II. Abteilung.

Chemie.*)

Die Chemie ist derjenige Teil der Naturlehre, welcher Vorgänge der Körperwelt behandelt, die mit einer **stofflichen** Veränderung verbunden sind.

---

1. Die chemischen Elemente.

§ 79. Was nennt man ein Element? Die Wissenschaft versteht unter einem Elemente einen einfachen Körper, den sie nicht weiter in verschiedenartige Bestandteile zerlegen kann. Die Philosophen des Altertums nahmen vier Grundstoffe oder Elemente an, aus denen alles auf der Erde zusammengesetzt sei, und zwar rechneten sie hierzu: die Luft, das Wasser, die Erde und das Feuer. Aber gerade von diesen Stoffen wissen wir jetzt, dass sie keine Grundstoffe sind. Wir haben gelernt, die Luft in zwei Gasarten zu scheiden, deren Gemenge sie ist, und deren eine (das Sauerstoffgas) wir täglich zum Atmen gebrauchen; wir haben das Wasser als die Verbindung zweier Gase, des Wasserstoffs und Sauerstoffs, erkannt; die Erde als das mannigfaltigste Gemenge der verschiedensten Materien, und endlich das Feuer als gar keinen Stoff, sondern nur als einen Zustand, in den alle irdischen Körper geraten können, wenn sie nämlich Licht und Wärme ausstrahlen.

Die chemischen Elemente sind einfache Körper, welche sich nicht in verschiedene Bestandteile zerlegen lassen.

Von denjenigen Stoffen, welche wir jetzt als Elemente ansehen, geben sich vielleicht bei fortschreitender Naturforschung manche als zusammengesetzt zu erkennen, wie bisher öfters der Fall eingetreten, dass sich das, was man früher für einen einfachen Körper gehalten, infolge verbesserter Untersuchungsmethoden als zusammengesetzt erwies.

§ 80. Zahl und Vorkommen der Elemente. Die Zahl der bis jetzt bekannten Elemente beträgt 64. Ihr grösster Teil findet sich

---

*) Chemie von χέω giessen, flüssig machen, auflösen.

in der Natur nur spärlich und sehr zerstreut; die kleinere Hälfte dagegen ist allenthalben verbreitet. Während der Sauerstoff den fünften Teil des Luftmeeres und dazu $^8/_9$ alles Wassers ausmacht, treffen wir die seit alters bekannten Metalle meist nur an gewissen Orten, und über 30 Elemente als seltene Vorkommnisse. In neuester Zeit haben wir vier Metalle (Rubidium, Cäsium, Thallium, Indium) durch die Spektralanalyse entdeckt, da sie in der Natur nur in kleinsten Mengen verteilt sich finden.

Mit dem häufigeren Vorkommen läuft die Zeit ihrer Bekanntschaft nicht parallel. Die Mehrzahl der Schwermetalle wurde bereits im Altertum benutzt, dagegen entdeckte man die allgemein verbreiteten Elemente: Sauerstoff, Wasserstoff, Chlor, Kiesel, Kalium, Natrium, Calcium, Aluminium u. a. m. erst in neuerer Zeit, meist in diesem Jahrhundert.

§ 81. Wie teilt man gewöhnlich die Elemente ein? Die gewöhnliche Einteilung scheidet die chemischen Elemente in Metalle und Nichtmetalle (Metalloide). Wenngleich diese Unterscheidung mehr auf ihrem physikalischen Charakter, als auf chemischen Unterschieden beruht, so hat man sie doch vieler Vorteile wegen bisher allgemein beibehalten. Wegen der unbestimmten Grenzen beider Abteilungen zählt man häufig gewisse Metalle trotz ihres metallischen Aussehens zu den Metalloiden, z. B. das Selen und Tellur zur Seite des Schwefels, auch wohl das Arsen zur Seite des Phosphors.

Der Gesamtcharakter der Metalle beruht auf folgenden physikalischen Eigenschaften:

Undurchsichtigkeit,
Metallglanz,
Schmelzbarkeit,
Geschmeidigkeit,
gute Leistungsfähigkeit für Wärme und Elektrizität.

Die Nichtmetalle besitzen keinen solchen Gesamtcharakter, sind teils durchsichtige Gase, teils spröde, feste Körper, teils durchsichtige Flüssigkeiten.

Die Metalle teilt man nach ihrem spez. Gewicht in Leicht- und Schwermetalle ein, je nachdem das spez. Gewicht unter oder über 5 ist. Bei den Schwermetallen unterscheidet man unedle und edle Metalle, je nachdem sie an der Luft ihren Glanz verlieren oder behalten.

Jedes Element besitzt ein chemisches Zeichen, gemeinlich die Anfangsbuchstaben seines lateinischen Namens. Auf Seite 94 sind diese Zeichen den Elementen beigesetzt.

Aufzählung der chemischen Elemente.

A. Nichtmetalle (Metalloide).

1. Wasserstoff.
2. Sauerstoff.
3. Schwefel.
4. Selen.
5. Tellur.
6. Chlor.
7. Brom.
8. Jod.
9. Fluor.
10. Stickstoff.
11. Phosphor.
12. Bor.
13. Kohle.
14. Kiesel.

B. Metalle.

a. Leichtmetalle (spez. Gew. unter 5).

15. Kalium.
16. Natrium.
17. Lithium.
18. Rubidium.
19. Cäsium.
20. Calcium.
21. Baryum.
22. Strontium.
23. Magnesium.
24. Aluminium.
25. Beryllium.
26. Yttrium.
27. Erbium.
28. Cer.
29. Lanthan.
30. Didym.

b. Schwermetalle (spez. Gew. über 5).

α. Unedle Metalle.

31. Chrom.
32. Uran.
33. Mangan.
34. Eisen.
35. Kobalt.
36. Nickel.
37. Zink.
38. Kadmium.
39. Kupfer.
40. Blei.
41. Thallium.
42. Gallium.
43. Indium.
44. Zinn.
45. Titan.
46. Zirkonium.
47. Thorium.
48. Wismut.
49. Antimon.
50. Arsen.
51. Tantal.
52. Niob.
53. Vanadin.
54. Wolfram.
55. Molybdän.

β. Edle Metalle.

56. Quecksilber.
57. Silber.
58. Gold.
59. Platin.
60. Iridium.
61. Rhodium.
62. Ruthenium.
63. Palladium.
64. Osmium.

Wie wurden die Elemente im Laufe der Zeit entdeckt?

Die Beantwortung dieser Frage begreift zugleich einen kurzen Abriss der Geschichte der Chemie in sich.

Bereits im grauen Altertume kannte man eine Anzahl von Schwermetallen, teils solche, welche die Natur gediegen liefert, wie das Gold, Silber, Quecksilber, teils solche, deren Reduktion man frühe lernte, wie das Eisen, Kupfer, Zinn und Blei; von den Nichtmetallen war der Schwefel und der Kohlenstoff bekannt.

Seit dem Untergange des römischen Reiches flüchtete die Naturwissenschaft zu den Arabern. Der berühmte *Geber*, ein Mesopotamier, lehrte im 8. Jahrh. zu Sevilla; er besass eine Menge empirischer Kenntnisse, z. B. der Alkalien und Säuren, und huldigte dem Glauben an eine Umwandlung der unedlen Metalle in edle. Derselbe ward verhängnisvoll für die sich nun ausbildende „Alchemie". Durch das ganze Mittelalter suchte man die Goldmacherkunst, den Stein der Weisen, das Lebenselixir. In diesem vergeblichen Bemühen war auch der kenntnisreiche Paracelsus (im 16. Jahrhundert) befangen. Während dessen hatte man kennen gelernt: Arsen, Wismut, Antimon und Zink.

Gegen Schluss des 17. Jahrhunderts zeigte endlich *Boyle*, dass die Alchemie vom Pfade wahrer Naturwissenschaft ablenke, und wurde, nach dem Wesen der Gase und Verbrennung forschend, der Begründer der neueren Wissenschaft. In diese Zeit fiel die Entdeckung des Phosphors durch den Alchymisten Brand (1670).

Im 18. Jahrhundert herrschte die Phlogistontheorie *Stahls*. Indem dieser Gelehrte den Prozess der Verbrennung zu erklären suchte, nahm er einen unwägbaren Stoff, das Phlogiston, an, welcher beim Verbrennen aus dem Körper entweichen sollte. In dieser Zeit wurden die Metalle Kobalt, Nickel und Mangan, von *Cavendish* 1766 der Wasserstoff, vom grossen schwedischen Chemiker *Scheele* das Chlor, der Stickstoff und Sauerstoff, letzterer gleichzeitig auch von *Priestley* 1774 in England entdeckt. Ihnen schlossen sich zu Ende des Jahrhunderts mehrere seltenere Metalle an: Platin mit Iridium, Rhodium, Palladium und Osmium, sowie Uran, Chrom, Molybdän, Wolfram, Titan, Tantal, Tellur, an deren Entdeckung die Chemiker *Klaproth*, *Wollaston* und *Scheele* partizipieren.

Der wichtigste Zeitabschnitt in der Geschichte der Chemie fällt in das Ende des 18. Jahrhunderts, als 1787 *Lavoisier* (zu Paris) durch eine Reihe glänzender Versuche im Sauerstoff den Hauptfaktor bei der Verbrennung kennen lehrte und dadurch die Phlogistontheorie stürzte. Durch seine Methode der Untersuchung brach sich der richtige Gebrauch der Wage und damit die analytische Chemie Bahn.

Im Anfange des 19. Jahrhunderts führte der neuentdeckte Galvanismus den berühmten Engländer *Davy* zur Isolierung von Kalium und Natrium (1807), sowie von Bor. Zwei Jahre später (1809) wies er die elementare Natur des Chlors nach, welches *Scheele* noch für oxydierte Salzsäure gehalten hatte; zugleich wurde das Magnesium entdeckt. *Courtois* fand (1811) das Jod, 15 Jahre später *Balard* das Brom. *Berzelius* isolierte (1812) das Silicium und entdeckte (1817) das Selen und Lithium.

Mit der künstlichen Darstellung des Harnstoffs durch *Wöhler* (1828) wurde die organische Chemie das Feld zahlreicher Entdeckungen, zumal da *Liebig* die Elementaranalyse der organischen Körper zu einem hohen Grade der Vervollkommung brachte. Währenddessen gelang die Isolierung des Calcium, Aluminium und Baryum.

Der neueren Zeit endlich war es vorbehalten, mittelst der durch *Bunsen* und *Kirchhof* eingeführten Spektralanalyse vier Metalle zu entdecken: Caesium, Rubidium, Thallium und Indium, welche in so minimalen Mengen durch die Natur verbreitet sind, dass ihre Gegenwart sich bisher aller Wahrnehmung entzogen hatte und erst durchs Spektrum erkannt wurde. Das Gallium ist das letztgefundene Element.

2. Atom und Äquivalent.

§ 82. Was ist ein Atom? Die Moleküle*) der Körper, welche durch physikalische Kräfte unteilbar sind, lassen sich jedoch durch chemische Vorgänge in Atome zerlegen. Atom**) nennt man nämlich das kleinste Teilchen eines Elementes, welches in einem Molekül enthalten sein kann. Bezeichnen wir mit Molekül die kleinste Menge eines Körpers, welche im Raume frei für sich existieren kann, so sind die Atome die Bestandteile der Moleküle. Die Moleküle der Elemente werden demgemäss aus (zwei) gleichartigen Atomen bestehend angenommen, z. B. ein Schwefelmolekül aus zwei Schwefelatomen, ein Sauerstoffmolekül aus zwei Sauerstoffatomen, ein Kohlemolekül aus zwei Kohleatomen; die Moleküle der chemischen Verbindungen bestehen aber aus verschiedenartigen Atomen, z. B. ein Schwefelkohlenstoffmolekül aus Schwefelatomen und Kohleatomen, ein Wassermolekül aus Wasserstoffatomen und Sauerstoffatomen.

Bei der chemischen Vereinigung zweier Elemente verändern sich ihre Moleküle durch Umtausch der Atome. Mischen wir Kohle mit Schwefel, so bleiben die Kohlemoleküle und Schwefelmoleküle nach wie vor, jene aus Kohleatomen, diese aus Schwefelatomen zusammengesetzt; verbinden sich aber beide Elemente zu Schwefelkohlenstoff, so lösen sich ihre Moleküle auf und gruppieren ihre Atome zu Schwefelkohlenstoffmoleküle, indem ein Kohleatom (CC) mit zwei Schwefelatomen (SS) sich verbindet.

$$(CC) + 2\,(SS) = (CS_2) + (CS_2).$$

In jedem chemischen Prozesse, sei es eine Vereinigung oder Trennung, spalten sich demnach die Moleküle der betreffenden Körper in ihre Atome, welche sich dann anders gruppieren und dadurch andere Körper erzeugen.

