt die lösende Wirkung auch durch die nach der Gleichung:



neben Chlor sich bildenden Körper Nitrosylmono- und -dichlorid.

Phosphor.

Phosphorus*). P = 31.

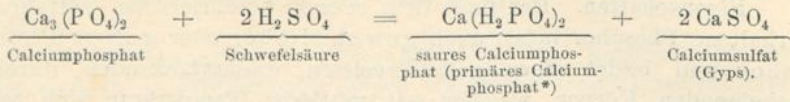
Drei- und fünfwerthig.

Der Phosphor wurde 1669 von Brand in Hamburg bei der trockenen Destillation von Harn zuerst beobachtet und ein Jahrhundert später von Gahn in den Knochen aufgefunden.

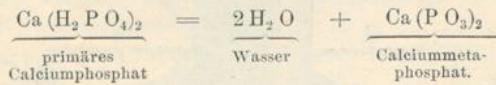
Vorkommen. Der Phosphor kommt in der Natur weit verbreitet vor in Form phosphorsaurer Salze, namentlich als Calciumsalz, aus welchem die Mineralien Phosphorit, Apatit und Osteolith im Wesentlichen bestehen. Durch Verwitterung dieser und anderer, Calciumphosphat enthaltender, Mineralien gelangen die Phosphate in die Ackerkrume, aus welcher sie von den Pflanzen aufgenommen werden und zur Bildung zusammengesetzter anorganischer und organischer Verbindungen dienen. Das Knochengerüst der Thiere besteht ebenfalls zum grossen Theil aus Calciumphosphat.

Darstellung. Man benutzt zur Darstellung des Phosphors die Knochen, die man, nachdem sie von Fett und Leim befreit sind, weiss brennt, pulvert und mit verdünnter Schwefelsäure behandelt. Man erhält hierbei eine Lösung von saurem Calciumphosphat:

*) Abgeleitet von φῶς (phos), Licht und φῶρος (phoros) Träger — der Phosphor leuchtet im Dunkeln.



Nachdem der Gyps sich abgesetzt hat, verdampft man die von letzterem getrennte klare Flüssigkeit zur Trockene und erhitzt bis zur schwachen Rothgluth, worauf das primäre Calciumphosphat unter Wasserverlust in Calciummetaphosphat übergeht:



Letzteres wird mit Kohle vermischt und in Retorten aus feuerfestem Thon bei Weissgluth der Destillation unterworfen. Die Kohle entzieht der Phosphorsäure grösstentheils den Sauerstoff und ver-

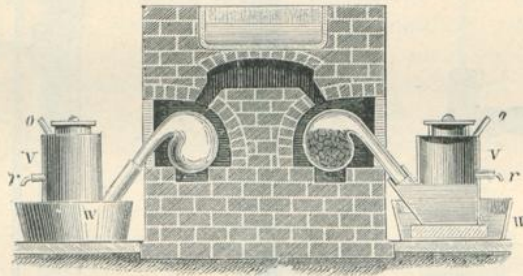
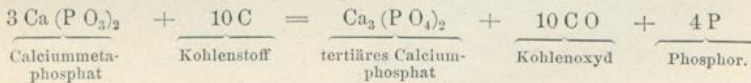


Fig. 34. Destillation von Phosphor.

bindet sich damit zu Kohlenoxyd, welches in die Luft entweicht, während der dampfförmig übergehende Phosphor sich in den Vorlagen unter Wasser verdichtet (Fig. 34).



Zur Reinigung wird der so gewonnene Phosphor nochmals aus gusseisernen Retorten destillirt und nach dem Schmelzen unter Wasser und Pressen durch Leder in Stangen gegossen.

*) Primär deshalb genannt, weil von den drei ersetzbaren Hydroxylwasserstoffatomen der Phosphorsäure $\begin{array}{c} \text{P} \\ \text{— O} \\ \text{— OH} \\ \text{— OH} \\ \text{— OH} \end{array}$ nur ein Wasserstoffatom ersetzt ist.

Eigenschaften. Der nach dem soeben beschriebenen Verfahren erhaltene Phosphor heisst auch gewöhnlicher oder gelber Phosphor und bildet einen gelblichweissen, wachsglänzenden, durchscheinenden Körper, welcher bei mittlerer Temperatur sich mit einem Messer schneiden lässt. Er schmilzt bei 44° und siedet bei

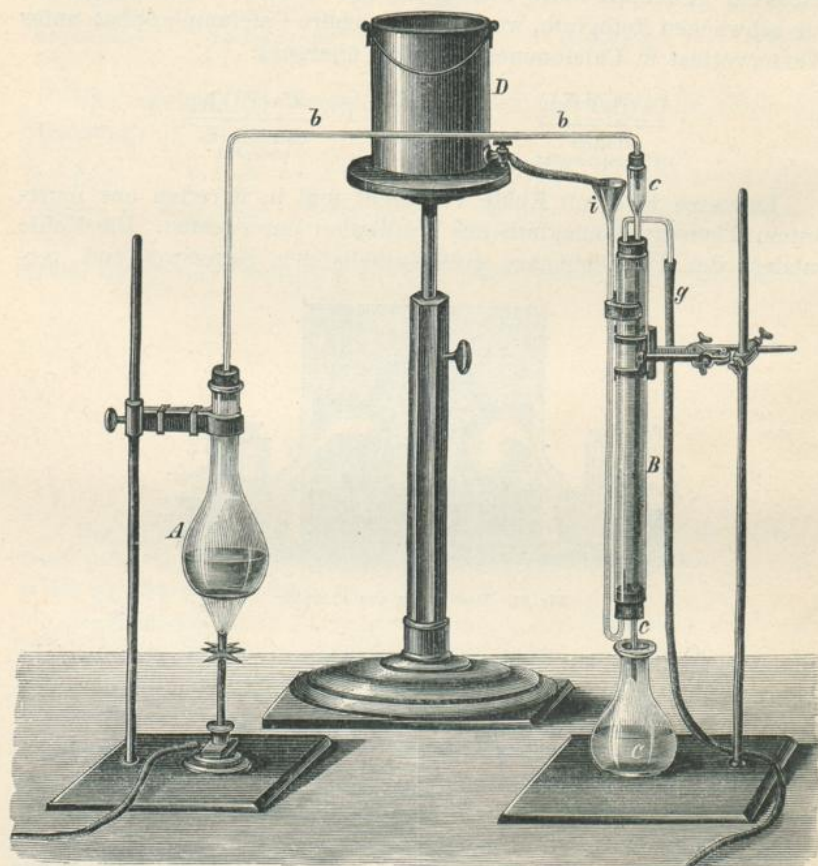


Fig. 35. Mitscherlich'scher Apparat zum Nachweis von Phosphor.

290° . Im Dunkeln leuchtet er und entzündet sich schon beim Erwärmen an der Luft bis auf 60° . Das entstehende Oxydationsprodukt ist Phosphorsäureanhydrid P_2O_5 . Mit Wasserdämpfen lässt er sich verflüchtigen, worauf Mitscherlich ein Verfahren zum Nachweise des Phosphors gegründet hat. Ein solcher Nachweis wird zuweilen vom Gerichtschemiker gefordert, denn Vergiftungen mit

Phosphor (Phosphorzündhölzchen) gehören nicht zu den Seltenheiten.

Phosphornachweis im Mitscherlich'schen Apparat (Fig. 35). Man giebt den zu untersuchenden Körper, mit Wasser verdünnt und mit etwa Weinsäure sauer gemacht, in den Kolben A und erhitzt zum Kochen. Ist das Zimmer verdunkelt, so bemerkt man bei Vorhandensein von Phosphor zufolge der theilweisen Oxydation des Phosphors zu phosphoriger Säure ein deutliches Leuchten, besonders an der Stelle, wo der Phosphordampf in die Kühlröhre eintritt. In dem in die Flasche C übergehenden Destillat lässt sich phosphorige Säure nachweisen, und, falls die vorhandene Phosphormenge nicht zu gering war, finden sich auch Phosphorkügelchen vor.

Der Phosphor ist in Wasser unlöslich, wenig löslich in Alkohol und Aether, fetten und ätherischen Oelen, und wird leicht aufgenommen von Schwefelkohlenstoff. Man bewahrt den Phosphor unter Wasser auf.

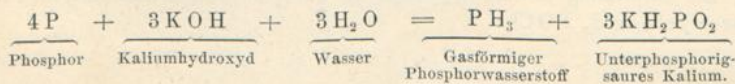
Erhitzt man den gewöhnlichen Phosphor bei Luftabschluss oder in einer Kohlensäureatmosphäre auf 240 bis 250°, so färbt er sich allmählich roth und verwandelt sich in die ungiftige, amorphe Form, den rothen Phosphor, welcher im Dunkeln nicht leuchtet, sich an der Luft nicht verändert und von Schwefelkohlenstoff nicht gelöst wird. Erhitzt man den rothen Phosphor bis gegen 260°, so entzündet er sich; bei Luftabschluss über diese Temperatur erhitzt, geht er in die gewöhnliche Form des Phosphors zurück.

Das Bestehen einer schwarzen oder metallischen Form des Phosphors, welche sich beim Erhitzen des gewöhnlichen in luftfreien Röhren auf 500° und darüber hinaus bilden soll, hat sich als irrhümlich erwiesen; die Schwärzung rührt von einem Gehalt an Arsen her.

Verbindungen des Phosphors mit Wasserstoff.

Von Verbindungen des Phosphors mit Wasserstoff sind drei bekannt, von denen die der Formel PH_3 entsprechende gasförmig, P_2H_4 flüssig und P_4H_2 fest ist. Bei der Darstellung von Phosphorwasserstoff werden in der Regel alle drei Formen gebildet.

Kocht man Phosphor mit einer concentrirten wässrigen Lösung von Kalium- oder Natriumhydroxyd in der Kochflasche a (Fig. 36), so entwickelt sich ein Gas, welches im Wesentlichen aus PH_3 besteht:



Jede Gasblase, die aus Wasser in die Luft tritt, entzündet sich zufolge eines kleinen Gehaltes an der selbstentzündlichen Verbindung P_2H_4 und verbrennt zu Phosphorsäure (weisse Nebelringe bildend). Wird das Gasgemenge durch eine stark abgekühlte U-förmige Röhre geleitet, so verdichtet sich in derselben der flüssige Phosphorwasserstoff, P_2H_4 , und das nunmehr entweichende Gas (PH_3) ist nicht mehr selbstentzündlich.

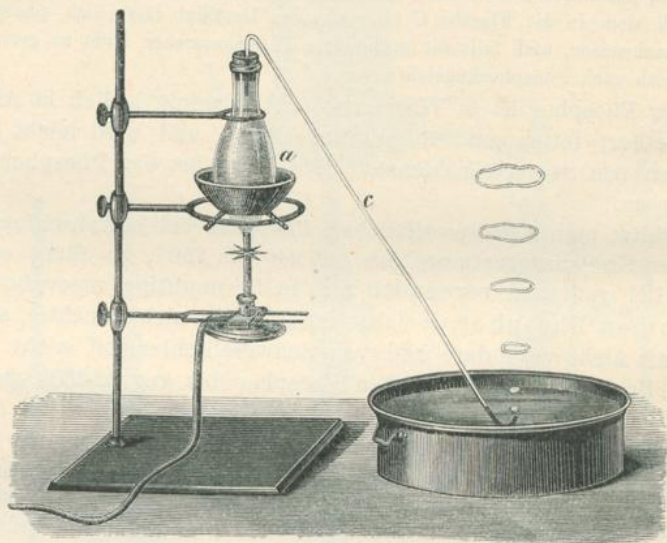


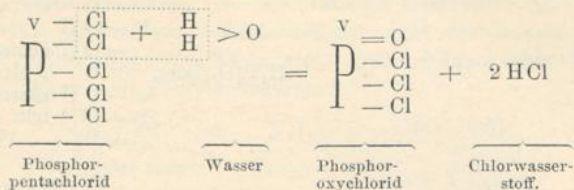
Fig. 36. Vorrichtung zur Darstellung von Phosphorwasserstoff.

Verbindungen des Phosphors mit den Halogenen.

Unter diesen sind die Verbindungen des Phosphors mit dem Chlor, das Phosphortrichlorid, PCl_3 , und das Phosphorpentachlorid, PCl_5 , von Wichtigkeit.

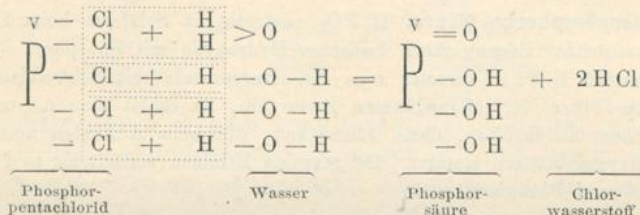
Leitet man Chlor über Phosphor, welcher in einer Retorte gelinde erwärmt wird, so destillirt eine farblose, an der Luft stark rauchende, bei 78° siedende Flüssigkeit, das Phosphortrichlorid. Wird dieses mit überschüssigem Chlor behandelt, so bildet sich ein fester, gelblichweisser, krystallinischer, an der Luft rauchender und bei 148° schmelzender Körper, das Phosphorpentachlorid.

Bei Einwirkung von wenig Wasser auf Phosphorpentachlorid entsteht Phosphoroxychlorid, $POCl_3$:



Phosphoroxychlorid bildet eine an der Luft rauchende, die Schleimhäute stark reizende Flüssigkeit.

Wirken auf 1 Mol. Phosphorpentachlorid 4 Mol. Wasser ein, so entsteht neben Chlorwasserstoff Phosphorsäure:

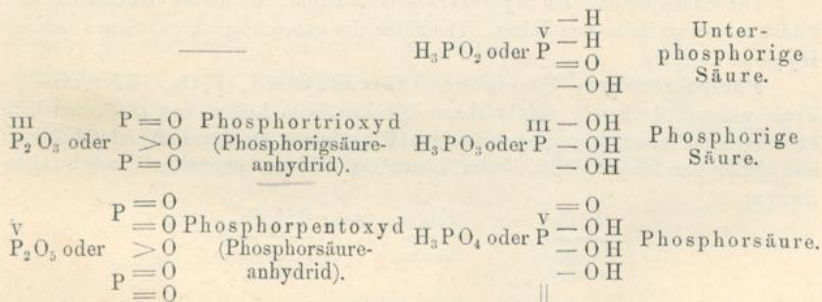


Verbindungen des Phosphors mit Sauerstoff.

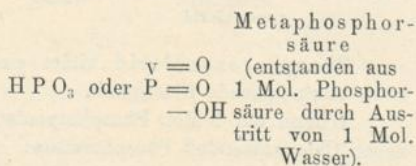
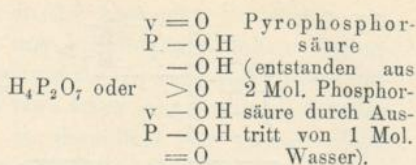
Der Phosphor bildet mit dem Sauerstoff folgende Oxyde und Hydroxyde:

Oxyde:

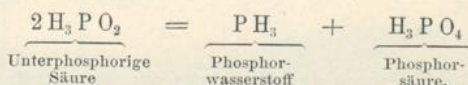
Hydroxyde:



||
Von der Phosphorsäure leiten
sich ab:



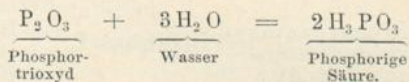
Unterphosphorige Säure, H_3PO_2 , entsteht in Salzform beim Erwärmen einer concentrirten Lösung stark basischer Hydroxyde mit Phosphor. (S. Phosphorwasserstoff S. 87.) Versetzt man das Baryumsalz mit Schwefelsäure und dampft das Filtrat im luftverdünnten Raum ein, so erhält man die unterphosphorige Säure als farblose, dicke Flüssigkeit, die beim Abkühlen unter 0° zu weissen Krystallblättern erstarrt. Bei starkem Erhitzen zerfällt sie in Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure:



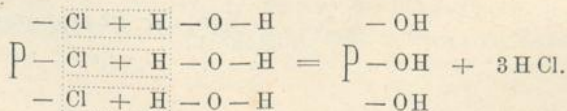
Die Säure ist ein starkes Reduktionsmittel und scheidet daher aus Metallsalzlösungen (z. B. aus Quecksilber- und Silberlösungen) Metall ab, indem sich dabei Phosphorsäure bildet.

Die Säure enthält ein Hydroxylwasserstoffatom, ist daher einbasisch und bildet nur eine Reihe von Salzen. Die Salze der unterphosphorigen Säure heissen Hypophosphite.

Phosphortrioxyd, Phosphorigsäureanhydrid, P_2O_3 , bildet sich in Form weisser, lockerer, sublimirbarer Flocken beim Leiten von trockener Luft über schwach erwärmten überschüssigen Phosphor. An der Luft erhitzt bildet sich Phosphorsäureanhydrid, beim Lösen in Wasser entsteht Phosphorige Säure:

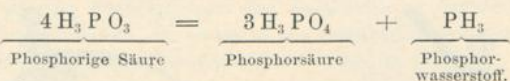


Letztere wird auch erhalten beim Behandeln von Phosphortrichlorid mit Wasser:



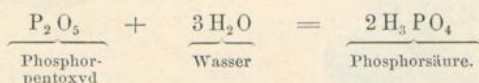
Die Phosphorige Säure ist eine zweibasische Säure, denn nur zwei

ihrer Hydroxylwasserstoffatome sind durch Metalle ersetzbar*). Sie wirkt Metallsalzen gegenüber als kräftiges Reduktionsmittel, steht aber in ihrer Reduktionswirkung der unterphosphorigen Säure nach. Beim Erhitzen über 180° zerfällt sie in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff:



Die Salze der Phosphorigen Säure heissen Phosphite.

Phosphorpentoxyd, Phosphorsäureanhydrid, P_2O_5 , entsteht beim Verbrennen von Phosphor in trockenem Sauerstoffgas oder trockener Luft und bildet eine weisse, flockige Masse, welche an der Luft durch Wasseraufnahme schnell zerfließt. Hierbei bildet sich Phosphorsäure:



Phosphorsäure, Orthophosphorsäure, Acidum phosphoricum, $\text{H}_3\text{P O}_4$. Die Phosphorsäure findet sich, wie bereits bei dem Vorkommen des Phosphors erwähnt, meist an Calcium gebunden in der Natur. Man kann die Phosphorsäure aus dem Calciumphosphat in der Weise abscheiden, dass man dasselbe durch Schwefelsäure zerlegt. Es bildet sich hierbei schwerlösliches Calciumsulfat als Neben-erzeugniss. Die so erhaltene Phosphorsäure (unter dem Namen Acidum phosphoricum ex ossibus**) bekannt und früher gebräuchlich) ist jedoch durch Schwefelsäure und Calciumverbindungen verunreinigt.

Die arzneilich verwendete Phosphorsäure wird aus dem gewöhnlichen Phosphor dargestellt, indem man denselben der Oxydation mit Salpetersäure unterwirft.



Fig. 37. Beschickung einer Retorte mit Phosphorstangen zwecks Darstellung von Phosphorsäure.

*) Anm.: Die Konstitution der Phosphorigen Säure wird wegen dieses Verhaltens auch als $\begin{matrix} -\text{H} \\ \vee \\ \text{P}=\text{O} \\ -\text{O H} \\ -\text{O H} \end{matrix}$ aufgefasst, welche Formel jedoch wenig Wahrscheinlichkeit für sich hat und dem glatten Entstehen der Säure aus Phosphortrichlorid durchaus widerspricht.

**) Weil vorzugsweise die gebrannten Knochen zur Darstellung nach diesem Verfahren benutzt wurden.

Darstellung der Phosphorsäure. Man giebt 10 Th. Phosphorstangen in eine mit Tubus versehene Retorte, welche vorher mit 150 Th. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,153 (= 25 Proc. HNO_3) beschickt ist. Um ein Zertrümmern des

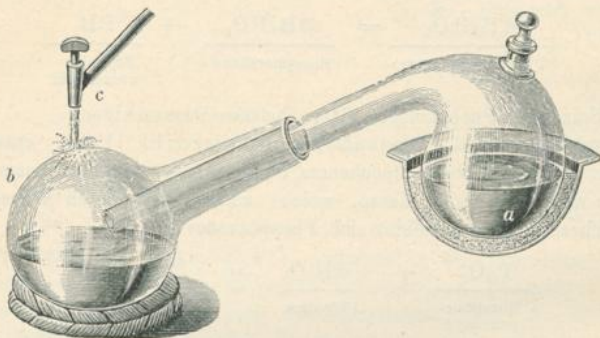


Fig. 38. Vorrichtung zur Darstellung von Phosphorsäure.

Retortenbodens bei dem Einführen der Phosphorstangen zu vermeiden, stellt man die zunächst mit einem kleinen Theil der Salpetersäure angefüllte Retorte, mit dem Hals nach oben gerichtet, auf einen Strohkranz und schiebt vorsichtig durch den Tubus die mit destillirtem Wasser abgspülten Phosphorstangen ein (Fig. 37). Man setzt nun die Retorte in ein Sandbad, giesst den Rest Salpetersäure nach (die Retorte ist am besten nur bis $\frac{1}{3}$ gefüllt) und verbindet mit der Vorlage b (Fig. 38). Durch den Tubus führt man zweckmässig ein in die Flüssigkeit eintauchendes Thermometer ein, um die Temperatur derselben beobachten zu können.

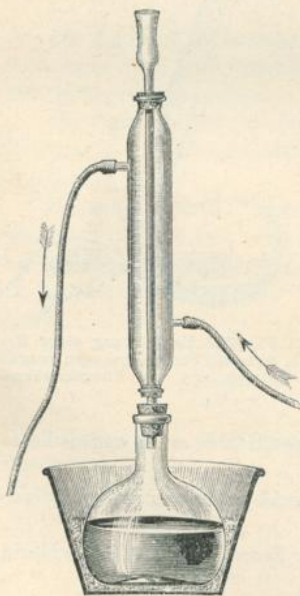


Fig. 39. Kolben mit Rückflusskühler im Sandbade.

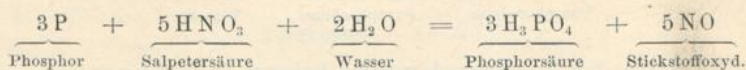
Man wärmt vorsichtig an und lässt die Temperatur anfangs nicht über 70° steigen, um eine zu stürmische Oxydation des Phosphors zu verhindern. Die Retorte und Vorlage füllen sich mit rothgelben Dämpfen, und es destillirt eine verdünnte Salpetersäure, welche Salpetrige Säure und Untersalpetersäure enthält, neben kleinen Mengen Phosphor. Ist etwa der fünfte Theil der in Anwendung genommenen Menge Salpetersäure übergegangen, so giesst man das Destillat durch den Tubus in die Retorte zurück und steigert nun die Hitze bis gegen 90° . Man wiederholt das Zurückgiessen des Destillats in die Retorte so oft, bis der Phosphor gelöst, wobei man langsam mit der Temperatur hinaufgehen kann (gegen 105°) und bis eine Probe auf Kaliumpermanganatlösung nicht mehr

entfärbend wirkt — ein Beweis der vollständigen Oxydation der als Zwischenkörper entstandenen phosphorigen Säure.

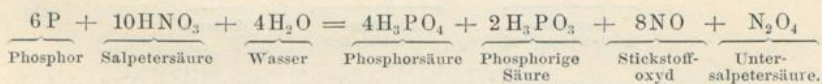
Man destillirt sodann den grössten Theil der Salpetersäure ab und verjagt die letzten Antheile in offener Porcellanschale.

Um das häufige Zurückgiessen des Destillates zu vermeiden, kann man zweckmässig die Oxydation in einem in ein Sandbad eingesetzten Kolben vornehmen, den man mit einem Rückflusskühler verbindet (Fig. 39). Die beim Erwärmen sich verflüchtigende Salpétrig-Salpetersäure wird durch den in der Richtung der Pfeile sich bewegenden Wasserstrom in der aufsteigenden Röhre verdichtet und fliesst in den Kolben zurück.

Bei Verwendung einer concentrirteren Salpetersäure, welche wegen der sodann allzu stürmisch verlaufenden Oxydation sich nicht empfiehlt, wird neben Stickstoffoxyd sogleich Phosphorsäure gebildet:



Wird eine schwächere Salpetersäure, wie oben, benutzt, so entsteht als Zwischenkörper bei der Oxydation Phosphorige Säure neben Phosphorsäure:

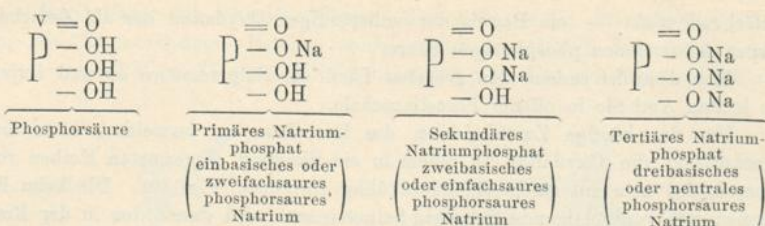


Bei dem Eindampfen der Flüssigkeit bemerkt man zuweilen eine Schwärzung. Diese rührt von ausgeschiedenem Arsen her, welches durch die phosphorige Säure reducirt wurde und ist die Folge mangelnder Salpetersäure.