§ 83. Was nennt man Atomgewichte? Die Atome eines Elementes besitzen ein bestimmtes Gewicht, welches bei den einzelnen Elementen verschieden ist. So wiegt ein Schwefelatom das Doppelte eines Sauerstoffatoms. Am leichtesten ist das Wasserstoffatom; man nimmt es deshalb als Einheit an, um damit das Gewicht der übrigen Elementatome zu vergleichen. Die resultierenden Zahlen nennt man Atomgewichte; selbstredend sind es keine absoluten, sondern relative Zahlen. Wenn es z. B. heisst, das Atomgewicht des Sauerstoffs sei = 16, dasjenige des Schwefels = 32, so bedeutet dies, dass das Sauerstoff-

*) molecula, kleine Masse.
**) Atom von ἄτομος (unteilbar).

atom 16 mal, das Schwefelatom 32 mal so viel wiegt als das Wasserstoffatom, dessen Atomgewicht = 1 ist.

Wissen wir, aus wie viel Atomen ein Molekül zusammengesetzt ist, so erhalten wir durch Addition der betreffenden Atomgewichte das Gewicht dieses Moleküls — sein Molekulargewicht. Besteht das Chlorwasserstoffmolekül aus 1 Atom Chlor (Cl) und 1 Atom Wasserstoff (H), so ist das Molekulargewicht des Chlorwasserstoffs = 35,5 + 1 = 36,5, da das Atomgewicht des Chlors = 35,5 ist. Besteht das Wassermolekül aus 2 Atomen Wasserstoff (H) und 1 Atom Sauerstoff (O), so ist das Molekulargewicht des Wassers = 2 × 1 + 16 = 18.

$$\begin{array}{r} H = 1 \\ Cl = 35{,}5 \\ \hline HCl = 36{,}5 \end{array} \qquad \begin{array}{r} 2\,H = 2 \\ O = 16 \\ \hline H_2O = 18. \end{array}$$

Die Atomgewichte gebraucht man bei jedweder chemischen Operation, um die obwaltenden chemischen Gewichtsverhältnisse zu berechnen. Man nennt diesen Teil der chemischen Wissenschaft die Stöchiometrie und legt ihr hohen Wert bei. Will man eine Verbindung herstellen, so lehrt sie uns, wie viel von jedem der Anteil nehmenden Stoffe zugegen sein muss, wie sie uns auch von vornherein berechnen lässt, wieviel das Produkt betragen wird. Bildet Chlor mit Wasserstoff H Cl, so wissen wir aus der Stöchiometrie, dass H = 1, Cl = 35,5 also 1 Gewichtsteil Wasserstoff sich mit 35,5 Gewichtsteilen Chlor verbindet und 1 + 35,5 = 36,5 Gewichtsteile Chlorwasserstoff erzeugt.

§ 84. Was versteht man unter Äquivalent? Die Mengen, in denen zwei Körper gleichen Wert besitzen, sind äquivalent (gleichwertig). Legt man Eisen in eine Kupferlösung, so scheiden 56 Teile Eisen, indem sie sich auflösen, 63,5 Teile Kupfer metallisch aus. Das Eisen tritt an die Stelle des Kupfers und zwar sind 56 Teile Eisen und 63,5 Teilen Kupfer einander äquivalent.

Äquivalente Mengen sind solche, die sich gegenseitig vertreten können.

Geht man die Reihe der Elemente durch, wie sie sich gegenseitig in ihren Verbindungen vertreten, so nimmt man wahr, dass häufig 1 Atom des einen 1 Atome eines anderen Elementes äquivalent ist. 1 Atom Chlor ist äquivalent 1 Atome Jod, 1 Atome Brom, 1 Atome Kalium, 1 Atome Wasserstoff u. a. Man nennt daher das Chlor, Brom, Jod, Kalium, Wasserstoff einwertige, univalente Elemente.

Andererseits giebt es Elemente, von denen 1 Atom 2 Atomen Wasserstoff, Chlor oder eines andern einwertigen Elementes äquivalent ist; dahin gehört der Sauerstoff, Schwefel u. a. Man nennt sie daher zweiwertige, bivalente Elemente.

1 Atom Stickstoff, Phosphor u. a. vermag drei Atome Wasserstoff zu vertreten, es sind dies daher dreiwertige, trivalente

Elemente; die Kohle, der Kiesel u. a. sind 4 Atomen Wasserstoff äquivalent, mithin vierwertige, quadrivalente Elemente. Nicht selten kommt es vor, dass Elemente in zwei verschiedenen Werten auftreten. So erhöhen der Stickstoff, Phosphor u. a. ihre Dreiwertigkeit häufig zu Fünfwertigkeit; das Eisen und Mangan ihre Zweiwertigkeit zu Vierwertigkeit.

Die Unterscheidung der Elemente nach ihrer Valenz gehört der Neuzeit an. Vor zwei Jahrzehnten noch bediente man sich der Äquivalentgewichte statt der Atomgewichte. Damals waren die letzteren bei den zwei- und vierwertigen Elementen nur halb so gross, also für Sauerstoff 8 (statt 16), für Schwefel 16 (statt 32), für Kohlenstoff 6 (statt 12).

Die wichtigeren Elemente
mit ihren lateinischen Namen, Zeichen und Atomgewichten.

A. Einwertige Elemente.

Wasserstoff (Hydrogenium)	H	1	Kalium (Kalium) .	K	39
Chlor (Chlorum) . .	Cl	35,5	Natrium (Natrium) .	Na	23
Brom (Bromum) . .	Br	80	Lithium (Lithium) .	Li	7
Jod (Jodum) . . .	J	127	Silber (Argentum) .	Ag	108

B. Zweiwertige Elemente.

Sauerstoff (Oxygenium)	O	16	Calcium (Calcium) .	Ca	40
Schwefel (Sulfur) . .	S	32	Baryum (Baryum) .	Ba	137
			Magnesium (Magn.) .	Mg	24
			Zink (Zincum) . . .	Zn	65
			Kupfer (Cuprum) . .	Cu	63
			Quecksilber (Hydrargyrum)	Hg	200

C. Dreiwertige Elemente.

Bor (Borum) . . .	B	11	Gold (Aurum) . . .	Au	196

Drei- und fünfwertige Elemente.

Stickstoff (Nitrogenium)	N	14	Arsen (Arsenium) .	As	75
Phosphor (Phosphorus)	P	31	Antimon (Stibium) .	Sb	120
			Wismut (Bismutum)	Bi	208

D. Vierwertige, auch wohl zweiwertig auftretende Elemente.

Kohle (Carbo) . . .	C	12	Blei (Plumbum) . .	Pb	207
Kiesel (Silicium) . .	Si	28	Zinn (Stannum) . .	Sn	118
Aluminium (Alumin.)	Al	27,5	Mangan (Manganum)	Mn	55
Chrom (Chromum) .	Cr	52,5	Eisen (Ferrum) . .	Fe	56

Die Molekulartheorie.

Die neuere Chemie gründet sich auf folgende Sätze:

1. *Die im Raume frei existierenden kleinsten Teilchen — die Moleküle — sind chemisch aus Element-Atomen zusammengesetzt.*

Nicht allein die Moleküle der Verbindungen bestehen aus den Atomen ihrer Bestandteile, sondern auch die Moleküle der freien Elemente bestehen aus Atomen, jedoch aus gleichartigen Atomen. Beispiele:

1 Mol. Wasserstoff (H H)	1 Mol. Chorwasserstoff (HCl)
1 „ Chlor (Cl Cl)	1 „ Wasser (H_2O)
1 „ Sauerstoff (O O)	1 „ Ammoniak (NH_3)

2. *Im Molekül halten sich die Atome in gegenseitiger Bindung.*

In der Salzsäure bindet sich 1 einwertiges Chloratom mit 1 einwertigen Wasserstoffatome; im Kalk bindet sich 1 zweiwertiges Sauerstoffatom mit 1 zweiwertigen Calciumatome:

Chlorwasserstoff H—Cl Kalk Ca—O

Dagegen bindet im Wassermolekül 1 zweiwertiges Sauerstoffatom 2 einwertige Wasserstoffatome; im Ammoniak bindet 1 dreiwertiges Stickstoffatom 3 einwertige Wasserstoffatome:

Wasser $\begin{matrix} H \diagdown \\ \quad O \\ H \diagup \end{matrix}$ Ammoniak $\begin{matrix} H \diagdown \\ H—N \\ H \diagup \end{matrix}$

3. *Die Moleküle besitzen im gasförmigen Zustande (bei gleichen Wärme- und Druckverhältnissen) ein gleiches Volumen.*

1 Mol. Wasserstoffgas besitzt unter gleichen Verhältnissen dieselbe Grösse wie 1 Mol. Wassergas, 1 Mol. Chlorwasserstoffgas und 1 Mol. Ammoniakgas. Man kann diesem Satz auch folgende Fassung geben:

1 *l* Wasserstoffgas enthält bei gleicher Temperatur und unter gleichem Drucke ebenso viele Moleküle, wie 1 *l* Sauerstoffgas, 1 *l* Wassergas, 1 *l* Chlorwasserstoffgas, 1 *l* Ammoniakgas.

Hieraus ergiebt sich, dass die Molekulargewichte des Sauerstoffs, Chlorwasserstoffs, Wassers, Ammoniaks sich zu dem des Wasserstoffs genau ebenso verhalten, wie die spezifischen Gewichte der genannten Gase zu dem des Wasserstoffgases. Nämlich:

	Molekülformel	Molekular-Gewicht	spez. Gew,
Wasserstoffgas	(HH)	2	0,069
Sauerstoffgas	(OO)	32	1,100
Chlorwasserstoffgas	(HCl)	36,5	1,250
Wassergas	(H O)	18	0,620
Ammoniakgas	(H_3N)	17	0,590

Nun verhalten sich aber die Zahlen 32 : 2 wie 1,100 : 0,069, 18 : 2 wie 0,620 : 0,069 u. s. f., so dass, wenn wir das spez. Gew. des Wasserstoffs, statt desjenigen der atmosphärischen Luft, zur Einheit nehmen, die daraufhin umgerechneten spez. Gew. der Gase mit deren Molekulargewichten geradezu übereinstimmen. Ein Gas ist um so viel schwerer als das Wasserstoffgas, als sein Molekulargewicht das des Wasserstoffs (HH = 2) übertrifft.

4. *Bei der Vereinigung zweier Elemente findet keine Verdichtung statt, wenn beide gleichwertig sind; besitzt aber das eine Element mehr Werte wie das andere, so tritt bei ihrer Verbindung Volumverminderung ein.*

Vereinigt sich 1 Mol. Chlor mit 1 Mol. Wasserstoff, so entstehen daraus 2 Mol. Chlorwasserstoff, ohne Veränderung des Volumens;

$$(HH) + (ClCl) = (HCl) + (HCl).$$

Verbindet sich aber 1 Mol. Sauerstoffgas mit 2 Mol. Wasserstoffgas, so entstehen 2 Mol. Wassergas:

$$(HH) + (HH) + (OO) = (H_2O) + (H_2O).$$

Hier resultieren aus der Vereinigung von 3 Molekülen elementarer Stoffe nur 2 Moleküle der Verbindung; es findet mithin eine Volumverminderung (Verdichtung, Kondensation) von 3 : 2 statt.

5. *Werden solche Verbindungen, welche mehr als 2 Atome enthalten, in ihre Bestandteile zerlegt, so findet Volumvermehrung (Ausdehnung) statt.*

Zerlegt man Wassergas (H_2O) in seine beiden Bestandteile: Wasserstoff- und Sauerstoffgas, so liefern je 2 Volumina Wassergas 3 Gasvolumina (2 Volumina H und 1 Volumen O) wobei also Ausdehnung von 2 : 3 eintritt.

---

3. Die chemischen Verbindungen.

§ 85. Unterschied zwischen einer chemischen Verbindung und mechanischen Mischung. Vereinigt man zwei verschiedene Körper mit einander, so resultiert daraus entweder eine mechanische Mischung, oder eine chemische Verbindung. Mischt man Schwefel mit Zucker, so erhält man ein Gemenge beider, verbrennt man Schwefel im Sauerstoff der Luft, so entsteht eine chemische Verbindung, schwefligsaures Gas mit dem bekannten erstickenden Geruch.

Worin beruht der Unterschied?