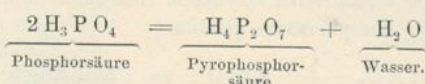
Um das stets vorhandene Arsen abzuscheiden, leitet man in die von Salpetersäure befreite und mit dem Fünffachen an destillirtem Wasser verdünnte Flüssigkeit Schwefelwasserstoff, lässt 1 bis 2 Tage an einem warmen Orte in verschlossener Flasche stehen, filtrirt und dampft auf das gewünschte specifische Gewicht ein.

Die reine wasserfreie Phosphorsäure krystallisirt in durchsichtigen rhombischen Krystallen vom Schmelzpunkt 38,6°, welche an feuchter Luft zu einer farblosen sirupartigen Flüssigkeit zerfliessen. Die arzneilich verwendete Phosphorsäure soll das spec. Gew. 1,154 besitzen (= 25 Proc. H_3PO_4).

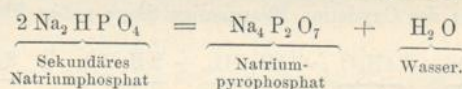
Die Phosphorsäure ist eine dreibasische Säure. Ihre Salze heissen Phosphate. Man unterscheidet zwischen primären, sekundären und tertiären Phosphaten, je nachdem ein, zwei oder sämtliche Hydroxylwasserstoffatome durch Metall ersetzt sind:



Pyrophosphorsäure, Acidum pyrophosphoricum, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, entsteht beim Erhitzen von Phosphorsäure auf $210 - 300^\circ$ durch Wasseraustritt:

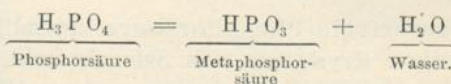


Die Salze der Pyrophosphorsäure heissen Pyrophosphate und bilden sich beim Glühen der sekundären Phosphate:



Die Pyrophosphorsäure ist eine farblose, sirupdicke Flüssigkeit oder eine krystallinische, in Wasser leicht lösliche Masse; bei mittlerer Temperatur verändert sich die Lösung nur wenig, beim Kochen geht sie unter Wasseraufnahme schnell in Phosphorsäure über. Die Pyrophosphorsäure ist vierbasisch.

Metaphosphorsäure, Acidum phosphoricum glaciale, HPO_3 , entsteht beim Erhitzen der Phosphorsäure oder der Pyrophosphorsäure bis zur schwachen Rothgluth:



Die reine Metaphosphorsäure bildet eine klebrige Masse, die an feuchter Luft zerfließt. Durch einen kleinen Gehalt an Kalk oder Magnesia lässt sie sich in eine glasige, eisähnliche Masse überführen, das Acidum phosphoricum glaciale des Handels. Sie ist einbasisch; ihre Salze heissen Metaphosphate.

Unterscheidung von Phosphorsäure, Pyrophosphorsäure und Metaphosphorsäure.

Die löslichen Salze dieser Säuren lassen sich durch ihr Verhalten zu Silbernitratlösung in zwei Gruppen scheiden:

1. Die Salze der Phosphorsäure werden durch Silbernitratlösung gelb gefällt (tertiäres Silberphosphat),

2. die Salze der Pyro- und Metaphosphorsäure werden durch Silbernitratlösung weiss gefällt (neutrales Silberpyrophosphat, bez. Silbermetaphosphat).

Pyrophosphorsäure und Metaphosphorsäure werden weiterhin durch ihr Verhalten gegenüber Eiweisslösung unterschieden. Letztere bringt Eiweiss schon in der Kälte zum Gerinnen, die Pyrophosphorsäure nicht.

Arsen.

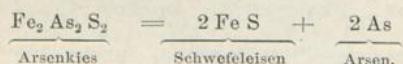
Arsenium. As = 75.

Drei- und fünfwerthig

Das Arsen war in einigen seiner Verbindungen schon im Alterthum bekannt, wurde jedoch als Element erst im 13. Jahrhundert von Albertus Magnus erkannt und 1694 von Schröder und 1733 von Brandt dargestellt.

Vorkommen. Das Arsen findet sich in der Natur als Scherben- oder Näpfchenkobalt oder Fliegenstein, in Verbindung mit Sauerstoff als Arsenblüthe oder Arsenit (As_2O_3), mit Schwefel als Realgar, As_2S_2 , und Auripigment, As_2S_3 . Des weiteren kommt das Arsen vor in manchen eisen-, kobalt- und nickelhaltigen Mineralien, so als Arsenkies oder Mispickel ($\text{Fe}_2\text{As}_2\text{S}_2$), als Speisskobalt (CoAs_2), Glanzkobalt oder Kobaltglanz ($\text{Co}_2\text{As}_2\text{S}_2$), Weissnickelerz (NiAs_2).

Gewinnung. Arsenkies wird für sich oder unter Zuschlag von Eisen in thönernen Röhren erhitzt und das sublimirende Arsen in Vorlagen aus Thon verdichtet:

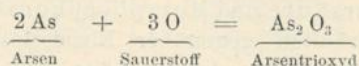


Zur Gewinnung kleiner Mengen Arsen benutzt man die Arsenblüthe, welche beim Erhitzen unter Zuschlag von Kohle reducirt wird:



Eigenschaften. Das natürlich vorkommende Arsen ist amorph und von schwarzer Farbe, das durch Sublimation gewonnene metallglänzend, stahlgrau und von blättrig-krystallinischem Gefüge. Letzteres ist unter dem Namen Cobaltum crystallisatum im

Handel. Das Arsen ist spröde und lässt sich daher leicht pulvern. Bei Luftabschluss erhitzt, verdampft es ohne zu schmelzen; sein Dampf besitzt eine citronengelbe Farbe und knoblauchartigen Geruch. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit bläulichweisser Flamme zu Arsenigsäureanhydrid (Arsentrioxyd):



Lufthaltiges Wasser bewirkt die gleiche Oxydation. Die in früherer Zeit als Fliegengift benutzte wässrige Abkochung des Scherbenkobalts (Fliegensteins) enthält daher kleine Mengen arseniger Säure.

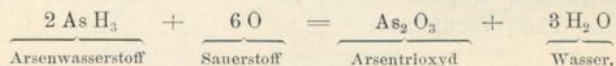
In seinem chemischen Verhalten steht das Arsen dem Stickstoff und Phosphor nahe und wird im Anschluss an diese Elemente behandelt, wengleich manche Eigenschaften es in die Gruppe der Metalle verweisen.

Verbindung des Arsens mit Wasserstoff.

Arsenwasserstoff, AsH_3 , wird beim Behandeln einer Legirung von Arsen und Zink mit verdünnter Schwefelsäure in reiner Form erhalten:



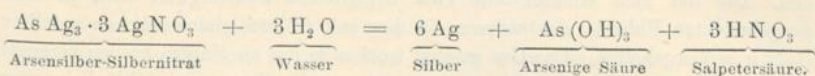
Arsenwasserstoff ist ein farbloses, nach Knoblauch riechendes, sehr giftiges Gas, welches leicht entzündlich ist und mit bläulichweisser Flamme zu Arsenigsäureanhydrid und Wasser verbrennt:



Wird die Arsenwasserstoffflamme durch einen kalten Gegenstand (z. B. ein Porcellanschälchen) abgekühlt, so setzt sich daran unverbranntes Arsen in metallisch glänzenden, braunen Flecken (Arsenflecken) an, indem nur der Wasserstoff verbrennt, das Arsen nicht. — Erhitzt man eine vom Arsenwasserstoffgas durchströmte Glasröhre an einer Stelle mit einer Flamme, so findet gleichfalls eine Zerlegung des Arsenwasserstoffgases statt, indem sich das Arsen an den kälteren Theilen der Glasröhre als brauner, glänzender Spiegel (Arsenspiegel) ansetzt, während Wasserstoff entweicht.

Tritt Arsenwasserstoff in eine concentrirte (50 procentige) Silbernitratlösung ein, so erzeugt er darin eine Ausscheidung von gelben

Krystallen, die aus Arsensilber-Silbernitrat ($\text{As Ag}_3 \cdot 3 \text{ Ag N O}_3$) bestehen. Auf Zusatz von viel Wasser wird diese Verbindung unter Abscheidung von metallischem Silber und Bildung von arseniger Säure zerlegt:



Leitet man Arsenwasserstoff in eine verdünnte Silbernitratlösung, so findet sogleich die Abscheidung metallischen Silbers statt.

Auf den genannten Reaktionen beruht der Nachweis des Arsens in Verbindungen. Man führt dasselbe in Arsenwasserstoff über, was am besten durch Behandeln von chemisch reinem Zink und chemisch reiner verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure mit dem betreffenden arsenhaltigen Körper geschieht. Der im Augenblick des Entstehens (in statu nascendi) auf die Arsenverbindungen reducirend einwirkende und Arsenwasserstoff bildende Wasserstoff wird im Marsh'schen Apparat auf jenen geprüft. Die Anordnung des Apparates erhellt aus Fig. 40.

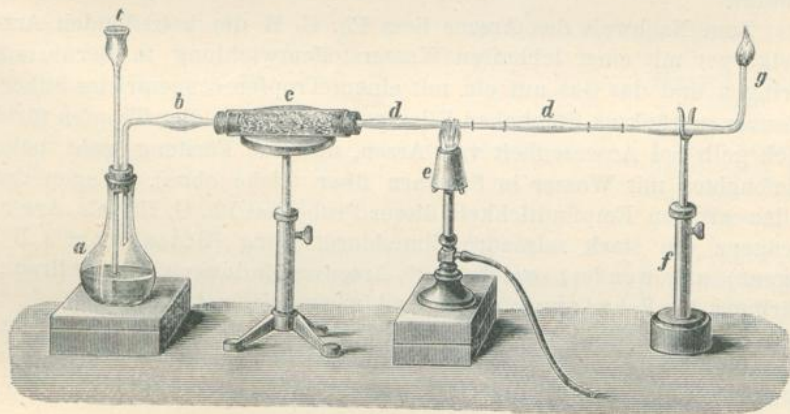


Fig. 40. Marsh'scher Apparat.

In den Kolben a bringt man dünne Stangen von reinem (arsenfreiem) Zink und übergießt dieselben mit reiner verdünnter Schwefelsäure. Durch Hinzufügung eines Tropfens Platinchloridlösung wird die anfangs träge Wasserstoffentwicklung befördert. Nachdem man letztere einige Zeit hindurch hat vor sich gehen lassen, um sämtlichen Luftsauerstoff aus dem Apparat zu entfernen*), zündet man an dem aufwärts gebogenen Ende der Glasröhre g das Wasserstoff-

*) Man beachte hierbei die unter „Wasserstoff“ angegebenen Vorsichtsmaassregeln!

*) Schule der Pharmacie. II.

gas an und überzeugt sich durch ein in die Flamme gehaltenes kaltes Porcellanschälchen von der Abwesenheit des Arsens.

Hierauf giebt man durch die Trichterröhre t den mit etwas Wasser oder verdünnter Säure aufgeschwemmten Körper, welcher auf Arsen untersucht werden soll. Die das sich entwickelnde Gas begleitende Feuchtigkeit wird in dem ausgebauchten Rohr b, des weiteren in dem mit Chlorecalciumstückchen gefüllten Rohr c zurückgehalten. Das Gas gelangt trocken in das an einigen Stellen verengte Glasrohr d. Bei Anwesenheit von Arsen nimmt die Flamme eine bläulichweisse Färbung an. Man erwärmt gleichzeitig vor den verengten Stellen das Glasrohr mit einer Gas- oder Spirituslampe (man wählt zu dem Rohr d schwer schmelzbares Glas) und wird an den verengten Stellen bei Anwesenheit von Arsen einen Arsenspiegel nach kurzer Zeit beobachten.

Es ist hier zu bemerken, dass Antimonverbindungen bei gleicher Behandlung ähnliche Flecken und Spiegel geben. Zur Unterscheidung dient 1. die Farbe: Der Arsenspiegel besitzt eine braunschwarze Färbung und ist stark glänzend, während der Antimonspiegel matt und sammetartig schwarz erscheint. 2. Unterchlorigsaures Natrium: Während Arsenflecken von unterchlorigsaurer Natriumlösung sogleich gelöst werden, bleiben Antimonflecken unverändert.

Zum Nachweis des Arsens liess Ph. G. II die betreffenden Arsenkörper mit einer lebhaften Wasserstoffentwicklung in Berührung bringen und das Gas auf ein mit einem Tropfen concentrirter Silberlösung getränktes Stückchen Fliesspapier wirken. Der Tropfen färbt sich gelb bei Anwesenheit von Arsen, und die Färbung geht beim Befeuchten mit Wasser in Schwarz über (siehe oben). Wegen der allzu grossen Empfindlichkeit dieser Probe hat Ph. G. III. als Arsenreagenz die stark salzsaure Zinnchlorürlösung (Bettendorf's Reagenz) angewendet, welche auf Arsenverbindungen unter Braunfärbung bis Schwärzung reducirend wirkt (siehe Arsensäure!).

Schwefelhaltige Arsenverbindungen lassen sich nicht aus saurer Lösung mit Wasserstoff reduciren, sondern aus alkalischer. Man benutzt hierzu die Einwirkung von Zink auf Kali- oder Natronlauge.

Verbindungen des Arsens mit den Halogenen.

Arsenchlorür, Arsenrichlorid, AsCl_3 , bildet sich bei der Einwirkung von Chlor auf Arsen, entsteht auch beim Erhitzen von Arsensäureanhydrid mit starker Salzsäure:



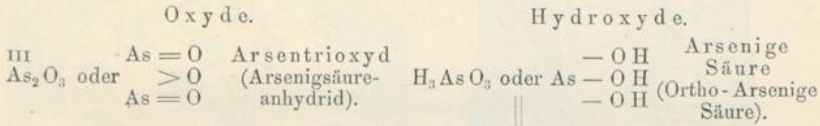
und bildet eine leicht flüchtige, sehr giftige, farblose, ölarartige Flüssigkeit.

Arsenbromür, Arsentribromid, $AsBr_3$, entsteht beim Eintragen von Arsen in Brom und bildet farblose, zerfliessliche Krystalle, die gegen 25° schmelzen und bei 220° sieden.

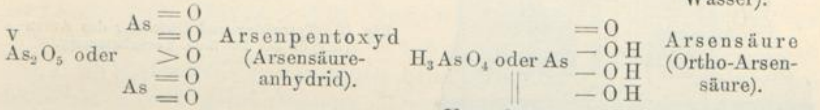
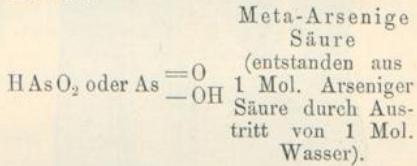
Arsenjodür, Arsenijodid, Arsenium jodatum, AsJ_3 , wird erhalten, indem man gepulvertes Arsen und Jod in dem äquivalenten Verhältniss mischt, schmilzt und die erkaltete Masse aus Alkohol umkrystallisirt. Es bildet einen glänzenden, orangerothenen, krystalinischen Körper, welcher sich in Wasser gut löst und medicinisch verwendet wird.

Verbindungen des Arsens mit Sauerstoff.

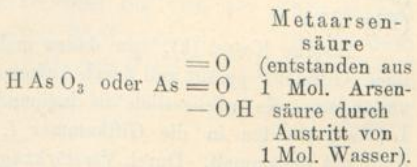
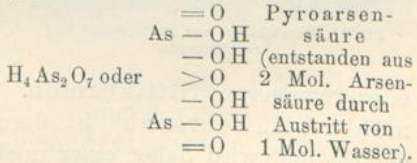
Das Arsen bildet mit dem Sauerstoff folgende Oxyde und Hydroxyde:



Von der Arsenigen Säure leitet sich ab:



Von der Arsensäure leiten sich ab:



Arsentrioxyd, Arsenigsäure-Anhydrid, Weisser Arsenik, Acidum arsenicosum, As_2O_3 , findet sich in der Natur als Arsenblüthe und bildet sich beim Verbrennen des Arsens an der Luft. Es wird im Grossen durch Rösten von Arsenkies oder arsenhaltigen Kobalt- oder Nickelerzen und Verdichten der neben Schwefeldioxyd sich bildenden Dämpfe in gemauerten Gängen, den Giftkanälen, gewonnen. Letztere liegen neben- oder übereinander in hölzernen

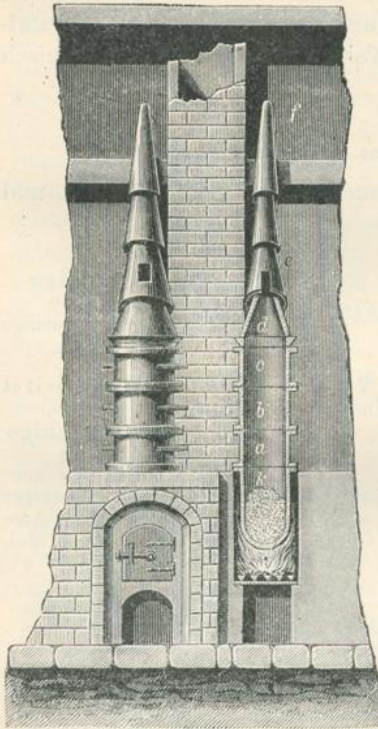


Fig. 41. Vorrichtung zur Sublimation des Arsentrioxyds.

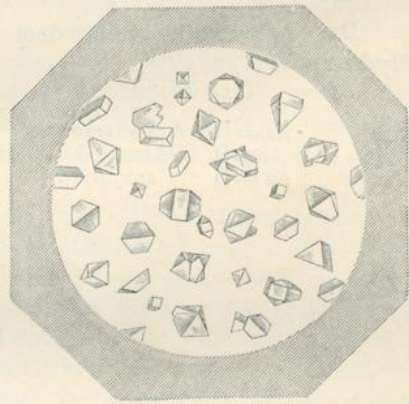


Fig. 42. Tetraëder und Oktaëder des Arsentrioxyds bei 200fach. Vergrösserung.

oder gemauerten Giftthürmen. Das sich darin absetzende „Giftmehl“, „Hüttenrauch“ ist durch mitgerissene Erztheilchen grau gefärbt und wird daher einer nochmaligen Sublimation unterworfen. (Fig. 41.)

Eiserne Kessel (k), von denen mehrere nebeneinander liegen, werden mit dem „Giftmehl“ gefüllt und durch Aufsetzen von Rohrstücken a, b, c (Trommeln) verlängert, die schliesslich in ineinander gesteckte dünne Röhren auslaufen. Letztere münden in die Giftkammer f, in welcher sich das Arsentrioxyd als Sublimat ansammelt. Durch Verstärkung der Hitze sintert das anfänglich pulver-

förmige Sublimat zu einem farblosen Glase zusammen, welches durch Einwirkung der Luft allmählich porcellanartig weiss wird und den weissen Arsenik des Handels bildet.

Das Arsentrioxyd ist amorph, durchsichtig und wird beim Aufbewahren allmählich krystallinisch und damit undurchsichtig und porcellanartig. In dieser Form trifft man es in der Regel im Handel an. Erhitzt man Arsentrioxyd vorsichtig in einer Probir-röhre, so giebt es ein in glasglänzenden Oktaedern oder Tetraedern krystallisirendes Sublimat (Fig. 42).

Auf Kohle erhitzt, verflüchtigt es sich unter Verbreitung eines knoblauchartigen Geruches. Von 15 Th. siedenden Wassers wird es langsam, von Salzsäure ziemlich leicht gelöst, desgleichen von kohlensauren und ätzenden Alkalien. Durch Kohle wird das Arsentrioxyd beim Erhitzen zu Arsen reducirt. Bringt man eine kleine Menge a in ein ausgezogenes Glasröhrchen (Fig. 43), schichtet darüber ein Stückchen Kohle b und erhitzt, so erhält man bei c einen Arsenspiegel.

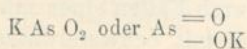


Fig 43. Erhitzen von Arsentrioxyd nebst Kohle in einem ausgezogenen Glasröhrchen.

Für den pharmaceutischen Bedarf wird das „Arsenigsäure-Anhydrid in Stücken“ bevorzugt.

Das Arsenigsäure-Anhydrid ist eines der stärksten anorganischen Gifte. Als Gegengift wird frisch gefälltes Eisenhydroxyd, $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$, mit welchem die arsenige Säure eine unlösliche Verbindung eingeht, gegeben. Ph. G. II liess zu dem Zweck schwefelsaure Eisenoxydlösung (Liq. ferri sulfurici oxydati) mit gebrannter Magnesia (Magnesia usta) versetzen und dieses unter dem Namen Antidotum Arsenici officinelle Mittel vor dem Gebrauch frisch bereiten.

Arsenige Säure, H_3AsO_3 , ist als solche nicht bekannt, vermuthlich aber in der wässerigen Lösung des Arsentrioxyps enthalten. Die arsenige Säure ist eine dreibasische Säure und bildet Neutralsalze, die Arsenite, und die von der einbasischen metaarsenigen Säure sich ableitenden Metaarsenite. Die in dem officinellen Liquor Kalii arsenicosi, der Fowler'schen Lösung, enthaltene Verbindung ist ein Kaliummetaarsenit und demnach der Formel:



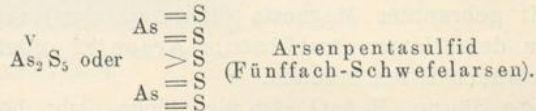
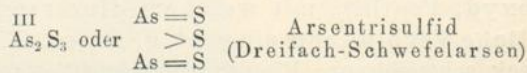
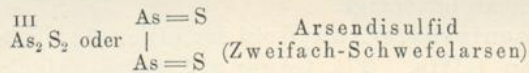
entsprechend zusammengesetzt. Ein aus der Lösung von Kupfersalzen mit Kalium- oder Natriumarsenit als schön grasgrüner Niederschlag gefälltes Kupferarsenit, $\text{Cu}_3(\text{AsO}_3)_2$, fand früher unter dem Namen „Scheele'sches Grün“ als Malerfarbe Verwendung. Unter der Bezeichnung „Schweinfurter Grün“ wird eine Verbindung von arsenigsaurem Kupferoxyd mit essigsaurem Kupferoxyd verstanden.

Arsensäure. Bei der Oxydation von Arsenitrioxyd mit Salpetersäure, Verdampfen der Lösung und schwachem Glühen wird in Form einer weissen, leicht wasserlöslichen Krystallmasse Arsenpentoxyd, As_2O_5 erhalten. In Wasser löst sich dasselbe zu H_3AsO_4 , Arsensäure, deren Salze Arseniate, heissen.

Als Reaktion auf arsenige Säure und Arsensäure benutzt das Deutsche Arzneibuch das Verhalten der Körper gegen Zinnchlorürlösung (Liquor Stanni chlorati Ph. G. III.). Diese mit dem Namen Bettendorf's Reagenz bezeichnete Flüssigkeit wirkt reducierend auf die Arsenverbindungen ein, indem sich Arsen abscheidet — bei grösseren Mengen als brauner Niederschlag, bei Anwesenheit nur kleiner Mengen entsteht eine braune Färbung der Flüssigkeit.

Verbindungen des Arsens mit Schwefel.

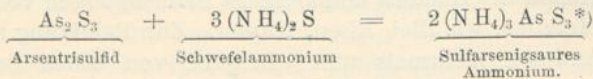
Es sind drei Schwefelarsenverbindungen bekannt:



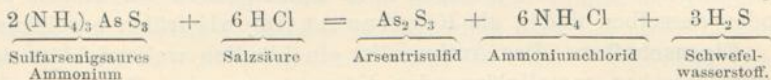
Arsendisulfid, As_2S_2 , ist das unter dem Namen Realgar in der Natur vorkommende Mineral, welches in rubinrothen, monoklinen Prismen krystallisirt. Es findet, mit Aetzkalk vermisch, in der Gerberei zum Enthaaren der Felle Verwendung.