1. *Eine chemische Verbindung unterscheidet sich von einer mechanischen Mischung zunächst dadurch, dass ihre Bestandteile die früheren Eigenschaften eingebüsst haben und einen neuen Körper bilden.*

In einem mechanischen Gemenge lassen sich die einzelnen Bestandteile durch unsere Sinne oder andere einfache Mittel äusserlich wahrnehmen. Obwohl eine feingepulverte Mischung aus Schwefel und Zucker wie ein einheitlicher Körper aussieht, lässt sie sich doch durch Wasser scheiden, welches den Zucker auflöst und den Schwefel zurücklässt. Unser Geschmacksorgan findet aus dem Gemenge den Zucker, unser Auge den Schwefel heraus.

Anders verhält es sich mit dem schwefeligsauren Gase, das wir durch Verbrennen des Schwefels an der Luft erhalten. Es ist ein völlig verschiedener Körper, in welchem wir weder den Schwefel, noch den Sauerstoff wiederfinden.

2. *Wenn sich zwei Elemente chemisch mit einander verbinden, so geschieht dies in fest bestimmten Verhältnissen.*

Ein zweiter Unterschied liegt darin, dass mechanische Gemenge sich in allen Gewichtsverhältnissen anfertigen lassen, aber chemische Verbindungen stets an gewisse, bestimmte Gewichts- und Volumverhältnisse gebunden sind. Schwefel und Zucker können wir in beliebigen Mengen mischen; verbrennen wir aber Schwefel an der Luft, so vereinigt sich stets 1 Teil Schwefel mit 1 Teil Sauerstoffgas zu zwei Teilen schwefligsaurem Gase. War mehr Sauerstoff zugegen, so geht dessen Überschuss nicht mit in die Verbindung ein.

Den Grund hierzu finden wir in der Thatsache, dass die Elemente sich nach Atomen verbinden. Beim Verbrennen des Schwefels an der Luft vereinigt sich je 1 Atom Schwefel mit 2 Atomen Sauerstoff zu 1 Mol. schwefligsaurem Gase (SO_2). Der Schwefel hat das Atomgewicht 32, der Sauerstoff 16, also vereinigen sich stets 32 Gewichtsteile Schwefel mit $2 \times 16 = 32$ Teilen Sauerstoff, d. i. es verbinden sich gleiche Gewichtsteile Schwefel und Sauerstoff zu schwefligsaurem Gase.

Es können sich zwei Elemente auch in mehr als in einem Verhältnisse vereinigen; so bildet der Schwefel mit dem Sauerstoff nicht nur die schweflige Säure, sondern auch einen sauerstoffreicheren Körper, die Schwefelsäure. In letzterem verhält sich die Menge des Schwefels zu der des Sauerstoffs wie 2 : 3.

Dalton drückte dies durch folgendes Gesetz aus:

3. *Verbinden sich zwei Elemente in mehr als in einem Verhältnisse, so stellen die Gewichtsmengen der höheren Verbindungen Multipla der niedrigsten dar.* (Gesetz der multiplen Proportionen.)

Ein schönes Beispiel hierzu liefert der Stickstoff, welcher mit dem Sauerstoff folgende fünf Verbindungen eingeht:

28 Teile Stickstoff (N_2)	mit	$1 \times 16 = 16$	Teilen	Sauerstoff	(O_1)
„ „ „ „	„	$2 \times 16 = 32$	„	„	(O_2)
„ „ „ „	„	$3 \times 16 = 48$	„	„	(O_3)
„ „ „ „	„	$4 \times 16 = 64$	„	„	(O_4)
„ „ „ „	„	$5 \times 16 = 80$	„	„	(O_5)

Das Atomgewicht des Stickstoffs ist = 14, das des Sauerstoffs = 16.

§ 86. Wie unterscheidet man die Verbindungen? Nach ihrem physikalischen Charakter sind die chemischen Verbindungen sehr von einander verschieden. Jedoch lassen sich folgende Gruppen herausheben, ausgezeichnet durch gemeinsame Eigenschaften sowohl physikalischer, wie chemischer Art:

1. Die Säuren. Eine Reihe von Verbindungen saurer Natur zeigt in dem Masse, wie sie sich in Wasser zu lösen vermögen, einen sauren Geschmack und mehr oder weniger ätzende Wirkung auf die Haut. Sie vermögen verschiedene Farbestoffe zu röten, vornehmlich das blaue Lackmus, die blauen Veilchenblumen, den Saft der Kreuzdornbeeren; Kochenilletinktur färben sie gelbrot.

Die Säuren besitzen sämtlich ein oder mehrere Atome Wasserstoff, tauschen denselben leicht mit Metallen um und bringen hierdurch Salze hervor.

Säuren nennt man solche Wasserstoff-Verbindungen, welche durch Aufnahme von Metall an Stelle des Wasserstoffs Salze bilden.

Bsp. Die Verbindung des Chlors mit dem Wasserstoff, HCl, ist eine starke Säure, die sog. Salzsäure. Bringt man Zink

mit derselben zusammen, so treibt dieses Metall den Wasserstoff gasförmig aus und erzeugt ein Salz, das Chlorzink.

2. Die Basen.*) Hierhin zählen Verbindungen der Metalle mit Sauerstoff oder Schwefel. Sie zeichnen sich durch einen laugenhaften Geschmack aus, sofern sie sich in Wasser aufzulösen vermögen, und machen dann die Haut schlüpfrig (ähnlich der Seife). Auf Farbstoffe wirken sie gerade den Säuren entgegengesetzt, stellen das von letzteren gerötete Lackmusblau wieder her, färben die Veilchenblumen und den Saft der Kreuzdornbeeren grün, den gelben Farbstoff der Kurkuma braun, Kochenilletinktur violett und Phenolphtaleïnlösung intensiv rot.

Mit den Säuren erzeugen die Basen Salze, wobei aus dem Wasserstoff der Säure und dem Sauerstoff der Base Wasser entsteht.

Basen nennt man Metallverbindungen des Sauerstoffs resp. Schwefels, welche mit den Säuren Salze zu bilden vermögen.

Zu den stärksten Basen zählt das Kaliumoxyd (K_2O) und Schwefelkalium (K_2S), welche mit der Salzsäure (HCl) ein Salz, das Chlorkalium (KCl), bilden, nebenbei Wasser resp. Schwefelwasserstoff erzeugend aus dem Wasserstoff der Salzsäure und dem Sauerstoff resp. Schwefel der Base. Basischen Charakter und die Fähigkeit, mit Säuren Salze zu bilden, besitzt auch das Ammoniak (NH_3).

3. Die Salze. Sie entstehen durch »Sättigung« einer Säure mit einer Base d. i. durch Aufnahme von Metallatomen an Stelle des Wasserstoffs in die Säure.

Die Salze bilden sich aus den Säuren durch Umtausch ihres Wasserstoffs mit einem Metalle.

Die in Wasser löslichen Salze zeichnen sich durch Krystallisierbarkeit und einen Salzgeschmack aus; die grosse Zahl der unlöslichen Salze entbehrt derselben. Gegen Pflanzenfarben verhalten sich die meisten Salze indifferent, d. i. sie besitzen neutrale Reaktion. Ausnahmen hiervon bilden die Salze, welche aus schwachen Säuren, z. B. der Kohlensäure und Kieselsäure, mit sehr kräftigen Basen, z. B. von Kalium und Natrium, hervorgehen; diese Salze verhalten sich gegen Pflanzenfarben wie Basen, sie bläuen das gerötete Lackmus. Umgekehrt reagieren die Salze aus starken Säuren und schwachen Basen, wie die schwefelsauren Salze der Schwermetalle, sauer.

Verbindungen, welche weder zu den Säuren, noch zu den Basen und Salzen gehören, sind indifferente Körper.

---

*) Base von βάσις (Grundlage), als Grundlage der Salze.

4. Die Zusammensetzung der chemischen Verbindungen.

§ 87. Verbindungsgesetz. Im allgemeinen lässt sich der Satz aufstellen, dass sich die Elemente nach ihrer Valenz mit einander vereinigen. Im Molekül halten sich die verschiedenen Atome in gegenseitiger Bindung; nur wenige chemische Verbindungen stellen ungesättigte dar, z. B. das Kohlenoxydgas (CO).

1. Gleichwertige Elemente vereinigen sich zu je 1 Atom.

Bsp.: Chlorwasserstoff (HCl); Jodkalium (KJ); Kalk (CaO).

2. Ungleichwertige Elemente vereinigen sich im umgekehrten Verhältnisse ihrer Valenz.

1 zweiwertiges Atom verbindet sich mit 2 einwertigen Atomen.
1 dreiwertiges " " " " 3 " "
1 vierwertiges " " " " 4 " "

Bsp.: Wasser (H_2O); Ammoniak (NH_3); Kohlenwasserstoffgas (CH_4)

2 dreiwertige Atome verbinden sich mit 3 zweiwertigen Atomen.
1 vierwertiges Atom verbindet sich mit 2 zweiwertigen Atomen.

Bsp.: Thonerde (Al_2O_3); Kohlendioxyd (CO_2).

Charakteristik der Verbindungen nach ihren Bestandteilen.

§ 88. Die Verbindungen der Salzbildner. Zu den Salzbildnern zählen folgende einwertige Nichtmetalle: Chlor, Brom, Jod, und Fluor. Sie zeichnen sich durch folgende Eigenschaften aus:

1. Die Salzbildner vereinigen sich direkt mit den Metallen zu Salzen (sog. Haloidsalzen).

Man bezeichnet die Salzverbindungen des Chlors als Chloride, die des Broms als Bromide, die des Jods als Jodide, die des Fluors als Fluoride; die chlor-, brom-, jod-, fluor-ärmeren Verbindungen werden als Chlorüre, Bromüre, Jodüre, Fluorüre unterschieden.

Bsp.:	Kaliumchlorid	KCl	Kaliumjodid	KJ
	Calciumchlorid	$CaCl_2$	Calciumfluorid	CaF_2
	Eisenchlorür	$FeCl_2$	Zinnchlorür	$SnCl_2$
	Eisenchlorid	$Fe\,Cl_6$*)	Zinnchlorid	$SnCl_4$
	Quecksilberschlorür	Hg_2Cl_2**)	Goldchlorid	$AuCl_3$
	Quecksilberchlorid	$HgCl_2$	Platinchlorid	$PtCl_4$

In den Haloidsalzen enthält jedes Molekül soviel Atome des Salzbildners, als das Metallatom Werte besitzt.

2. Die Salzbildner vereinigen sich mit dem Wasserstoff zu (gasförmigen) Säuren.

Chlorwasserstoffsäure (Salzsäuregas)	HCl
Bromwasserstoffsäure	HBr
Jodwasserstoffsäure	HJ
Fluorwasserstoffsäure (Flusssäure)	HF

*) $\begin{array}{l} Fe \equiv Cl_3 \\ | \\ Fe \equiv Cl_3 \end{array}$ **) $\begin{array}{l} Hg - Cl \\ | \\ Hg - Cl \end{array}$

§ 89. Die Verbindungen des Sauerstoffs. Die Verbindungen des Sauerstoffs mit den übrigen Elementen heissen Oxyde. Dieselben sind nach der Valenz zusammengesetzt: das zweiwertige Sauerstoffatom vermag 2 einwertige resp. 1 zweiwertiges Element-Atom zu binden; mehrwertige Elemente beanspruchen mehr als 1 Sauerstoffatom. Der Sauerstoff verbindet sich mit gewissen ein- und zweiwertigen Elementen, mit Chlor, Schwefel u. a., in mehrfachen Verhältnissen, wobei man entweder eine gegenseitige Bindung von Sauerstoffatomen oder eine Erhöhung der Valenz des anderen Elementes annimmt.

1. Der Sauerstoff ist nur mit 1 Elemente verbunden — die Verbindung ist ein reines Oxyd.

Wasserstoffoxyd (Wasser)	H_2O*)	Calciumoxyd (Kalk)	CaO
Kaliumoxyd (Kali)	K_2O	Aluminiumoxyd (Thonerde)	Al_2O_3**)
Natriumoxyd (Natron)	Na_2O	Platinoxyd	PtO_2

Im Falle das mit dem Sauerstoff verbundene Element mehrere Valenzen besitzt und mithin mehrere Oxyde bildet, nennt man das sauerstoffärmere derselben Oxydul, das sauerstoffreichere Oxyd. Ungesättigte Sauerstoffverbindungen heissen Suboxyde, übersättigte Verbindungen Superoxyde. Suboxyde und Superoxyde bilden keine Salze. Ausserdem bezeichnet man mehrfache Oxyde auch wohl mit der vorgesetzten Silbe prot-, di- (deut-), tri-, tetr-, pent-, je nach der Zahl der Sauerstoffatome.