Arsentrisulfid, As_2S_3 , kommt in der Natur in glänzenden, goldgelben Krystallen vor und führt die Namen Auripigment, Operment, Rauschgelb. Durch Fällen einer mit Salzsäure angesäuerten Lösung von Arsenitrioxyd mit Schwefelwasserstoff dargestellt, bildet

es ein citronengelbes Pulver, welches von Schwefelalkalien unter Bildung von Sulfosalzen leicht gelöst wird:



Auf Zusatz von Säuren zu dieser Lösung fällt das Arsentrisulfid aus:



Das Arsentrisulfid wird im frischgefällten Zustand auch von Ammoniak, Ammoniumcarbonat, von ätzenden und kohlen-sauren Alkalien leicht gelöst und auf Zusatz von Säuren unverändert wieder abgeschieden. Salzsäure verändert selbst beim Kochen das Arsentrisulfid nicht. Durch Salpetersäure, Bromwasser und andere Oxydationsmittel wird es in Arsensäure übergeführt.

Antimon.

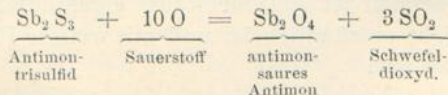
Stibium. Sb = 120.

Drei- und fünfwerthig.

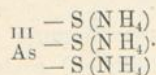
Das Element Antimon und mehrere seiner Verbindungen wurden zuerst im 15. Jahrhundert von Basilius Valentinus beschrieben.

Vorkommen. Das Antimon kommt in der Natur hauptsächlich vor als Grauspiessglanzerz, Sb_2S_3 , und als Weissspiessglanzerz, Sb_2O_3 .

Gewinnung. Man schmilzt Grauspiessglanzerz entweder mit Eisen zusammen und befreit jenes somit vom Schwefel, oder man röstet das Erz, wobei der Schwefel in Schwefeldioxyd übergeführt wird, während das Antimon sich in Antimonoxyd und weiterhin in antimonsaures Antimon, Sb_2O_4 , sog. Spiessglanz-asche, verwandelt:



*) Die Konstitution dieser Verbindung lässt sich durch folgendes Bild veranschaulichen:



Die Spiessglanzasche wird durch Schmelzen mit Kohle und Natriumcarbonat zu Antimon reducirt.

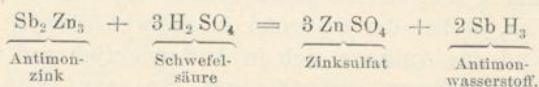
Das Antimon des Handels enthält meist Beimengungen von Arsen, sowie von Metallen, wie Blei, Eisen, Kupfer. Zur Reinigung schmilzt man das Antimon mehrmals unter Beigabe von etwas Schwefelantimon und schliesslich unter Zuschlag von Soda und Salpeter, wodurch die Verunreinigungen grösstentheils in die Schlacke übergehen, während sich das reine Antimon nach dem Erkalten des Tiegels am Boden desselben findet, als *Regulus Antimonii* früher bezeichnet.

Eigenschaften. Das Antimon ist ein bläulich weisser, blätterig-krystallinischer, metallglänzender Körper vom spec. Gew. 6,7. Es schmilzt bei 430° und krystallisirt beim Erkalten im Rhomboëdern. Es ist sehr spröde und lässt sich daher leicht pulvern. Trockenes Chlorgas, über gepulvertes Antimon geleitet, bewirkt unter Feuererscheinung die Bildung von Chlorantimon.

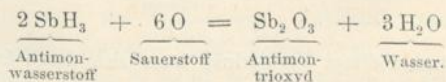
An trockener Luft verändert sich Antimon bei gewöhnlicher Temperatur nicht; nahe dem Schmelzen an der Luft erhitzt, verbrennt es mit bläulicher Flamme zu Antimontrioxyd, Sb_2O_3 , welches sich in Form eines weissen Rauches verflüchtigt und theilweise in Krystallen die erkaltende Metallkugel umgiebt. Bei Luftabschluss bis zur Weissgluth erhitzt, destillirt das Antimon. Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure greifen dasselbe nicht an, Königswasser löst es leicht zur Chlorür.

Verbindung des Antimons mit Wasserstoff.

Antimonwasserstoff, SbH_3 , bildet sich in entsprechender Weise wie der Arsenwasserstoff, indem man eine Legirung von Antimon und Zink mit verdünnten Säuren behandelt:



Antimonwasserstoff ist ein farbloses, eigenthümlich riechendes Gas, welches leicht entzündlich ist und mit weisser Flamme zu Antimontrioxyd verbrennt:



Wird die Antimonwasserstoffflamme durch einen kalten Gegenstand (z. B. ein Porcellanschälchen) abgekühlt, so setzt sich daran

unverbranntes Antimon in schwarzen Flecken (vergl. Arsen!) ab. Nur der Wasserstoff verbrennt, das Antimon nicht.

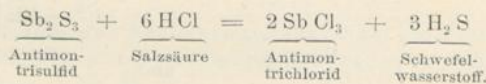
Erhitzt man eine von Antimonwasserstoffgas durchströmte Glasröhre an einer Stelle mit einer Flamme, so findet eine Zerlegung des Antimonwasserstoffgases statt, indem sich das Antimon an den kälteren Theilen der Glasröhre als dunkler Beschlag (Spiegel) ansetzt (vergl. Arsen!).

Zur Unterscheidung dieser dem Arsen sehr ähnlichen Antimonflecken, bez. „Spiegel“ von jenem behandelt man mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Natrium, worin das Arsen löslich ist, das Antimon nicht. Ferner besteht ein Unterschied zwischen Arsen- und Antimonwasserstoff in Folgendem: Leitet man Antimonwasserstoff in verdünnte Silbernitratlösung, so bildet sich ein schwarzer, aus Antimonsilber, Sb Ag_3 , bestehender Niederschlag, während die von demselben abfiltrirte Flüssigkeit kein Antimon enthält. Arsenwasserstoff bewirkt, wie wir gesehen haben, in verdünnter Silbernitratlösung eine Abscheidung von metallischem Silber, während das Filtrat arsenige Säure enthält.

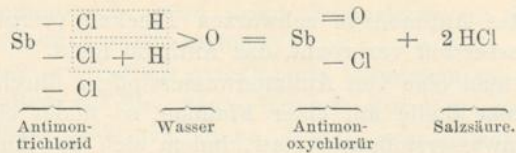
Verbindungen des Antimons mit den Halogenen.

Von den beiden Verbindungen des Antimons mit dem Chlor, Sb Cl_3 und Sb Cl_5 , (Antimontrichlorid und Antimonpentachlorid), ist die erstere die pharmaceutisch wichtigere.

Das Antimontrichlorid, Antimonchlorür, Liquor Stibii chlorati, Butyrum Antimonii, Sb Cl_3 , wird dargestellt durch Behandeln des gepulverten natürlichen Antimontrisulfids (Grauspiessglanzerz) mit warmer starker Salzsäure:



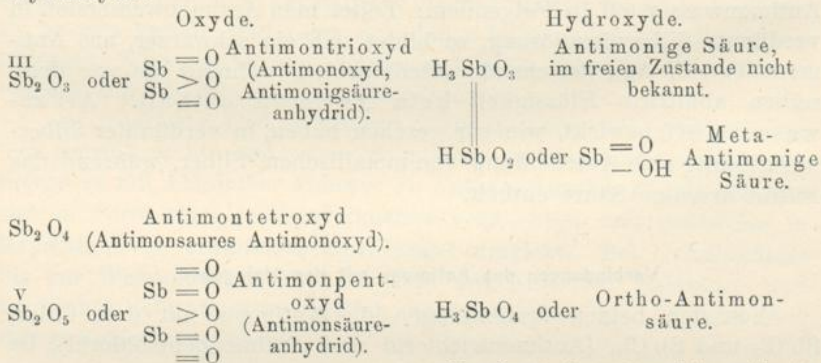
Man dampft die erhaltene Lösung nach der Filtration bis zur gewünschten Stärke ein oder erwärmt sie so lange, bis keine Salzsäure- und Wasserdämpfe mehr entweichen und destillirt den Rückstand. Man erhält so eine weiche, weisse, stark ätzend wirkende Masse, die sogenannte Antimonbutter. Dieselbe löst sich in Salzsäure unverändert auf; setzt man viel Wasser hinzu, so fällt ein weisser Niederschlag aus, der nach dem Trocknen ein weisses, im Wesentlichen aus Antimonoxychlorür, Sb O Cl , (Algarottpulver) bestehendes Pulver liefert:



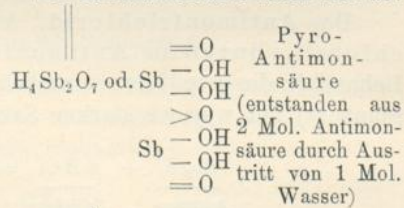
Antimonpentachlorid, SbCl_5 , entsteht beim Erhitzen von Antimon in überschüssigem Chlorgas und ist eine gelbliche, stark rauchende Flüssigkeit.

Verbindungen des Antimons mit Sauerstoff.

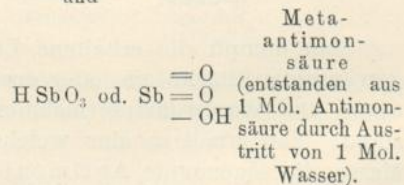
Das Antimon bildet mit dem Sauerstoff folgende Oxyde und Hydroxyde:



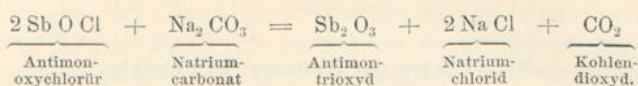
Von der Antimonsäure leiten sich ab:



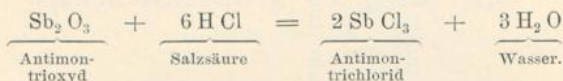
und



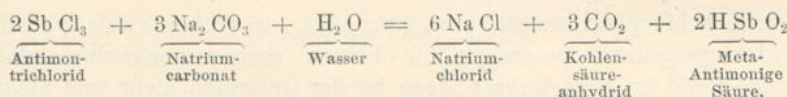
Antimontrioxyd, Antimonoxyd, Antimonigsäureanhydrid, Sb_2O_3 , entsteht beim Verbrennen von Antimon an der Luft oder beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure. Man kann es in reinem Zustande erhalten, indem man Antimonoxychlorür (Algarotpulver) mit einer Lösung von Natriumcarbonat kocht und sodann mit Wasser auswäscht:



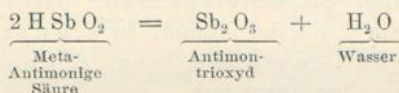
Das Antimontrioxyd bildet ein weisses Pulver, welches sich mit Säuren leicht zu Salzen vereinigt:



Fällt man Antimontrichlorid in der Kälte mit Natriumcarbonatlösung, so bildet sich Meta-Antimonige Säure:

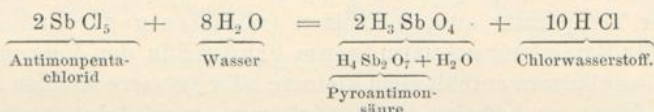


welche beim Kochen unter Wasserverlust in Antimontrioxyd sich verwandelt:



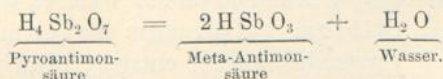
Antimonpentoxyd, Antimonsäureanhydrid, $\text{Sb}_2 \text{ O}_5$, wird beim Erhitzen der Pyroantimonsäure oder Meta-Antimonsäure auf 275° erhalten und bildet ein gelbliches Pulver, welches bei starkem Glühen Sauerstoff verliert und in Antimontetroxyd, $\text{Sb}_2 \text{ O}_4$, übergeht.

Pyroantimonsäure, $\text{H}_2 \text{ Sb}_2 \text{ O}_7$, entsteht bei der Behandlung von Antimonpentachlorid mit Wasser*) und Trocknen des Niederschlages bei 100° :



Das Kaliumsalz der Pyroantimonsäure hat die Formel $\text{H}_2 \text{ K}_2 \text{ Sb}_2 \text{ O}_7$ und ist ein Reagenz auf Natriumverbindungen; es bildet damit einen weissen Niederschlag $\text{H}_2 \text{ Na}_2 \text{ Sb}_2 \text{ O}_7$.

Erhitzt man Pyroantimonsäure bis 200° , so geht sie unter Wasserverlust in Meta-Antimonsäure über:

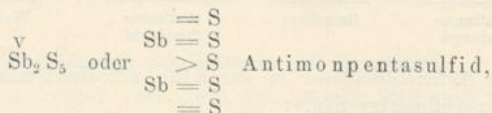
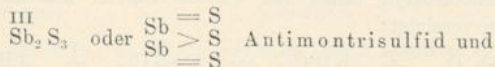


Das Kaliumsalz der Meta-Antimonsäure ist das Kalium stibicum früherer Pharmakopöen, welches von Basilius Valentinus unter dem Namen Antimonium diaphoreticum medicinisch gebraucht wurde.