Quecksilberoxydul	Hg_2O***)	Schwefeldioxyd	SO_2†)
Quecksilberoxyd	HgO	Schwefeltrioxyd	SO_3††)
Eisenoxydul	FeO	Phosphortrioxyd	P_2O_3
Eisenoxyd	Fe_2O_3	Phosphorpentoxyd	P_2O_5
Zinnoxydul	SnO	Manganoxydul	MnO
Zinnoxyd	SnO_2	Manganoxyd	Mn_2O_3
Bleisuboxyd	Pb_2O	Mangansuperoxyd	MnO_2
Bleioxyd	PbO		
Bleisuperoxyd	PbO_2		

2. Der Sauerstoff ist teilweise mit Wasserstoff, teilweise mit einem anderen Element verbunden — die Verbindung ist bald eine Säure, bald eine Base, je nachdem das dritte Element einen elektronegativen (nichtmetallischen), oder einen elektropositiven (metallischen) Charakter besitzt. Die hierhin gehörigen Körper lassen sich mithin als HO-Verbindungen, d. i. als Hydroxyde des anderen Elementes ansehen.

1. Die Sauerstoffsäuren sind Hydroxyde eines elektronegativen (nichtmetallischen) Elementes.

Bildet ein Element mehrere Säuren, so nennt man die sauerstoffärmere: — ige oder Unter — säure, unter Umständen: unter — ige Säure, sehr sauerstoffreiche Säuren: Über — säuren.

*) $\begin{matrix}H\\H\end{matrix}>O$ **) $\begin{matrix}Al=O\\|\quad>O\\Al=O\end{matrix}$ ***) $\begin{matrix}Hg\\|\quad>O\\Hg\end{matrix}$ †) $S\begin{matrix}-O\\-|\\-O\end{matrix}$ ††) $S\begin{matrix}-O\\-O\end{matrix}>O$

Unterchlorige Säure*)	$HClO$	Schweflige Säure**)	H_2SO_3
Chlorige Säure	$HClO_2$	Schwefelsäure	H_2SO_4
Chlorsäure	$HClO_3$	Phosphorige Säure	H_3PO_3
Überchlorsäure	$HClO_4$	Phosphorsäure	H_3PO_4

Je nach dem Gehalte an Wasserstoffatomen bezeichnet man die Säure als ein-, zwei-, dreibasisch; so sind die Säuren des Chlors einbasisch, die des Schwefels zweibasisch, die des Phosphors dreibasisch. Die Säuren sind als die Verbindungen von 1, 2 oder 3 HO mit einem Nichtmetalle oder einer negativen Atomgruppe, d. i. als Hydroxyde derselben zu betrachten.

2. *Die Sauerstoffbasen sind Hydroxyde eines elektropositiven (metallischen) Elementes.*

Man findet meist die Formel der Hydroxyde, indem man dem Metallatom so viele HO beigiebt, als es Werte besitzt. Sie tragen alle einen basischen Charakter.

Kaliumhydroxyd (Kalihydrat)***)	KHO
Calciumhydroxyd (Kalkhydrat)	Ca2HO
Aluminiumhydroxyd (Thonerdehydrat)	$Al_2$6HO

Man betrachtete früher diese Metallhydroxyde als Verbindungen der Metalloxyde mit Wasser (Oxydhydrate), wie man auch die Säuren für Hydrate der Nichtmetalloxyde ansah, z. B. die Schwefelsäure (H_2SO_4) für das Hydrat des Schwefeltrioxyds (der sog. wasserfreien Schwefelsäure) mit der Formel ($SO_3 + H_2O$). So nannte man das Calciumhydroxyd (Ca2HO) Kalkhydrat mit der Formel ($CaO + H_2O$). Solche Formeln widerstreiten aber den Anschauungen der Molekulartheorie, welche zwischen den einzelnen Atomen des Moleküls eine gleichmässige Bindung, jedoch keine dualistische Scheidung in „nähere" Bestandteile zulässt.

3. *Die Sauerstoffsalze sind Verbindungen des Sauerstoffs mit zwei Elementen, einem nichtmetallischen und einem metallischen, entstanden durch Eintritt eines Metalles an Stelle des Wasserstoffs in eine Sauerstoffsäure.*

---

*) $\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\!>\!O$ — Unterchlorige S.; $\begin{matrix} H \\ (Cl-O) \end{matrix}\!>\!O$ — Chlorige S.; $\begin{matrix} H \\ (Cl-O-O) \end{matrix}\!>\!O$ — Chlorsäure; $\begin{matrix} H \\ (Cl-O-O-O) \end{matrix}\!>\!O$ — Überchlorsäure

**) $\begin{matrix} H \\ (S-O) \\ H \end{matrix}\!>\!O$ — Schweflige S.; $\begin{matrix} H \\ (S-O-O) \\ H \end{matrix}\!>\!O$ — Schwefelsäure; $\begin{matrix} H-O\diagdown \\ H-O-P \\ H-O\diagup \end{matrix}$ — Phosphorige S.; $\begin{matrix} H-O\diagdown \\ H-O-P=O \\ H-O\diagup \end{matrix}$ — Phosphorsäure

***) $\begin{matrix} K\diagdown \\ H\diagup \end{matrix}\!O$ — Kaliumhydroxyd; $\begin{matrix} H \\ Ca \\ H \end{matrix}\!>\!O$ — Calciumhydroxyd; $\begin{matrix} HO\diagdown \quad \diagup OH \\ HO-Al-Al-OH \\ HO\diagup \quad \diagdown OH \end{matrix}$ — Aluminiumhydroxyd

Wird eine Sauerstoffsäure mit dem Oxyd oder Hydroxyd eines Metalles versetzt, so nimmt sie dessen Metallatom an Stelle ihres Wasserstoffs an; letzterer vereinigt sich dabei mit dem Sauerstoff des Metalloxyds zu Wasser.

HNO_3	+	KHO	=	KNO_3	+	H_2O
Salpetersäure		Kaliumhydroxyd		Kaliumnitrat		Wasser
H_2SO_4	+	ZnO	=	$ZnSO_4$	+	H_2O
Schwefelsäure		Zinkoxyd		Zinksulfat		Wasser

Früher betrachtete man die Sauerstoffsalze als bestehend aus Säure und Base; man gab ihren Formeln einen dualistischen Ausdruck und drückte die Trennung in zwei Bestandteile auch im Namen aus. So bezeichnete man das aus dem Zinkoxyd und der Schwefelsäure entstandene Salz als „schwefelsaures Zinkoxyd" mit der Formel: ($ZnO + SO_3$). Hierbei lag die Anschauung zu Grunde, dass das Schwefeltrioxyd (SO_3) die eigentliche Schwefelsäure sei. Von dieser Betrachtungsweise ist die neuere Chemie abgekommen, und es gilt für die Salze das Nämliche, was oben über die Hydroxyde gesagt wurde. Demgemäss bezeichnet man neuerdings die Salze

der Salpetersäure	(HNO_3)	als	Nitrate
„ salpetrigen Säure	(HNO_2)	„	Nitrite
„ Chlorsäure	($HClO_3$)	„	Chlorate
„ chlorigen Säure	($HClO_2$)	„	Chlorite
„ unterchlorigen Säure	($HClO$)	„	Hypochlorite
„ Schwefelsäure	(H_2SO_4)	„	Sulfate
„ schwefligen Säure	(H_2SO_3)	„	Sulfite
„ Kohlensäure	(H_2CO_3)	„	Karbonate
„ Phosphorsäure	(H_3PO_4)	„	Phosphate.

Man findet die Formeln der Salze, wenn man in die Formel der Säure das Metall für H einsetzt. Bei einwertigen Metallen treten so viele Metallatome ein, als H-Atome in der Säure sind:

Kaliumnitrat	(salpetersaures Kali)	KNO_3
Kaliumsulfat	(schwefelsaures Kali)	K_2SO_4
Kaliumphosphat	(phosphorsaures Kali)	K_3PO_4

Bei mehrwertigen Metallen und einbasischen Säuren verlangt das Metallatom so viel Säuremoleküle, als es Werte besitzt, z. B.

Calciumnitrat	(salpetersaurer Kalk)	$Ca2NO_3$
Calciumsulfat	(schwefelsaurer Kalk)	$CaSO_4$
Calciumphosphat	(phosphorsaurer Kalk)	$Ca_3 2PO_4$
Wismutnitrat	(salpetersaures Wismutoxyd)	$Bi 3 NO_3$
Wismutsulfat	(schwefelsaures Wismutoxyd)	$Bi_2 3SO_4$
Wismutphosphat	(phosphorsaures Wismutoxyd)	$BiPO_4$

Zwei- und dreibasische Säuren vermögen mehrere Salze zu bilden, je nachdem sie ihre Wasserstoffatome ganz oder nur teilweise durch Metallatome ersetzen. Bei vollständiger Substitution entstehen die neutralen oder normalen Salze, wie sie zuvor betrachtet wurden. Bei teilweiser Substitution entstehen saure Salze, welche mithin noch vertretbaren Wasserstoff enthalten und sich durch sauren Geschmack und saure Reaktion auf Pflanzenfarben von den neutralen Salzen unterscheiden. Findet eine Säure so viel Base vor, dass sie mit ihr ein neutrales Salz bilden kann, so spricht man von einer Sättigunng (Saturation) der Säure. Bei der Bildung saurer Salze findet demnach keine völlige Sättigung statt. Man bezeichnet sie durch Vorsetzung der Silbe bi — resp. tri —:

Kaliumsulfat	K_2SO_4	(neutrales schwefelsaures Kali)	
Kaliumbisulfat	$\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}SO_4$	(saures schwefelsaures Kali)	
Natriumphosphat	Na_3PO_4	(neutrales	phosphorsaures Natron)
Natriumsesquiphosphat	$\left.\begin{matrix}Na_2\\H\end{matrix}\right\}PO_4$	(anderthalb-	
Natriumtriphosphat	$\left.\begin{matrix}H_2\\Na\end{matrix}\right\}PO_4$	(saures	

Mehrwertige Metallhydroxyde vermögen auch, neben vollständiger Sättigung mit einer Säure, nur teilweise sich mit Säure zu sättigen, teilweise im Zustande des Hydroxyds d. i. verbunden mit HO zu bleiben. Es entstehen dann sog. basische Salze, die man durch die Vorsilbe sub — bezeichnet.

Wismutnitrat	$Bi3NO_3$	(neutrales	salpetersaures Wismutoxyd).
Wismutsubnitrat	$Bi\left\{\begin{matrix}NO_3\\2HO\end{matrix}\right.$	(basisches	

§ 90. Die Verbindungen des Schwefels. Der Schwefel ist, gleich dem Sauerstoff, ein zweiwertiges Element, welches mit den übrigen Elementen sich zu Sulfiden verbindet, deren Zusammensetzung den Oxyden entspricht. Nämlich:

Oxyde		Sulfide	
Wasser	H_2O	Schwefelwasserstoff	H_2S
Kaliumoxyd	K_2O	Kaliumsulfid	K_2S
Calciumoxyd (Kalk)	CaO	Calciumsulfid	CaS
Kohlendioxyd	CO_2	Kohlensulfid	CS_2

Die Elemente mit wechselnder Valenz bilden mehrere Sulfide, deren schwefelärmere als —ige Sulfide oder Sulfüre unterschieden werden z. B.

Antimoniges Sulfid (Antimonsulfür) . . .	Sb_2S_3	Antimonsulfid . . .	Sb_2S_5
Arseniges Sulfid	As_2S_3	Arsensulfid	As_2S_5
Zinnsulfür	SnS	Zinnsulfid	SnS_2

Den Hydroxyden (Oxydhydraten) entsprechen die Hydrosulfide (Sulfhydrate):

$$\left.\begin{matrix}\text{Kaliumhydrosulfid } K\\ \text{(Kaliumsulfhydrat) } H\end{matrix}\right\} S \qquad \left.\begin{matrix}\text{Natriumhydrosulfid } Na\\ \text{(Natriumsulfhydrat) } H\end{matrix}\right\} S$$

Die den Sauerstoffbasen entsprechenden Sulfide und Hydrosulfide tragen ebenfalls basischen Charakter (Sulfobasen) und vermögen mit den Sulfiden der säurebildenden Elemente (Nichtmetalle, gewisse Metalle) salzartige Verbindungen — Sulfosalze — einzugehen.

Sauerstoffsalze		Sulfosalze	
Kaliumkarbonat (kohlensaures Kali)	K_2CO_3	Kaliumsulfokarbonat . (kohlenschwefliges Schwefelkalium)	K_2CS_3
Kaliumarsenit (arsenigsaures Kali)	K_3AsO_3	Kaliumsulfarsenit (arsenigschwefliges Schwefelkalium).	K_3AsS_3

§ 91. Verbindungen des Stickstoffs. Der Stickstoff bildet mit dem Wasserstoff das Ammoniak (NH_3), ein Gas mit stechendem Geruch, stark basischen Eigenschaften und dem Vermögen, Säuren zu sättigen und mit ihnen krystallisierbare Salze zu erzeugen. Dasselbe löst sich reichlich in Wasser auf (Salmiakgeist).

Die Sättigung der Säuren durch das Ammoniak vergleicht sich aber nicht mit der Sättigung der Säuren durch Metalloxyde; sie besteht nämlich nicht im Austausch des Wasserstoffs der Säure durch ein Metall, sondern in der Addition der Säure zum Ammoniak, indem 1 Wasserstoffatom der Säure zu den 3 Atomen H des Ammoniaks hinzutritt und damit ein einwertiges hypothetisches Radikal, das sog. Ammonium (NH_4) bildet. Aus dem Ammoniak und einer Säure entsteht mithin das betreffende Salz des Ammoniums. Letzteres spielt darin die Rolle eines Metalles, als ein metallartiges Radikal.

Das Ammoniak verbindet sich mit den Säuren zu Ammoniumsalzen, in denen das Radikal (NH_4) angenommen wird.

$$\underset{\text{Ammoniak}}{NH_3} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{HCl} = \underset{\text{Chlorammonium.}}{(NH_4)Cl}$$

$$\underset{\text{Ammoniak}}{NH_3} + \underset{\text{Salpetersäure}}{HNO_3} = \underset{\text{Ammoniumnitrat.}}{(NH_4)NO_3}$$

Mit dem Schwefelwasserstoff bildet das Ammoniak Ammoniumsulfhydrat; nämlich:

$$\underset{\text{Ammoniak}}{NH_3} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{H_2S} = \underset{\text{Ammoniumsulfhydrat.}}{(NH_4)HS}$$

Das Ammoniak verdankt die Fähigkeit, sich mit Säuren, Wasser und Schwefelwasserstoff zu verbinden, der Eigenschaft des Stickstoffs, fünfwertig aufzutreten zu können. Wenn sich beispielsweise das Ammoniak, in welchem das Stickstoffatom dreiwertig ist, mit Chlorwasserstoff zu Chlorammonium*)

*) $N\begin{matrix}\equiv H_4\\ -Cl\end{matrix}$

vereinigt, so erhöht sich die Valenz des Stickstoffs, zur Bindung von 4 Atomen Wasserstoff und 1 Atom Chlor.

§ 92. Verbindungen des Kohlenstoffs. Die Kohle ist ein vierwertiges Element, dessen normale Wasserstoffverbindung das Methan oder leichte Kohlenwasserstoffgas, mit der Formel (CH_4), darstellt.

Durch gegenseitige Bindung von Kohlenatomen unter sich entsteht eine grosse Zahl organischer Verbindungen; die Kohlenatome sind bald mit 1 Valenz (wie beim Äthan), bald mit 2 Valenzen (wie beim Äthylen) kettenartig unter sich verbunden, bald (wie im Benzol) zu einem geschlossenen Ringe.

Methan*)	CH_4	Äthylen (Ölgas)***	C_2H_4
Äthan**)	C_2H_6	Benzol†)	C_6H_6

In diesen Verbindungen ist das H durch Chlor, Brom, Jod, HO und andere einwertige Atomgruppen vertretbar; so entstehen Verbindungen der einwertigen Radikale: Methyl, Äthyl u. a.; deren Hydroxyde sind die sog. Alkohole: Methylalkohol, Äthylalkohol u. a.

Methan	CH_4	Äthan	C_2H_6
Chlormethyl††)	CH_3Cl	Chloräthyl	C_2H_5Cl
Methylalkohol	CH_3HO	Äthylalkohol	C_2H_5HO

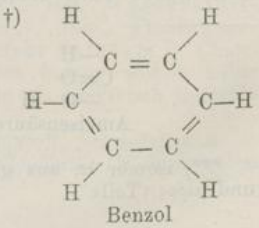
Treten diese Radikale an die Stelle von H in das Ammoniak ein, so entstehen organische Basen, Substitutionsprodukte des Ammoniaks mit stark alkalischen Eigenschaften, deren Namen auf — amin endigen. Z. B.

Methylamin $N \left\{ \begin{matrix} CH_3 \\ H_2 \end{matrix} \right.$ Dimethylamin $N \left\{ \begin{matrix} 2\,CH_3 \\ H \end{matrix} \right.$

Trimethylamin $N \left\{ 3\,CH_3 \right.$

Aus den Alkoholen entstehen durch Oxydation organische Säuren, so aus dem Methylalkohol die Ameisensäure, aus dem Äthylalkohol die Essigsäure. Hierbei substituiert 1 Atom Sauer-

---

*) $C{\equiv}H_4$ Methan **) $C{\equiv}H_3$ — $C{\equiv}H_3$ Äthan ***) $C{=}H_2$ — $C{=}H_2$ Äthylen †) 

††) $C{\equiv}H_3$ — Cl Chlormethyl $C{\equiv}H_3$ — O — H Methylalkohol

Benzol

stoff 2 Wasserstoffatome, sodass die HO-Gruppe neben 1 Atom O an ein Kohlenatom gebunden ist. Nämlich:

Methylalkohol CH_3,HO; Ameisensäure $CHO,HO = H(CHO_2)$*)
Äthylalkohol C_2H_5,HO; Essigsäure $C_2H_3O,HO = H(C_2H_3O_2)$.

Es giebt auch mehrbasische organische Säuren, mit mehreren HO-Gruppen:

Oxalsäure $= H_2(C_2O_4)$
Weinsäure $= H_2(C_4H_4O_6)$
Citronensäure $= H_3(C_6H_5O_7)$.

Ein eigenes, einwertiges Radikal ist das Cyan (CN), die Verbindung von 1 At. Kohle mit 1 At. Stickstoff, welche die Rolle der Salzbildner (Chlor, Brom, Jod, Fluor) nachahmt und mit Wasserstoff eine Säure, mit den Metallen salzartige Verbindungen, sog. Cyanide, bildet; z. B.

Cyanwasserstoffsäure (Blausäure)**) H(CN) Cyankalium K(CN)

Durch Aufnahme von Schwefel geht das Cyan in ein anderes Radikal, Sulfocyan oder Rhodan, (CNS), über.

Sulfocyankalium (Rhodankalium) K(CNS).

§ 93. Isomerie. Man trifft nicht selten Verbindungen an, deren prozentische Zusammensetzung völlig gleich ist, obschon ihre physikalischen Eigenschaften gänzlich von einander abweichen. Solche Körper nennt man isomer,***) und das Sachverhältnis Isomerie. In der unorganischen Chemie giebt es solcher Fälle nur wenige, bei denen wir denn auch den Grund der Verschiedenheit in einem verschiedenen Aggregatverhältnis finden, z. B. die glasige (amorphe) und porzellanartige (krystallinische) arsenige Säure, das schwarze (amorphe) und rote (krystallisierte) Schwefelquecksilber, das schwarze (krystallisierte) und orangerote (amorphe) Antimonsulfür. Bei den organischen Körpern treffen wir zahlreiche Fälle, bei denen wir keinen Grund für die äussere Verschiedenheit kennen; so sind z. B. Holzfaser (Cellulose), Stärke und Gummi isomere Verbindungen mit der Formel $(C_{12}H_{20}O_{10})$.

In häufigen Fällen lässt sich die Verschiedenheit organischer Körper bei gleicher Zusammensetzung in einer anderen Gruppierung der Atome erkennen; solche Körper heissen metamer, und dieses Sachverhältnis Metamerie.

---

*) —H
C=O
—O—H
Ameisensäure

C≡H_3
|
C≡O
—O— H
Essigsäure

**) C≡N
H

***) isomer = aus gleichen Teilen zusammengesetzt, von ἴσος (gleich) und μέρος (Teil).

Bsp.:	prozentische Formel	rationelle Formel
Methylessigäther	$C_3H_6O_2$	$(CH_3)C_2H_3O_2$
Äthylameisenäther	$C_3H_6O_2$	$(C_2H_5)CHO_2$

Wenn bei Elementen Verschiedenheiten in der äusseren Erscheinung vorkommen, z. B. beim Phosphor, Schwefel, Kohlenstoff, so spricht man von allotropischen*) Zuständen. Sie werden auf eine Verdichtung zu mehratomigen Molekülen zurückgeführt.

Die elektrochemische Theorie.

Der berühmte schwedische Chemiker *Berzelius* hatte zu Anfang des 19. Jahrhunderts, gestützt auf die grossen Entdeckungen im Gebiete der galvanischen Elektrizität, namentlich auf die Elektrolyse und die zumal durch *Davy* so glücklich ausgeführte Isolierung der Alkalimetalle, seine sog. elektrochemische Theorie aufgestellt, welche er auf den elektrischen Gegensatz der Elemente und Verbindungen gründete. Die Atome der Elemente glaubte er mit verschiedenen Mengen + E und — E beladen, so dass die einen vorwiegend positiv, die anderen mehr negativ elektrisch anzusehen seien. Er teilte demgemäss die sämtlichen Elemente in zwei Gruppe:

a) Elektropositive Elemente, welche bei der Elektrolyse am negativen Pole frei werden.

Hierhin gehören die Mehrzahl der Metalle. Unter ihnen lässt sich folgende Spannungsreihe aufstellen, anhebend mit dem am stärksten positiven Kalium:

+ E Kalium, Natrium, Calcium, Magnesium, Zink, Eisen, Blei, Kupfer, Silber, Gold — E.

b) Elektronegative Elemente welche bei der Elektrolyse am positiven Pole frei werden.

Hierhin gehören die Nichtmetalle und einige Metalle. Ihre Spannungsreihe lautet, anhebend mit dem am meisten negativen Sauerstoff:

— E Sauerstoff, Chlor, Schwefel, Stickstoff, Phosphor, Arsen. Antimon, Wasserstoff, Kohle + E.

Je elektronegativer ein Element, um so grösser ist seine chemische Verwandtschaft zu den elektropositiven Metallen; je positiver ein Metall, um so grösser seine Verwandtschaft zum Sauerstoff, Chlor, Schwefel. Daher scheiden die Alkalimetalle (Kalium, Natrium) sämtliche Schwermetalle aus ihren Verbindungen, desgleichen der Sauerstoff den Schwefel.

Denselben Gegensatz, wie ihn die Elemente bieten, fand *Berzelius* auch in ihren Verbindungen wieder. Er unterschied zwei besonders kräftig wirkende Gruppen nichtmetallischer, höchst elektronegativer Elemente:

1. Die Gruppe der Salzbildner: Chlor, Brom, Jod und Fluor.

Ihre Verbindungen mit Wasserstoff sind die sog. Wasserstoffsäuren, z. B. Chlorwasserstoff (Salzsäure), Brom-, Jod-, Fluorwasserstoff (Flusssäure). Mit den Metallen bilden sie direkt Salze, z. B. Chlorkalium, Chlornatrium, Fluorcalcium u. a. Diesen Salzen wohnt keine elektrische Spannung mehr inne, vielmehr sind sie als elektrisch neutrale Körper anzusehen.

2. Die Gruppe der Basenbildner: Sauerstoff, Schwefel u. a.

Sie verbinden sich mit den elektronegativen Elementen (Nichtmetallen

*) allotrop = ἀλλότροπος andersgestaltet.

und wenigen Metallen, wie Antimon, Arsen) zu elektronegativen Oxyden und Sulfiden, sog. Säuren, z. B. Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure; mit den elektropositiven Elementen (Metallen) vereinigen sie sich zu elektropositiven Oxyden und Sulfiden, sog. Basen, z. B. Kali, Natron, Kalk, Schwefelkalium.

Säuren und Basen vereinigen sich mit einander zu Sauerstoffsalzen resp. Schwefelsalzen, welche also zwei elektrisch entgegengesetzte Bestandteile aufweisen: eine Säure und eine Base. So besteht nach der elektrochemischen Theorie der Salpeter aus Salpetersäure und Kali, ist also salpetersaures Kali; der Eisenvitriol besteht aus Schwefelsäure und Eisenoxydul, ist also schwefelsaures Eisenoxydul. Diese Bezeichnungsweise ist, wenngleich auf die neuere Anschauungsweise der Molekulartheorie nicht mehr passend, noch gangbar geblieben.