*) Die anfangs gebildete Antimonsäure, $\text{H}_3 \text{ Sb O}_4$, verliert schnell Wasser, welches schon bei 100° so weit entweicht, dass Pyroantimonsäure erhalten wird.

Verbindungen des Antimons mit Schwefel.

Es sind zwei Verbindungen des Antimons mit Schwefel bekannt:



welche beide pharmaceutisch wichtig sind. In früherer Zeit spielten Antimonpräparate, besonders die beiden soeben genannten, eine grosse Rolle im Arzneyschatz, doch ist der Gebrauch mehr und mehr zurückgegangen.

Antimontrisulfid, Schwefelantimon, Stibium sulfuratum (erudum, nigrum), Sb_2S_3 , kommt in schwarzer, krystallinischer Form (als Grauspiessglanz, Schwefelspiessglanz) und in rother, amorpher Form vor.

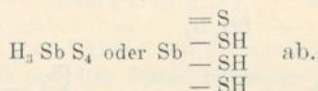
Das in Ungarn (Rosenau), Böhmen, am Harz, in Japan u. s. w. in metallglänzenden, bleigrauen, strahlig-krystallinischen Massen oder in langen, säulenförmigen Krystallen vorkommende Grauspiessglanzerz ist ein spröder, daher leicht zu pulverisirender, schmelzbarer Körper. Um das Schwefelantimon von groben Verunreinigungen (anderen Mineralien, Quarz u. s. w.) zu befreien, wird dasselbe bei niedriger Temperatur ausgeschmolzen (ausgesaigert) und kommt unter der Bezeichnung Antimonium crudum in den Verkehr. Das Grauspiessglanzerz enthält stets kleinere oder grössere Mengen Arsen. Um es davon zu befreien, verwandelt man es zunächst in ein feines Pulver, schlämmt dieses und digerirt es mehrere Tage unter öfterem Umschütteln mit verdünntem Salmiakgeist, welcher das Schwefelarsen löst. Das solcherart gereinigte Schwefelantimon führt den Namen Stibium sulfuratum nigrum laevigatum.

Das rothe, amorphe Schwefelantimon, welches als oxydfreier Mineralkermes, Stibium sulfuratum rubeum sine oxydo stibico arzneilich verwendet wurde, entsteht beim plötzlichen Abkühlen des geschmolzenen schwarzen Schwefelantimons und wird dargestellt durch Fällen einer Lösung des letzteren in Schwefelammon oder in Kalilauge mit Salzsäure.

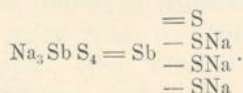
Antimonpentasulfid, Fünffachschwefelantimon, Goldschwefel, Stibium sulfuratum aurantiacum, Sulfur auratum, Sb_2S_5 , wird durch Zerlegung eines Sulfantimoniats mit einer

Säure, zumeist des Natriumsulfantimoniats (Schlippe'sches Salz: $\text{Na}_3\text{SbS}_4 + 9\text{H}_2\text{O}$) mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt.

Die Sulfantimoniate enthalten an Stelle des Sauerstoffs der Antimoniate Schwefel. Sie leiten sich von der im freien Zustand nicht bekannten Ortho-Sulfantimonsäure

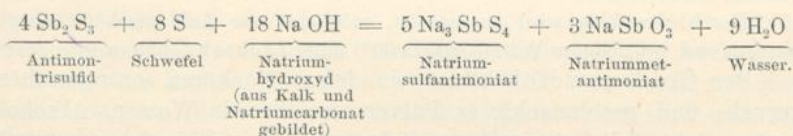


Das Natriumsalz der Sulfantimonsäure besitzt demnach folgende Konstitution:

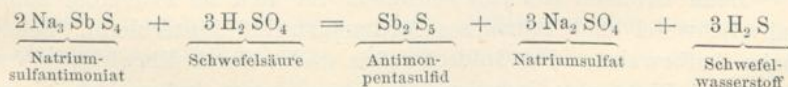


Zur Darstellung des Natriumsulfantimoniats löst man 26 Th. Aetzkalk, rührt mit Wasser zu einem gleichmässigen Brei an und versetzt mit einer Lösung von 70 Th. Natriumcarbonat in 280 Th. Wasser. In das einige Zeit lang gekochte Gemisch trägt man 36 Th. gepulvertes Schwefelantimon und 7 Th. Schwefel ein, kocht unter Ersatz des verdampfenden Wassers, bis die graue Farbe der Flüssigkeit verschwunden ist, seiht dieselbe durch und kocht den Rückstand nochmals mit Wasser aus. Die vereinigten Flüssigkeiten werden nach dem Absetzen filtrirt und zur Krystallisation eingedampft.

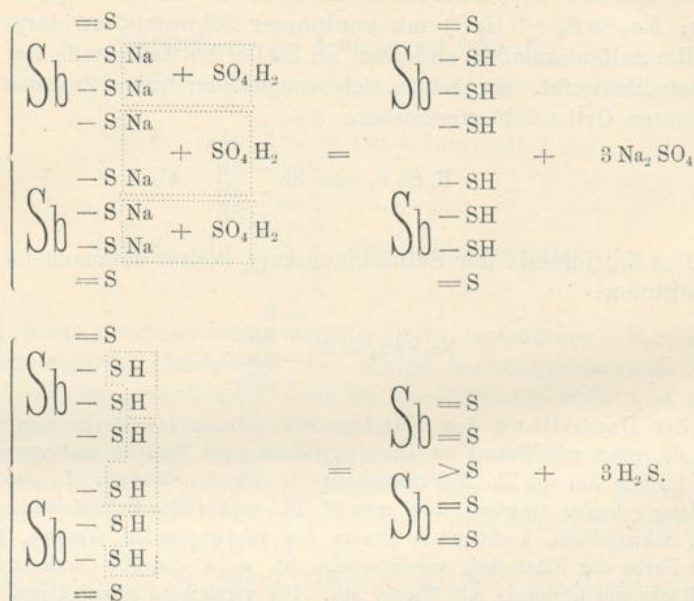
Neben Natriumsulfantimoniat erhält man hierbei auch Natriummetantimoniat, welches ungelöst zurückbleibt:



Zur Fällung des Goldschwefels löst man 26 Th. des frisch bereiteten, mit 9 Mol. Wasser krystallisirenden Natriumsulfantimoniats (Schlippe'schen Salzes) in 100 Th. kalten destillirten Wassers, verdünnt nach der Filtration auf 500 Th. und giesst diese Lösung unter stetem Umrühren in ein erkaltetes Gemisch von 9 Th. reiner concentrirter Schwefelsäure und 200 Th. Wasser ein. Die Einwirkung vollzieht sich im Sinne folgender Gleichung:



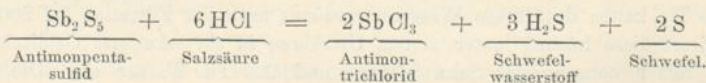
oder in Konstitutionsformeln ausgedrückt:



Es bildet sich also zunächst die Ortho-Sulfantimonsäure, H_3SbS_4 , die im Augenblick ihres Entstehens unter Abgabe von Schwefelwasserstoff in dem ange deuteten Sinne zerfällt.

Der Niederschlag wird ausgepresst, möglichst vor Luft geschützt ausgewaschen und bei gelinder Wärme (gegen 30°) unter Lichtabschluss getrocknet.

Der Goldschwefel bildet ein feines, lockeres, orangerothes, geruch- und geschmackloses Pulver, welches in Wasser, Alkohol, Aether nicht löslich ist und von Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwicklung und Abscheidung von Schwefel zu Antimontrichlorid gelöst wird:



Beim Erhitzen des Goldschwefels für sich im Proberohr sublimiert Schwefel und schwarzes Antimontrisulfid hinterbleibt. Schon beim Aufbewahren des Goldschwefels findet durch Einwirkung von Luft und Licht eine langsame Zersetzung statt, indem sich kleine Mengen schwefliger Säure, Schwefelsäure, unterschwefliger Säure neben Antimontrisulfid und Antimontrioxyd bilden. Ein derartig zersetzter Goldschwefel erteilt beim Schütteln mit Wasser dem letzteren saure Reaktion.

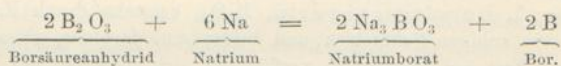
Bor.**Boron.** B = 11.

Dreiwertbig.

Davy in England und Gay-Lussac und Thénard in Frankreich schieden 1808 aus der damals bereits seit 100 Jahren bekannten Borsäure das Bor ab. Wöhler und Deville stellten es Mitte der fünfziger Jahre krystallisirt dar.

Vorkommen. Das Bor kommt in der Natur vor als Borsäure und in Form von Salzen derselben (Boraten). Die in fester Form sich findende Borsäure heisst Sassolin. Unter den borsäuren Salzen sind besonders der Borax oder Tinkal ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$), der Boracit, ein Magnesiumborat, und der Borocalcit oder Datolith (Calciumborat) zu nennen.

Gewinnung. Glüht man Borsäureanhydrid mit Natrium, so erhält man das Bor in amorphem Zustande:

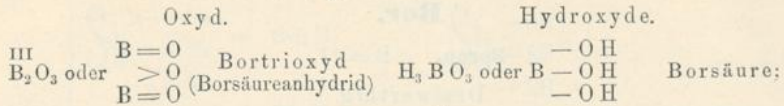


Verwendet man an Stelle des Natriums Aluminium, so löst sich das abgeschiedene Bor anfangs in dem überschüssigen geschmolzenen Aluminium auf und schießt beim Erkalten in glänzenden Krystallen heraus. Dieselben sind jedoch durch einen Gehalt an Aluminium und Kohlenstoff verunreinigt. Man kann amorphes Bor auch durch Glühen eines innigen Gemisches von Borsäure oder Borax mit Magnesiumpulver, Auswaschen des Glührückstandes mit Wasser und nach folgend mit Salzsäure gewinnen.

Eigenschaften. Das amorphe Bor bildet ein abfärbendes, kastanienbraunes Pulver vom spec. Gew. 2,45, welches, an der Luft erhitzt, zu Borsäureanhydrid verbrennt. Das krystallisirte Bor bildet in völlig reinem Zustande farblose, quadratische Prismen, welche nahezu die Härte, den Glanz und das Lichtbrechungsvermögen des Diamanten besitzen und daher auch wohl Bordinanten genannt werden. Beim Glühen an der Luft ist das krystallisirte Bor beständig.

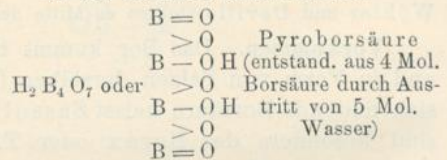
Schmilzt man dasselbe mit Kalium- oder Natriumhydroxyd, so wird es, gleichwie das amorphe Bor, unter Wasserstoffentwicklung in borsäures Salz übergeführt.

Verbindung des Bors mit Sauerstoff.

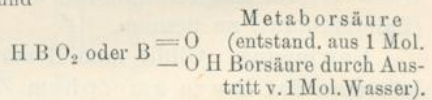


||

Von der Borsäure leiten sich ab:



und



Bortrioxyd, Borsäureanhydrid, B_2O_3 , entsteht durch Erhitzen von Borsäure bis zum ruhigen Schmelzen und bildet eine farblose, glasartig durchsichtige Masse. Erst bei Weissgluth verflüchtigt sich dieselbe; sie vermag die stärksten Säuren aus ihren Verbindungen auszutreiben.

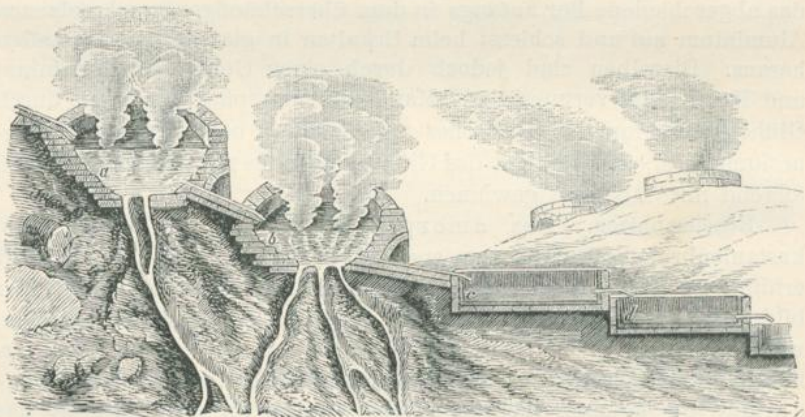


Fig. 44. Gemauerte Wasserbehälter zum Lösen der Borsäuredämpfe.