Dieser dualistischen Betrachtung entsprechen auch die von *Berzelius* eingeführten Formeln, welche die näheren Bestandteile, Base und Säure, dualistisch sondern. Der Eisenvitriol ($FeSO_4$) erhielt als schwefelsaures Eisenoxydul die Formel (FeO,SO_3), d. h. FeO = Eisenoxydul, SO_3 = Schwefelsäure (als sog. wasserfreie Säure).

Die Typentheorie.

Gegenüber der elektrochemischen Theorie vollzog sich nach der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts eine Wandlung der Ansichten über die Konstitution der chemischen Verbindungen, hauptsächlich durch den französischen Chemiker *Gerhardt*, den Schöpfer der sog. Typentheorie. Derselbe nahm für alle zusammengesetzten Körper einige einfache Verbindungen als Muster, Typen, an und stellte drei solcher Typen auf, denen man später einen vierten zugesellte. Diese Typen sind:

1. Der Chorwasserstoff-Typus $\left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}$

Durch Substituierung des Chlors mit den analogen Elementen Brom, Jod und Fluor erhält man die Säuren:

Bromwasserstoff $\left.\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}\right\}$ Jodwasserstoff $\left.\begin{matrix}H\\J\end{matrix}\right\}$

Durch Substituierung des Wasserstoffs mit Metallen entstehen die Salze des Chlors, Broms, Jod, Fluors.

Chlorkalium $\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}$ Bromkalium $\left.\begin{matrix}K\\Br\end{matrix}\right\}$ Jodkalium $\left.\begin{matrix}K\\J\end{matrix}\right\}$

Bei mehrwertigen Metallen ist ein mehrfacher Typus anzuwenden:

Chlorcalcium $\left.\begin{matrix}Ca\\Cl_2\end{matrix}\right\}$ Fluorcalcium $\left.\begin{matrix}Ca\\F_2\end{matrix}\right\}$

2. Der Wasser-Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$

Durch vollständige Substitution des Wasserstoffs mit einem anderen Elemente entstehen die Oxyde, z. B.

Kaliumoxyd $\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}O$ Calciumoxyd (Kalk) $\left.Ca\right\}O$

Durch teilweise Substition des Wasserstoffs mit einem anderen Elemente entstehen die Oxydhydrate, welche bei eintretendem elektronegativen Elemente (resp. Atomgruppe) Säuren, bei eintretendem positiven Elemente Basen darstellen, z. B.

Salpetersäure $\left.\begin{matrix}H\\NO_2\end{matrix}\right\}O$ Kalihydrat $\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O$

Schwefelsäure $\left.\begin{matrix}H_2\\SO_2\end{matrix}\right\}O_2$ Kalkhydrat $\left.\begin{matrix}Ca\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$

Phosphorsäure $\left.\begin{matrix}H_3\\PO\end{matrix}\right\}O_3$ Eisenoxydhydrat $\left.\begin{matrix}Fe\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$

Durch doppelte Substitution des Wasserstoffs einerseits mit einem negativen, andrerseits mit einem positiven Elemente (resp. Atomgruppe) entstehen die Sauerstoffsalze, z. B.

Salpetersaures Kali $\left.\begin{matrix}K\\NO_2\end{matrix}\right\}O$ Schwefelsaurer Kalk $\left.\begin{matrix}Ca\\SO_2\end{matrix}\right\}O_2$

Wird im Wassertypus der hinter der Klammer stehende Sauerstoff durch den ihm analogen Schwefel vertreten, so entsteht der

Nebentypus des Schwefelwasserstoffs $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S$

woraus in ähnlicher Weise die verschiedenen Schwefelverbindungen sich ableiten lassen, z. B.

Schwefelkalium $\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}S$ Schwefelcalcium $Ca\}S$

3. Der Ammoniak-Typus $N\}H_3$

Wird der Wasserstoff durch Chlor, Brom, Jod vertreten, so entstehen die Stickstoffverbindungen dieser Elemente, z. B.

Chlorstickstoff $N\}Cl_3$ Jodstickstoff $N\}J_3$

Infolge Substitution des Stickstoffs durch Phosphor, Arsen, Antimon gehen die Wasserstoffverbindungen dieser Elemente hervor, z. B.

Phosphorwasserstoff $P\}H_3$ Arsenwasserstoff $As\}H_3$

4. Der Kohlenwasserstoff-Typus $C\}H_4$

Durch Vertretung des Wasserstoffs entstehen daraus zahlreiche organische Körper, z. B.

Chloroform $C\left\{\begin{matrix}H\\Cl_3\end{matrix}\right.$ Jodoform $C\left\{\begin{matrix}H\\J_3\end{matrix}\right.$

Aus dieser Typentheorie entwickelte sich die Lehre von der Valenz der Elemente, welche die erstere später verdrängte, da der Rahmen der 4 Typen zu enge wurde für die zahlreichen chemischen Verbindungen. Die Lehre von der Valenz ist aber ein Eckstein der jetzt geltenden Molekulartheorie.

---

4. Der chemische Prozess.

§ 94. Wann bilden sich chemische Verbindungen? Die erste Bedingung zur Vereinigung zweier Elemente ist, dass sie Verwandtschaft (Affinität) zu einander haben. Dieselbe Anziehungskraft, welche die Erde gegen die irdischen Körper als Schwerkraft (Attraktion) äussert, welche zwischen zwei sich berührenden Körpern als Adhäsion, zwischen den einzelnen Molekülen eines und desselben Körpers als Kohäsion sich äussert, tritt als chemische

Affinität zwischen den Atomen verschiedener Elemente auf. Diese Affinität ist je nach der stofflichen Natur der Elemente von verschiedener Stärke, fehlt auch wohl gänzlich; so vereinigt sich der Sauerstoff mit grosser Begierde mit Phosphor, Kalium u. a., nur auf indirektem Wege mit den edlen Metallen, gar nicht mit dem Fluor.

Die zweite Bedingung zur Vereinigung ist eine möglichst innige Berührung, wie sie gewöhnlich nur im flüssigen und gasförmigen Zustande möglich wird. Daher der alte Lehrsatz:

Corpora non agunt nisi fluida. — Zum Eintritt eines chemischen Prozesses muss wenigstens der eine Körper flüssig oder gasförmig sein.

Schwefel und Kohle können sich im gewöhnlichen Zustande nicht mit einander verbinden, da dies ihr fester Aggregatzustand verhindert; leitet man aber Schwefeldampf durch glühende Kohlen, so verbinden sich beide Elemente mit einander zu Schwefelkohlenstoff (CS_2). Ein anderes Beispiel bietet uns das bekannte Brausepulver, dessen Bestandteile nur dann auf einander wirken, wenn Wasser hinzukommt.

Daher sind Erhitzen und Auflösen die vorzüglichsten und häufigst angeordneten Operationen in der Chemie; durch Erhitzen bewirken wir einen feuerflüssigen, oft auch gasförmigen Zustand, durch Auflösen in gleicher Weise eine Verflüssigung.

In den meisten Fällen besitzt die geschlossene Verbindung einen dichteren Aggregatzustand als ihre Bestandteile im Mittel haben; alsdann nimmt man bei der chemischen Vereinigung eine Erhitzung, d. i. das Freiwerden von Wärme wahr. So verbrennt der Phosphor leicht, unter starker Erhitzung, zu (fester) Phosphorsäure, deren Aggregatzustand dichter ist, als der des Phosphors und Sauerstoffgases. Den höchsten Hitzegrad erreicht die Verbrennung von Wasserstoffgas im Sauerstoffgase, wobei sich beide Gase zu (tropfbarflüssigem) Wasser vereinigen.

In selteneren Fällen ist das Produkt flüchtiger resp. weniger dicht als seine Komponenten, wie wir beim (flüssigen) Schwefelkohlenstoff sehen, der aus zwei festen Körpern, Schwefel und Kohle, gebildet wird; alsdann ist eine Zufuhr von Wärme nötig.

Je mehr Molekularkraft an den Molekülen eines Körpers haftet, um so geringer ist sein Kohäsionsgrad, seine Dichte, sein Schmelz- und Siedepunkt d. i. um so leichter, flüssiger und flüchtiger ist er, um so grösser ist sein Vereinigungsbestreben (chemische Affinität). Verbinden sich zwei Elemente unter Austritt von Wärme, so verringert sich ihr Quantum der Molekularkräfte d. i. die entstandene Verbindung besitzt grössere Dichte, geringere Schmelzbarkeit, höheren Siedepunkt, geringere chemische Affinität (grössere Indifferenz). Verbinden sich aber zwei Elemente unter Eintritt von Wärme, so erhöht sich das Quantum ihrer Molekularkräfte d. i. die entstandene Verbindung ist weniger dicht, flüchtiger, chemisch differenter, als das Mittel der Komponenten ergeben sollte.

Ein Mass für die chemische Affinität der Elemente zu einander beruht also in den Wärmemengen, welche bei der Vereinigung derselben entwickelt werden. (Wärmetönung.) Die Energie einer chemischen Vereinigung, sowie die Beständigkeit der entstehenden Verbindung wächst mit dem Quantum der dabei entwickelten Wärme. Die Beschaffenheit einer chemischen Verbindung ist mithin von zwei Faktoren abhängig: von der stofflichen Natur der Bestandteile und von dem Masse an Molekularkraft, welches ihr verblieben ist.

§ 95. Worin besteht der chemische Prozess? Bei jedem chemischen Prozesse werden neue Körper geschaffen.

Die hierbei stattfindenden Vorgänge können sein:

a) Vereinigung zweier Körper zu einem dritten;

b) Umbildung eines Körpers durch einen anderen.

Der erste Vorgang besteht in einer Addition zweier Stoffe zur Bildung eines neuen Körpers; der zweite Vorgang besteht im Umtausch der Bestandteile, wodurch aus zwei Körpern zwei andersgeartete Stoffe hervorgehen.

Addition finden wir 1. bei der Vereinigung zweier Elemente zu einer Verbindung, 2. bei der Aufnahme eines Elementes in eine niedere Verbindung zur Erzielung einer höheren Verbindung.

Bsp. zu 1.: Wasserstoff und Chlor vereinigen sich zu Chlorwasserstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser:

$$\underset{\text{Wasserstoff}}{(HH)} + \underset{\text{Chlor}}{(ClCl)} = \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{2\,(HCl)}$$

$$\underset{\text{Wasserstoff}}{2\,(HH)} + \underset{\text{Sauerstoff}}{(OO)} = \underset{\text{Wasser}}{2\,(H_2O)}$$

Zu 2.: Chlor wird von Eisenchlorür aufgenommen zum Eisenchlorid:

$$\underset{\text{Eisenchlorür}}{2\,(FeCl_2)} + \underset{\text{Chlor}}{(ClCl)} = \underset{\text{Eisenchlorid}}{Fe_2Cl_6}$$

Auch zusammengesetzte Körper können sich durch Addition vereinigen; so verbindet sich Ammoniak mit Chlorwasserstoff zu Chlorammonium:

$$\underset{\text{Ammoniak}}{(NH_3)} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{(HCl)} = \underset{\text{Chlorammonium}}{(NH_4Cl)}.$$

Bildung neuer Körper durch Umtausch der Atome finden wir:

1. bei der Zerlegung einer Verbindung durch ein Element — Zersetzung durch einfache Wahlverwandtschaft;

2. bei der gegenseitigen Zerlegung zweier Verbindungen — Zersetzung durch doppelte Wahlverwandtschaft.

Bei der Zersetzung durch einfache Wahlverwandtschaft wird die Verbindung AB durch das stärkere Element C zerlegt; es bildet sich die Verbindung AC und das schwächere Element B wird ausgeschieden. Chlor scheidet aus dem Jodkalium Jod aus und bildet Chlorkalium:

$$\underset{\text{Jodkalium}}{KJ} + \underset{\text{Chlor}}{Cl} = \underset{\text{Chlorkalium}}{KCl} + \underset{\text{Jod.}}{J}.$$

Bei der Zerlegung durch doppelte Wahlverwandtschaft zersetzen sich die Verbindungen AB und CD durch gegenseitigen Umtausch in die Verbindungen AC und BD. Quecksilberchlorid und Jodkalium zerlegen sich gegenseitig in Quecksilberjodid und Chlorkalium:

$$\underset{\text{Quecksilberchlorid}}{HgCl_2} + \underset{\text{Jodkalium}}{2\,KJ} = \underset{\text{Quecksilberjodid}}{HgJ_2} + \underset{\text{Chlorkalium}}{2\,KCl}.$$

Es tritt in allen Fällen Zersetzung durch Wahlverwandtschaft ein, wenn der entstehende Körper grössere Dichte, geringere Löslichkeit u. dgl. besitzt; so findet stets eine Zerlegung zweier Salze statt, wenn sich ein unlösliches Salz als Niederschlag (Präcipitat) auszuscheiden vermag. Quecksilberchlorid und Jodkalium sind zwei lösliche Salze, bei ihrem Zusammentreffen entsteht das unlösliche Quecksilberjodid neben Chlorkalium.