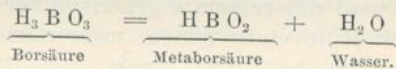
Borsäure, Acidum boricum, Acidum boracicum, H_3BO_3 , wird aus den in den vulkanischen Gegenden Toscanas der Erde entströmenden, Borsäure führenden Dämpfen (Soffioni, Fumarolen) gewonnen, welche in kleine natürliche Teiche (Lagoni) oder in mit Wasser gefüllte gemauerte Bassins geleitet werden (Fig. 44).

Das gegen 2 Proc. Borsäure enthaltende Wasser wird in langen, flachen Bleipfannen, welche durch die Soffioni erwärmt werden, concentrirt, bis die Borsäure anfängt auszukrystallisiren.

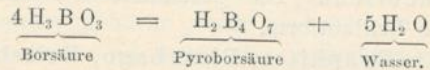
Durch Umkrystallisiren aus verdünnter Schwefelsäure oder durch Zersetzen einer heissen concentrirten Lösung von Borax (Natrium-pyrobordat) mit Salpetersäure erhält man die Borsäure in grossen, farblosen, glänzenden Schuppen. Die Krystalle fühlen sich zwischen den Fingern gerieben fettig an, sie lösen sich in 25 Th. kalten, in 3 Th. heissen Wassers und in 15 Th. Weingeist. Die wässrige Lösung, mit Salzsäure versetzt, färbt Curcumapapier beim Eintrocknen braunroth; beim Besprengen mit Salmiakgeist geht die Färbung in blauschwarz über.

Die Borsäure verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen; es kann daher ihre wässrige Lösung ohne Verlust nicht eingedampft werden.

Die weingeistige Lösung der Borsäure brennt mit grünesäumter Flamme; ebenso ist die Gas- oder Weingeistflamme aller flüchtigen Borverbindungen mit grünem Saum umgeben. Erhitzt man Borsäure auf 100°, so wird ein Molekül Wasser abgespalten, und es entsteht Metaborsäure:



Beim Erhitzen auf 140–150° erleidet die Borsäure einen weiteren Wasserverlust, und es entsteht Pyroborsäure oder Tetrabor-säure:



Borax ist das Natriumsalz der Pyroborsäure und entspricht der Formel $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$.

Kohlenstoff.

Carboneum. C = 12.

Vierwerthig.

Lavoisier erkannte 1788 den Kohlenstoff als eigenthümliches Element und wies nach, dass die Kohlensäure eine Verbindung desselben mit Sauerstoff ist. Auch wurde von Lavoisier der Diamant, welcher beim Verbrennen Kohlensäure liefert, als reiner Kohlenstoff erkannt.

Vorkommen und Eigenschaften. Der Kohlenstoff kommt in drei verschiedenen Formen in der Natur vor: als Diamant, als Graphit und als amorpher Kohlenstoff oder Kohle.

Schule der Pharmacie. II.

Der Diamant, der werthvollste aller Edelsteine, findet sich in Vorderindien, auf Borneo und Sumatra, in Südafrika, am Ural, in Kalifornien u. s. w., meist in einer eigenartigen Alluvialschicht, den sog. Diamantseifen, auch lose im Sande, seltener in Gesteinen. Er krystallisirt im regulären System und zeigt gewöhnlich gekrümmte Flächen und Kanten. Ein starkes Lichtbrechungsvermögen, einen eigenthümlichen Glanz verbindet er mit der grössten Härte. Sein spec. Gewicht beträgt 3,5. Er ist in reinem Zustande farblos, oft durch geringe Beimengungen roth, gelb, grün, blau, selbst schwarz gefärbt. Es giebt auch Diamanten mit gefärbten Punkten oder Flecken in farbloser Hauptmasse. Nach dem Grad der Farblosigkeit und Durchsichtigkeit wird das „Wasser“ bestimmt, während man das durch das hohe Lichtbrechungsvermögen hervorgerufene prächtige Farbenspiel das „Feuer“ des Diamanten nennt.

Trotz seiner grossen Härte besitzt er nur geringe Festigkeit; er ist spröde und lässt sich leicht pulverisiren. Er leitet die Wärme schlecht und ist ein Nichtleiter der Elektrizität. An der Luft oder im Sauerstoff stark erhitzt, verbrennt er unter grosser Lichtentwicklung zu Kohlendioxyd.

Der Diamant wird mit seinem eigenen Pulver geschliffen, nachdem er vorher mit Hilfe eines feinen, messerförmigen Meissels gespalten („geschnitten“) ist. Die Kunst der Diamantschneiderei, welche besonders in Amsterdam eine hohe Ausbildung erfahren hat, bezweckt die Beseitigung fehlerhafter Stellen und die Herstellung von Flächen (Facetten). Die geschätzteste Form der Schmuckdiamanten ist die Brillantform. —

Der Graphit, Graphites, Plumbago, Reissblei, ist auf den Lagern des Urgebirges, dem Granit und Gneiss, in der Natur häufig anzutreffen. Sein Hauptvorkommen ist in Deutschland bei Passau, ferner in Böhmen, Mähren, auf Grönland, in Kalifornien, in Sibirien, auf Ceylon u. s. w. Er bildet schwarze, undurchsichtige, metallglänzende Massen, welche das spec. Gewicht 1,84—2,25 haben, eine weiche Beschaffenheit besitzen und stark abfärben (daher seine Anwendung als Füllmasse der Bleistifte). Graphit leitet die Wärme und die Elektrizität gut und wird wegen der letzteren Eigenschaft in der Galvanoplastik angewendet. Da Graphit hohe Hitzegrade auszuhalten vermag, formt man auch Schmelztiegel (Graphittiegel, Passauer Tiegel) daraus.

In Form hexagonaler Tafeln wird der Graphit künstlich gewonnen durch Auflösen von amorphem Kohlenstoff in geschmolzenem Eisen und langsames Erkaltenlassen desselben. —

Amorpher Kohlenstoff oder Kohle findet sich in der Natur

als Zersetzungsstoff organischer Körper. Torf, Braunkohle, Steinkohle, Anthracit sind solche, hinsichtlich ihrer Bildung verschiedenen Zeitabschnitten angehörende Vorkommnisse. Von diesen entsteht der **Torf** noch heutzutage durch Zersetzung der sog. Torfmoose (Sphagnum-Arten).

Die **Braunkohlen** sind zufolge der allmählichen Verkohlung versunkener Wälder gebildet worden. Der Bau des durch Vermoderung veränderten Holzes lässt sich häufig noch gut erkennen und deutet darauf hin, dass dasselbe hauptsächlich von Pflanzen der Familien der Coniferen und Palmen abstammt, doch haben auch Laubhölzer zur Entstehung der Braunkohlen beigetragen.

Je nach dem Grade der vorgeschrittenen Verkohlung und nach ihrem Aussehen unterscheidet man mehrere Arten, von denen die jüngste Bildung von faseriger Beschaffenheit ist und wegen ihres dem Holze ähnlichen Aussehens den Namen Lignit führt, während die zweifellos älteste Bildung, die Pechbraunkohle oder Glanzkohle, Gagat heisst.

Der Torf enthält 50—60 Proc. Kohlenstoff; in den Braunkohlen schwankt der Kohlenstoffgehalt zwischen 60 und 75 Proc. Die Braunkohlen werden nur zum kleineren Theil als Heizmaterial verwendet; der trockenen Destillation unterworfen, liefern sie eine Reihe der werthvollsten Stoffe (Paraffin, Solaröl, Photogen, Kreosot, Grude). Pulverige und erdige Braunkohle wird, zuweilen unter Zusätzen von Theer, in besonderen Pressvorrichtungen zu Briquettes verarbeitet.

Die **Steinkohlen** gehören einer noch viel älteren Zeit als die Braunkohlen an und sind durch die verkohlende Zersetzung von Pflanzen gebildet worden, welche der Klasse der Baumfarne entstammen. Die mächtigen Stämme sind vielfach übereinander geschichtet und durch eigenen Druck, sowie durch andere Naturkräfte zusammengepresst worden, so dass nach der vor sich gegangenen Verkohlung von dem Bau des Holzes nur noch wenig zu erkennen ist. Die Steinkohlen besitzen eine schwarze, zumeist glänzend-schwarze Farbe und lassen sich leicht in kleinere Stücke mit eckigen scharfen Kanten zerschlagen. Der Gehalt an Kohlenstoff beträgt 75—90 Proc. Sie finden sich oft in grossen Ablagerungen (in Schichten Steinkohlenflötze genannt) in Deutschland (Oberschlesien, Zwickau, Oelsnitz, Ruhr- und Saargegend), Oesterreich, Belgien, Frankreich, und besonders England (Newcastle, Leeds, Manchester, Sheffield) und Russland (Donezgebiet).

Der Hauptmenge nach wird die Steinkohle zu Heizzwecken verwendet. Der gewaltige Aufschwung, den die Industrie im Laufe

dieses Jahrhunderts genommen hat, ist in erster Linie auf die allgemeinere Verwendung der Steinkohle als Heizstoff für die Dampfkessel zurückzuführen. Ausserdem dient dieselbe zur Bereitung von Leuchtgas und liefert im Gefolge hiervon eine Reihe werthvoller Nebenstoffe, von denen der Steinkohlentheer der Ausgangskörper für eine grosse Anzahl organischer Verbindungen, insbesondere der Farbstoffbasen und der Karbolsäure, des weiteren das Gas- oder Ammoniakwasser der Ausgangspunkt für die Gewinnung des Ammoniaks und der Ammoniumsalsze bilden. In den Destillirgefässen, in welchen die Steinkohlen zwecks Gewinnung der genannten Körper der trockenen Destillation unterworfen werden, hinterbleibt schliesslich eine schwammige Kohle, der Coaks, welcher als Brennstoff Verwendung findet.

Die älteste fossile Kohle ist der Anthracit mit einem Gehalt von gegen 95 Proc. Kohlenstoff. Die glänzenden schwarzen Massen haben einen muscheligen Bruch.

Der auf künstlichem Wege durch Verkohlung hergestellte Kohlenstoff führt je nach seiner Herkunft verschiedene Namen. So unterscheidet man zwischen Holzkohle, die durch Aufschieben von Holzstücken und langsames Verschwelen in mit Erde bedeckten Haufen, den Meilern, hergestellt wird, zwischen Russ (durch unvollständige Verbrennung von Kienholz, Theer, die feineren Sorten durch Verbrennung von Naphtalin, Kampher, Sesamöl und sonstigen Oelen erhalten) und Thierkohle. Letztere wird durch Erhitzen von Blut oder von entfetteten Knochen (Blutkohle und Knochenkohle) bereitet.

Die poröse Kohle hat die Eigenschaft, Gase in sehr reichlicher Menge in sich aufzunehmen (zu absorbiren) und beim Erhitzen wieder abzugeben. Hierzu ist sowohl die Holzkohle wie auch ganz besonders die Knochenkohle befähigt. Die letztere, wie überhaupt Thierkohle, vermag ferner organische Riech- und Farbstoffe, Alkaloide und Glykoside aus Lösungen zu binden, dieselben also geruch- oder farblos zu machen oder zu entbittern. Die Anwendung der Thierkohle zum Entfärben von Flüssigkeiten (in den Zuckerfabriken), zur Verbesserung des Trinkwassers (Kohlefilter), zum Haltbarmachen des Fleisches u. s. w. ist daher eine sehr weitgehende.

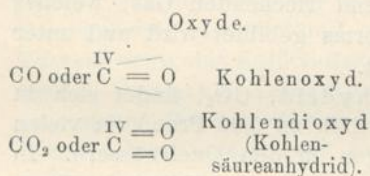
An der Luft erhitzt, verbrennt die Kohle unter starker Wärmeentwicklung zu Kohlendioxyd (Kohlensäureanhydrid). Da sie bei Glühhitze vielen Metalloxyden den Sauerstoff zu entziehen vermag, so dient sie als wichtiges Reduktionsmittel bei der Gewinnung der Metalle.

Die Verbindungen, welche der Kohlenstoff besonders mit den Elementen Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff eingeht, erreichen eine so ungeheure Ausdehnung, dass sie in einem besonderen Rahmen behandelt zu werden pflegen. Man bezeichnet diesen Theil der Chemie als „Chemie der Kohlenstoffverbindungen“ oder „Organische Chemie“.

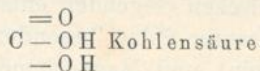
In dem „anorganischen Theil“ werden daher nur einige wenige Verbindungen des Kohlenstoffs betrachtet, deren Kenntniss zum Verständniss einer Anzahl Vorgänge in dem Gebiete der anorganischen Chemie nothwendig erscheint. Es sind dies die Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Sauerstoff und Schwefel.

Verbindungen des Kohlenstoffs mit Sauerstoff.

Der Kohlenstoff bildet mit dem Sauerstoff folgende Oxyde:



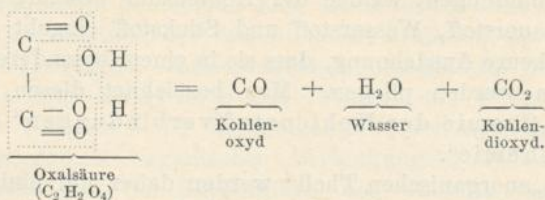
Das Hydrat des Kohlendioxyds ist im freien Zustande nicht bekannt. Es leiten sich jedoch von dem hypothetischen Ausdruck



zwei Reihen von Salzen ab, je nachdem ein oder beide Hydroxylwasserstoffatome durch Metallatome ersetzt sind. In ersterem Falle entstehen die sauren kohlen-sauren Salze (Bicarbonat), in letzterem Falle die Neutralsalze.

Kohlenoxyd, CO, bildet sich durch unvollständige Verbrennung von Kohle bei mangelndem Luftzutritt. So entsteht durch zu frühzeitiges Schliessen der Ofenklappe in den mit Kohlen geheizten Oefen als Verbrennungsprodukt Kohlenoxyd, das wegen seiner grossen Giftigkeit selbst in kleiner Menge eingeathmet das Leben gefährdet. Es bildet mit dem Hämoglobin des Blutes eine Verbindung (Kohlenoxyd-Hämoglobin).

In reinem Zustande erhält man Kohlenoxyd beim Erwärmen von Oxalsäure mit Schwefelsäure:



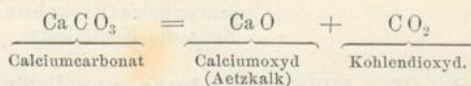
Die Schwefelsäure wirkt wasserentziehend auf die Oxalsäure ein und zerlegt dieselbe in der angedeuteten Weise. Man leitet das Gas durch Kalilauge, um das nebenher gebildete Kohlendioxyd zu binden, und fängt das Kohlenoxyd über Wasser auf.

Das Kohlenoxyd ist ein farb- und geruchloses Gas, welches angezündet mit blauschwarzer Flamme zu Kohlendioxyd verbrennt. Mit Chlor vereinigt es sich unter Einfluss des Sonnenlichtes zu Kohlenoxychlorid, COCl_2 , jenem erstickend riechenden Gas, welches auch bei der Zersetzung des Chloroforms gebildet wird und unter dem Namen Phosgengas bekannt ist.

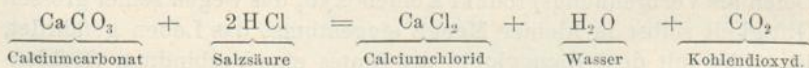
Kohlendioxyd, Kohlensäureanhydrid, CO_2 , findet sich in der atmosphärischen Luft (durchschnittlich zu 0,04 Proc.), in vielen Mineralwässern und in kleinen Mengen in den Quellwässern. In vulkanischen Gegenden entströmt es gasförmig der Erde. In Form kohlensaurer Salze, besonders als Calciumcarbonat (Kreide, Marmor, Kalkstein) und Magnesiumcarbonat (Magnesit) bildet es mächtige Lager auf der Erde.

Man gewinnt das Kohlendioxyd, indem man

1. Calciumcarbonat (Kalkstein) glüht:



2. Calciumcarbonat oder andere Carbonate mit verdünnter Mineralsäure (Salzsäure) zersetzt:



Das Kohlendioxyd entweicht hierbei unter heftigem Aufbrausen. Zur Gewinnung im Grossen glüht man Coaks in einem Luftstrom.

Das Kohlendioxyd ist ein farbloses, etwas stechend riechendes, schwach säuerlich schmeckendes Gas vom spec. Gew. 1,524 (Luft = 1). Zufolge seiner specifischen Schwere schichtet sich das Gas beim Ausströmen in die Luft zunächst unter dieselbe.

Unter starkem Druck (36 Atmosphären bei 0° oder 50—60 Atmosphären bei mittlerer Temperatur) lässt es sich zu einer farblosen, leicht beweglichen Flüssigkeit verdichten, die in Stahlcylinder eingeschlossen unter dem Namen „flüssige Kohlensäure“ einen wichtigen Handelsartikel bildet.

Lässt man das verflüssigte Kohlendioxyd an der Luft verdunsten, so erzeugt es eine Kälte von gegen — 80° und wird dabei selbst in eine lockere, schneeartige, bei — 57° wieder schmelzende Masse umgewandelt.

Das Kohlendioxyd ist, da es bereits selbst das Erzeugniss einer vollständigen Verbrennung ist, nicht brennbar und unterhält ebenso wenig das Brennen anderer Körper. Lebende Wesen ersticken darin. Schon 1—2 Procent Kohlendioxyd der atmosphärischen Luft beigemischt, machen dieselbe zum Athmen ungeeignet. Die von vielen Menschen angefüllten Räume (Schulzimmer, Versammlungsräume, Gastwirthschaften) müssen daher gut gelüftet werden, um eine grössere Ansammlung von Kohlendioxyd zu verhüten. Von Wasser wird das Kohlendioxyd in erheblicher Menge gelöst; bei 0° werden gegen 1,75 Raumtheile, bei 15° ein gleicher Raumtheil aufgenommen. Bei vermehrtem Druck nimmt das Lösungsvermögen des Wassers für Kohlendioxyd in der Weise zu, dass bei 2, 3, 4 Atmosphären Druck nahezu 2, 3, 4 Raumtheile an Gas gelöst werden. Hebt man den Druck auf, so entweicht Kohlendioxyd unter Aufbrausen. Hierauf beruht das Moussiren von Selters- und Sodawasser, des Champagners, Bieres und anderer kohlenensäurehaltigen Getränke.

Erhitzt man eine kohlenensäurehaltige Flüssigkeit, so wird die Gesamtmenge des gelösten Kohlendioxyds ausgetrieben.

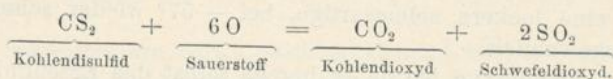
Zur Erkennung des Gases benutzt man sein Verhalten gegen Kalk- oder Barytwasser, in welchem es die Bildung unlöslicher kohlenaurer Salze (Calcium- oder Baryumcarbonat) bewirkt und deshalb in den betreffenden Lösungen eine Trübung hervorruft. Ein an einem Glasstab hängender Tropfen Kalkwasser wird in einer Kohlenäureatmosphäre bald undurchsichtig.

Verbindung des Kohlenstoffs mit Schwefel.

Kohlendisulfid, Schwefelkohlenstoff, Carboneum sulfuratum, Alcohol Sulfuris, CS_2 oder $C \begin{smallmatrix} \text{IV} \\ = \\ \text{S} \\ = \\ \text{S} \end{smallmatrix}$, bildet sich beim Ueberleiten von Schwefeldampf über glühende Kohlen. Der destillirende rohe Schwefelkohlenstoff wird von beigemischtigem Schwefel, Schwefelwasserstoff und von Kohlenwasserstoffen in der Weise be-

freit, dass man wiederholt unter Zugabe von Kalk, Blei- oder Kupfer-
salzen oder etwas metallischem Quecksilber destillirt.

Das völlig reine Kohlendisulfid ist eine farblose, stark licht-
brechende, nur wenig riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,272.
Der Siedepunkt liegt bei 46°. In Wasser löst sich Kohlendisulfid
nicht; sein Dampf ist leicht entzündlich und verbrennt an der Luft
zu Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd:



Fügt man Kohlendisulfid zu Alkalisulfiden (Schwefelverbindungen
der Alkalimetalle) hinzu, so entstehen Sulfosalze im Sinne folgen-
der Gleichung:



Der Schwefelkohlenstoff ist ein sehr gutes Lösungsmittel für
Schwefel, gelben Phosphor, Jod, für Kautschuk, Fette, Oele, Harze
u. s. w. und findet deshalb eine weitgehende Anwendung in der
Technik.

Silicium.

Si = 28.

Vierwerthig.

Das amorphe Silicium wurde 1823 von Berzelius zuerst dargestellt, das
krystallisirte erst 1854 von St. Claire-Deville und Wöhler.

Vorkommen. Das Silicium kommt nur in Verbindung mit Sauer-
stoff als Kieselsäure und in Form von Salzen derselben in der Natur
vor. Aus mehr oder weniger reinem Siliciumdioxyd oder Kiesel-
säureanhydrid besteht der Bergkrystall, Quarz, Quarzsand,
der Feuerstein, Achat. Rauchtropas ist braungefärbter Berg-
krystall, Amethyst violett gefärbter. Die Hauptbestandtheile des
Thons, des Feldspaths, Granits, der Porcellanerde und vieler
anderer Mineralien sind kieselsaure Salze.

Gewinnung und Eigenschaften. In amorphem Zustande erhält
man das Silicium durch Glühen eines Gemenges von Kieselfluor-

*) Die Konstitution dieser Verbindungen entspricht derjenigen der kohlen-
sauren Salze, nur ist die Stelle von Sauerstoff durch Schwefel vertreten: $\begin{array}{l} \text{IV} = \text{S} \\ \text{C} - \text{S K.} \\ - \text{S K} \end{array}$

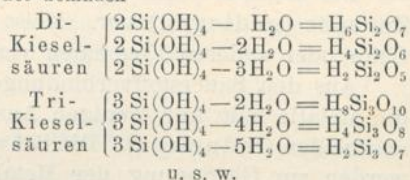
kalium mit Kalium, Auskochen der erkalteten Reaktionsmasse mit Wasser und darauffolgend mit verdünnter Salzsäure. Krystallinisch wird das Silicium gewonnen durch Schmelzen von Aluminium mit der 25fachen Menge Kieselfluornatrium.

Amorph bildet das Silicium ein dunkelbraunes, glanzloses Pulver, krystallisirt schwarze, glänzende Oktaëder oder sechsseitige Blättchen.

Verbindungen des Siliciums mit Sauerstoff.

Oxyde:	Hydroxyde:
SiO_2 oder $\text{Si} \begin{array}{l} \text{IV} \\ \text{=O} \\ \text{=O} \end{array}$ Siliciumdioxyd od. Kieselsäureanhydrid.	H_4SiO_4 oder $\text{Si} \begin{array}{l} -\text{OH} \\ -\text{OH} \\ -\text{OH} \\ -\text{OH} \end{array}$ Orthokieselsäure (in reinem Zustd. nicht bekannt)
	H_2SiO_3 oder $\text{Si} \begin{array}{l} \parallel \\ \text{=O} \\ -\text{OH} \\ -\text{OH} \end{array}$ Metakieselsäure.

Die in der Natur vorkommenden kieselsauren Salze leiten sich nur zum kleinsten Theil von den vorstehenden Hydroxyden ab, während die Mehrzahl anhydrische Säuren zur Grundlage hat, die aus zwei oder mehreren Molekülen Orthokieselsäure durch Austritt von Wasser entstanden sind und den Namen Polykieselsäuren führen. Man unterscheidet demnach



Siliciumdioxyd, Kieselsäureanhydrid, SiO_2 , findet sich, wie erwähnt, als Bergkrystall, Quarz u. s. w. in der Natur und wird auf künstlichem Wege durch Glühen der Kieselsäuren als ein weisses Pulver erhalten. Von letzteren gewinnt man die

Metakieselsäure, H_2SiO_3 , als gallertige Masse beim Versetzen eines löslichen kieselsauren Salzes (Kaliwasserglas, K_2SiO_3 , oder Natronwasserglas, Na_2SiO_3 .) mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure.

Die Salze der Kieselsäuren heissen Silicate.