Bei der Zersetzung durch Wahlverwandtschaft gilt der Satz: Ein Körper zerlegt den anderen, wenn die Menge Wärme, welche bei der neuen Verbindung frei wird, grösser ist als die Bildungswärme der vorhandenen Verbindungen. Da bei der Vereinigung von Chlor mit Kalium mehr Wärme entbunden wird, wie bei derjenigen von Jod mit Kalium, so wird das Jodkalium durch Chlor in Chlorkalium übergeführt und das Jod frei gemacht; der Überschuss der Bildungswärme von Chlorkalium tritt dabei als freie Wärme aut.

Bei jedem chemischen Prozesse spielt die Valenz der Elemente eine wichtige Rolle, da zur Konstituierung der Verbindungen die Valenz der Elementatome massgebend ist. Wenn sich z. B. zwei Elemente mit einander vereinigen, so thun sie dies in äquivalenten Mengen; 1 Mol. Chlor verbindet sich mit 1 Mol. Wasserstoff zu 2 Mol. Chlorwasserstoff; 1 Mol. Sauerstoff verbindet sich mit 2 Mol. Wasserstoff zu 2 Mol. Wasser. (Vgl. vor. Seite.) Wenn zwei Körper gegenseitig sich zersetzen, so tauschen sich ihre Atome gemäss ihrer Valenz um; 1 Atom Chlor vermag an die Stelle von 1 Atom Jod zu treten, wenn es dasselbe aus dem Jodkalium frei macht; zerlegt sich Quecksilberchlorid mit Kaliumjodid, so tauscht sich das zweiwertige Quecksilber gegen 2 einwertige Kaliumatome aus.

Die Hauptformen des chemischen Prozesses.

1. *Die Elemente vereinigen sich bei der Verbrennung an der Luft mit dem Sauerstoff derselben zu Oxyden.*

Entzündet man den Schwefel, den Phosphor, die Kohle, das Wasserstoffgas an der Luft, so verbrennen sie zu Schwefeldioxyd (wasserfreie schweflige Säure) resp. Phosphorpentoxyd (wasserfreie Phosphorsäure), Kohlendioxyd (wasserfreie Kohlensäure), Wasser.

$$S + 2\,O = SO_2 \qquad C + 2\,O = CO_2$$
$$2P + 5\,O = P_2O_5 \qquad 2H + O = H_2O$$

Die Metalle verbrennen in der Glühhitze zu Oxyden, mit Ausschluss

der edlen Metalle, welche nebst den Salzbildnern (Chlor, Brom, Jod, Fluor) nicht brennbar sind, d. i. nicht direkt mit Sauerstoff sich verbinden können.

2. *Die Oxyde der nichtmetallischen Elemente vereinigen sich unter geeigneten Umständen mit Wasser zu Säuren, die Oxyde der Metalle zu basischen Hydroxyden.*

Das Schwefeldioxyd verbindet sich mit Wasser zu schwefliger Säure, das Schwefeltrioxyd zu Schwefelsäure, das Phosphorpentoxyd zu Phosphorsäure:

$$SO_2 + H_2O = H_2SO_3$$
$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$
$$P_2O_5 + 3H_2O = 2(H_3PO_4).$$

Das Calciumoxyd verbindet sich mit Wasser unter Erhitzung zu Calciumhydroxyd (Kalkhydrat):

$$CaO + H_2O = Ca\,2HO.$$

In vielen anderen Fällen lassen sich die Säuren und Metallhydroxyde nicht durch direkte Vereinigung des entsprechenden Oxyds mit Wasser gewinnen, sondern nur indirekt durch Zerlegung der Salzverbindungen herstellen.

Die Alkalimetalle haben eine so starke Verwandtschaft zum Sauerstoff, dass sie sogar das Wasser zersetzen und den Wasserstoff frei machen; das Produkt dieser Zersetzung ist das betreffende Hydroxyd:

$$K + H_2O = KHO + H.$$

3. *Eine indirekte Oxydation geschieht durch die Salpetersäure, welche sich dabei zu Stickstoffoxyd reduziert.*

Erhitzt man ein Element mit Salpetersäure (HNO_3), so oxydiert es sich, der Säure die Hälfte ihres Sauerstoffs entreissend und sie zu Stickstoffoxyd (NO) reduzierend, welches dabei gasförmig entweicht. Die Salpersäure zerfällt in Wasser, Stickoxyd und Sauerstoff, letzteres oxydiert das Element:

$$2\,(HNO_3) = H_2O + 2\,(NO) + 3\,O.$$

So wird Schwefel zu Schwefelsäure, Phosphor zu Phosphorsäure, Antimon zu Antimonoxyd, nämlich:

$$S + 2\,(HNO_3) = H_2SO_4 + 2\,(NO)$$
$$2\,Sb + 2\,(HNO_3) = Sb_2O_3 + H_2O + 2\,(NO).$$

Niedrigere Oxyde werden durch die Salpetersäure in ähnlicher Weise höher oxydiert, z. B. Eisenoxydul in Eisenoxyd übergeführt:

$$6\,FeO + 2\,HNO_3 = 3\,Fe_2O_3 + H_2O + 2\,NO.$$

4. *Erhitzt man die Oxyde mit Kohle, so geben sie an dieselbe ihren Sauerstoff ab und werden zu Elementen reduziert.*

In der Glühhitze reduziert die Kohle alle Oxyde, indem sie sich mit deren Sauerstoff zu Kohlenoxydgas (CO) resp. Kohlendioxydgas (CO_2) verbindet und als solches entweicht. Die Phosphorsäure liefert bei diesem Reduktionsprozesse Phosphor, das Kaliumoxyd metallisches Kalium, Eisenoxyd metallisches Eisen, Zinkoxyd Zink u. s. f.

$$K_2O + C = 2\,K + CO$$
$$ZnO + C = Zn + CO$$
$$Fe_2O_3 + 2\,C = 2\,Fe + CO + CO_2$$
$$P_2O_5 + 3\,C = 2\,P + CO + 2\,CO_2.$$

5. *Der Schwefel verbindet sich beim Zusammenschmelzen mit den meisten übrigen Elementen direkt zu Sulfiden.*

Schmilzt man Eisen mit Schwefel zusammen, so erhält man Schwefeleisen, ebenso beim Antimon; Quecksilber verbindet sich schon beim anhaltenden Verreiben mit Schwefel zu schwarzem Schwefelquecksilber.

$$Fe + S = FeS$$
$$2\,Sb + 3\,S = Sb_2S_3.$$

Mit dem Kohlenstoff vereinigt sich der Schwefel in der Glühhitze zu Kohlensulfid (CS_2). Mit dem Wasserstoff verbindet sich der Schwefel nur indirekt zu Schwefelwasserstoffgas (H_2S).

6. *Die Salzbildner: Chlor, Brom, Jod, Fluor vereinigen sich mit den Metallen direkt zu Salzen (Haloidsalzen).*

Das Chlor bildet beim Zusammentreffen mit Kalium und Natrium sofort Chlorkalium resp. Chlornatrium; das Jod verbindet sich, bei Gegenwart von Wasser, direkt mit Zink, Eisen u. a. zu Jodzink, Jodeisen u. s., beim Verreiben mit Quecksilber bildet es, je nach der angewendeten Menge, gelbes Quecksilberjodür und rotes Quecksilberjodid:

$$Fe + 2J = FeJ_2.$$

7. *Die Säuren verbinden sich mit den basischen Oxyden zu Salzen, wobei zugleich Wasser entsteht.*

Die Sauerstoffsäuren sättigen sich mit den basischen Oxyden zu Sauerstoffsalzen und Wasser; z. B. die Salpetersäure mit Kalihydrat zu Kaliumnitrat, die Schwefelsäure mit Zinkoxyd zu Zinksulfat und Wasser:

$$KHO + HNO_3 = KNO_3 + H_2O$$
$$ZnO + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2O.$$

Die Wasserstoffverbindungen der Salzbildner sättigen sich mit den Oxyden zu Haloidsalzen und Wasser; z. B. Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure) mit Kalihydrat zu Chlorkalium, mit Zinkoxyd zu Chlorzink und Wasser:

$$KHO + HCl = KCl + H_2O$$
$$ZnO + 2HCl = ZnCl_2 + H_2O.$$

Hierbei tauscht sich das Metall des Oxyds mit dem Wasserstoff der Säure um.

8. *Die Schwefelsäure, als die stärkere Säure, zerlegt die Salze der übrigen Säuren, unter Abscheidung der betreffenden Säure und Bildung eines schwefelsauren Salzes (Sulfates).*

Die Sauerstoffsalze und Haloidsalze werden von der Schwefelsäure zerlegt; das Metall des Salzes tritt an die Stelle des Wasserstoffs in die Schwefelsäure und bildet damit das entsprechende Sulfat, während durch Eintritt des Wasserstoffs die andere Säure entsteht. Das Kaliumnitrat verwandelt sich mit der Schwefelsäure in Kaliumsulfat und scheidet Salpetersäure ab:

$$2KNO_3 + H_2SO_4 = 2HNO_3 + K_2SO_4.$$

Das Chlornatrium bildet mit ihr Natriumsulfat und scheidet Chlorwasserstoffsäure ab:

$$2NaCl + H_2SO_4 = 2HCl + Na_2SO_4.$$

Aus den kohlensauren Salzen, z. B. Calciumkarbonat, entwickelt die Schwefelsäure Kohlensäuregas und bildet Calciumsulfat:

$$CaCO_3 + H_2SO_4 = CaSO_4 + CO_2 + H_2O.$$

Die kohlensauren Salze werden in gleicher Weise auch von den anderen Säuren, z. B. von Salpetersäure, Essigsäure, Weinsäure zersetzt, wobei das kohlensaure Gas unter Aufbrausen entweicht. (Vgl. Brausepulver.)

9. *Die Hydroxyde (Oxydhydrate) der Alkalimetalle, als die stärksten Basen, zerlegen die Salze der übrigen Metalle, unter Abscheidung des betreffenden Metallhydroxyds und Bildung eines Alkalisalzes.*

Kaliumhydroxyd (Kalihydrat, Ätzkali) scheidet aus dem Kupfersulfat Kupferhydroxyd (Kupferoxydhydrat) aus, unter Bildung von Kaliumsulfat:

$$2KHO + CuSO_4 = Cu\,2HO + K_2SO_4.$$

Das Eisenchlorid zerlegt sich mit Kaliumhydroxyd in Chlorkalium und scheidet Eisenoxydhydrat ab:

$$Fe_2Cl_6 + 6KHO = 6KCl + Fe_2\,6HO.$$

10. *Das Ammoniak vereinigt sich mit den Säuren zu Salzen.*

Mit Chlorwasserstoff verbindet sich das Ammoniak zu Chlorammonium, mit Salpetersäure zu Ammoniumnitrat, mit Schwefelsäure zu Ammoniumsulfat:

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl$$
$$NH_3 + HNO_3 = NH_4NO_3$$
$$2\,NH_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4.$$

Ähnlich den Alkalihydroxyden scheidet das Ammoniak aus den Salzen der Schwermetalle deren Oxydhydrate aus, unter Bildung des betreffenden Ammoniumsalzes; dabei nimmt Wasser Anteil an der Zersetzung:

$$Fe_2Cl_6 + 6\,NH_3 + 6\,H_2O = Fe_2\,6\,HO + 6\,NH_4Cl.$$

11. *Die Schwefelmetalle lösen sich in Säuren zu Salzen auf, unter Entbindung von Schwefelwasserstoffgas.*

Schwefeleisen löst sich in verdünnter Schwefelsäure, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas, zu Eisensulfat auf; Schwefelantimon in gleicher Weise in Chlorwasserstoff zu Chlorantimon:

$$FeS + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2S$$
$$Sb_2S_3 + 6\,HCl = 2\,SbCl_3 + 3\,H_2S.$$

Hierbei findet ein Umtausch des Metalles mit dem Wasserstoff der Säure statt.

12. *Das Schwefelwasserstoffgas bildet mit den Metalloxyden Schwefelmetall (Sulfid) und Wasser.*

Leitet man Schwefelwasserstoffgas über Quecksilberoxyd, so entsteht Wasser und Schwefelquecksilber; in Kaliumhydroxyd eingeleitet, bildet es Kaliumsulfid resp. Kaliumsulfhydrat, je nach seiner Quantität;

$$HgO + H_2S = HgS + H_2O$$
$$2\,KHO + H_2S = K_2S + 2\,H_2O$$
$$KHO + H_2S = KHS + H_2O.$$

Mit Ammoniak bildet der Schwefelwasserstoff in ähnlicher Weise Schwefelammonium resp. Ammoniumsulfhydrat:

$$2\,NH_3 + H_2S = (NH_4)_2S$$
$$NH_3 + H_2S = NH_4HS.$$

13. *Die den basischen Oxyden entsprechenden Schwefelmetalle (Sulfobasen) verbinden sich mit den den Säuren entsprechenden Sulfiden (Sulfosäuren) zu Salzen (Sulfosalzen).*

Zu den Sulfobasen zählen in erster Reihe die Sulfide der Alkalimetalle, z. B. Schwefelkalium, Schwefelnatrium; zu den Sulfosäuren gehören die Sulfide des Arsens, Antimons u. a. Zu den Sulfosalzen zählt das Natriumsulfantimoniat (Na_3SbS_4), aus Natriumsulfid (Na_2S) und Antimonsulfid (Sb_2S_3) gebildet. Säuren zerlegen dieses Sulfosalz unter Abscheidung von Antimonsulfid und Entbindung von Schwefelwasserstoffgas:

$$2\,Na_3SbS_4 + 6\,HCl = 6\,NaCl + Sb_2S_5 + 3\,H_2S.$$

14. *Zwei Salze zerlegen sich gegenseitig, unter Umtausch ihrer Metalle, wenn eine unlösliche Verbindung sich abscheiden kann.*

Da die kohlensauren Salze der Schwermetalle und alkalischen Erden in Wasser unlöslich sind, so werden sie ausgeschieden, wenn man die kohlensauren Alkalien (Kalium-, Natriumkarbonat) zu den Salzlösungen dieser Metalle fügt; aus Natriumkarbonat und Kupfersulfat entstehen Natriumsulfat und Kupferkarbonat, ersteres bleibt in Lösung, letzteres scheidet sich ab:

$$Na_2CO_3 + CuSO_4 = Na_2SO_4 + CuCO_3.$$

In ähnlicher Weise scheiden die kohlensauren Alkalien aus dem Kalkhydrat Calciumkarbonat aus und verwandeln sich dabei in Hydroxyde;

$$Na_2CO_3 + Ca\,2\,HO = CaCO_3 + 2\,NaHO.$$

A. Unorganische Chemie.

a) Nichtmetalle.

α) Wasserstoffgruppe: Wasserstoff. H'. 1.

6. Das Wasser und der Wasserstoff.

§ 96. Wie findet sich das Wasser in der Natur? Das Wasser gehört zu den am weitest verbreiteten Stoffen in der Natur; nicht allein dass es $^2/_3$ der Erdoberfläche bedeckt, auch die Länderkomplexe sind vielfach mit Strömen, Flüssen und Bächen durchzogen, und das Luftmeer enthält stets Wasserdampf und Wolken. Je nach Abstammung und Reinheit unterscheidet man:

1. Regenwasser, das reinste aller natürlich vorkommenden Wässer, frei von Salzen, arm an Kohlensäure.

2. Quell- und Brunnenwasser, stets kohlensäure- und kalkhaltig. Der kohlensaure Kalk scheidet sich beim Kochen als Kesselstein oder Pfannenstein aus, da sein Lösungsmittel, die freie Kohlensäure, beim Sieden aus dem Wasser entweicht. Bei grösserem Kalkgehalt wird das Wasser hart, bei geringerem weich genannt; man unterscheidet es schon durch den Geschmack. Da hartes, kalk- und zumal gipshaltiges Wasser die Seife zersetzt, erkennt man es leicht daran, dass ein kleiner Zusatz von Seifenspiritus eine Trübung und Abscheidung von Kalkseife hervorruft. Darum eignet sich hartes Wasser nicht zur Wäsche. Übelriechendes Wasser wird mittelst Filtration durch Kohle und Sand geruchlos gemacht.

3. Flusswasser, weniger reich an Kohlensäure und Kalk, als das Quellwasser, daher ein „weiches" Wasser, aber stets durch organische Moderstoffe verunreinigt.

4. Meerwasser, mit einem Gehalte von über 3 % Salzen, mit etwa 2 % Chlornatrium (Kochsalz), ausserdem schwefelsaurer Magnesia (Bittersalz), deswegen von bitterlich salzigem Geschmack.

5. Mineralwasser, besondere Quellen, ausgezeichnet durch gewisse Salze, Kohlensäure u. a. — *a*) Kohlensäurereiche Wässer nennt man Säuerlinge, Sauerwasser; enthalten sie daneben kohlensaures Eisenoxydul, so heissen sie Eisensäuerlinge und setzen an ihren Abflüssen rostfarbiges Eisenoxyd ab. Säuerlinge mit kohlensaurem Natron sind alkalische Säuerlinge (wie das Selterserwasser); führen sie schwefelsaures Natron oder Chlornatrium, so heissen sie salinische Säuerlinge (wie das Kissinger, Marienbader und Karlsbader Wasser); enthalten sie schwefelsaure Magnesia (Bittersalz), so besitzen sie einen bittersalzigen Geschmack und heissen Bitterwässer (z. B. das Hunyadi-Janos-, Friedrichshaller Wasser). *b*) Mineral-

wässer mit Schwefelwasserstoff riechen und schmecken nach faulen Eiern; man nennt sie Schwefelwässer (wie das Mineralwasser von Aachen, Teplitz, Warmbrunn u. a.)

Aqua destillata. Chemisch reines Wasser wird, als destilliertes Wasser, durch Destillation des gemeinen Wassers gewonnen. Dasselbe ist farb-, geschmack- und geruchlos, und hinterlässt beim Verdampfen keinen Rückstand.

Prüfung: Das destillierte Wasser muss frei sein von *Ammoniak* (Quecksilberchlorid trübt weiss), *Chlornatrium* (Silbernitrat trübt weiss), *Kohlensäure* (giebt weisse Trübung mit Kalkwasser).

§ 97. Wie ist das Wasser zusammengesetzt? Erst im Jahre 1800 glückte es,*) das Wasser direkt in seine chemischen Bestandteile zu zerlegen und zwar durch die Voltasche Säule. Leitet man nämlich den galvanischen Strom durch Wasser, indem man die beiden Pole mit Platinplättchen armiert und, wie Fig. 39 zeigt, gefüllte Glascylinder über sie stürzt, so entwickeln sich an ihnen zwei farblose Gase und zwar am negativen Pole stets die doppelte Volummenge wie am positiven Pole. Bei näherer Untersuchung dieser Gase stellt sich eine grosse Verschiedenheit zwischen ihnen heraus: Das am negativen Pole in doppelter Menge entwickelte Gas lässt sich entzünden und verbrennt mit schwach leuchtender Flamme — es ist Wasserstoffgas; das am positiven Pole entwickelte Gas brennt selbst nicht, erhöht aber das Brennen anderer Körper — es ist Sauerstoffgas.

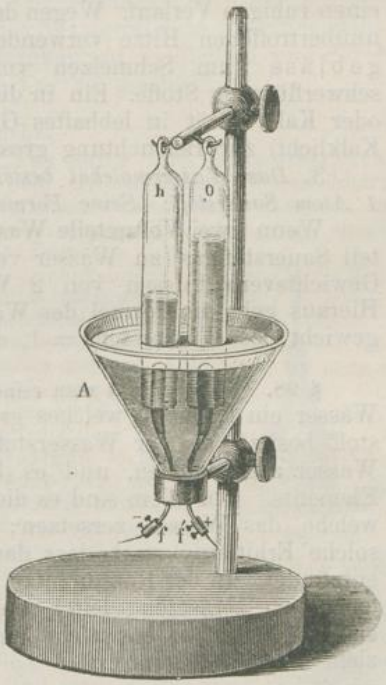


Fig. 39.

1. Das Wasser zerlegt sich durch den elektrischen Strom in zwei Volumteile Wasserstoffgas und einen Volumteil Sauerstoffgas.

Da das Wasserstoffgas 16mal leichter ist als das Sauerstoffgas, so zerlegt sich das Wasser in 2 Gewichtsteile Wasserstoffgas und 16 Gewichtsteile Sauerstoffgas.

*) Das Wasserstoffgas war schon im 16. Jahrhundert Paracelsus bekannt und 1766 von Cavendish näher erforscht.

Was die Analyse des Wassers lehrt, bestätigt seine Synthese. Entzündet man Wasserstoffgas an der Luft, so verbrennt es, d. i. es verbindet sich mit dem Sauerstoff der Luft zu Wasser. Eine kalte Glasplatte, über die Flamme gehalten, beschlägt sich mit Wasserdunst.

2. *Ein Teil Wasserstoffgas liefert beim Verbrennen neun Teile Wasser.* Entzündet man ein Gemenge aus 2 Volumteilen Wasserstoff- und 1 Volumteil Sauerstoffgas, so entsteht Wasserdampf, welcher sich beim Abkühlen zur Flüssigkeit verdichtet. Die Vereinigung beider Elemente ist aber mit so grosser Wärmeentbindung verbunden und eine so plötzliche, dass eine Verpuffung (Detonation) stattfindet, infolge deren Glasgefässe zersprengt werden. Man nennt daher ein Gemenge von Wasserstoffgas mit Sauerstoffgas (oder auch atmosphärischer Luft) Knallgas. Vereinigt man aber beide Gase erst im Momente der Entzündung, indem man sie aus getrennten Behältern in eine feine Spitze leitet und anzündet, so nimmt die Verbrennung einen ruhigen Verlauf. Wegen der höchst intensiven, bis jetzt noch unübertroffenen Hitze verwendet man dieses sog. Knallgasgebläse zum Schmelzen von Platin und anderer äusserst schwerflüssiger Stoffe. Ein in die Flamme gehaltenes Stück Kreide oder Kalk gerät in lebhaftes Glühen und dient (Drummonds Kalklicht) zur Beleuchtung grosser Mikroskope u. a. m.

3. *Das Wassermolekül besteht aus 2 Atomen Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff. Seine Formel ist daher* H_2O.

Wenn zwei Volumteile Wasserstoffgas sich mit einem Volumteil Sauerstoffgas zu Wasser vereinigen, so entspricht dies den Gewichtsverhältnissen von 2 Wasserstoffgas und 16 Sauerstoff. Hieraus geht die Formel des Wassers (H_2O) hervor, da das Atomgewicht des Wasserstoffs = 1, das des Sauerstoffs = 16 ist.*)

§ 98. Wie gewinnt man reines Wasserstoffgas? Bringt man zum Wasser ein Element, welches grössere Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzt, als der Wasserstoff, so wird der letztere aus dem Wasser abgeschieden, und es bildet sich das Oxyd des andern Elements. Vor allem sind es die Alkalimetalle (Kalium, Natrium), welche das Wasser zersetzen; beim Kalium findet dabei eine solche Erhitzung statt, dass das entweichende Wasserstoffgas sich entzündet. In der Rotglühhitze vermag auch das Eisen Wasserdampf zu zersetzen; leitet man solchen durch ein rotglühendes eisernes Rohr, so entweicht Wasserstoffgas, und das Rohr überzieht sich mit Eisenoxyd.

---

*) In graphischer Darstellung ist die Formel des Wassers: H—O—H, in typischer Schreibweise $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$. Die ältere Formel des Wassers (die Äquivalentformel, nach welcher O = 8) war: HO.

Die gewöhnliche Darstellungsweise des Wasserstoffs ist die Entbindung aus Zink und verdünnter Schwefelsäure, wobei das Zink sich in der Säure zu Zinksulfat auflöst. Die stattfindende Zersetzung lässt sich durch folgende Gleichung darstellen:

$$\underset{\text{Zink}}{Zn} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Zinksulfat}}{ZnSO_4} + \underset{\text{Wasserstoff.}}{2H}$$

Statt des Zinkes kann man sich auch des Eisens bedienen.

Das reine Wasserstoffgas (Hydrogenium*)) ist ein geruch-, geschmack- und farbloses, brennbares Gas und der leichteste Körper (spez. Gew. = 0,069). Aus einer feinen Spitze ausströmend verbrennt es, angezündet, mit ruhiger, sehr heisser, nur schwach leuchtender Flamme; mit Luft oder Sauerstoffgas gemengt (Knallgas) detoniert es beim Anzünden sehr heftig, da durch die starke Erhitzung und Gleichzeitigkeit der Vereinigung an allen Punkten eine plötzliche, gewaltsame Ausdehnung des gebildeten Wasserdampfes erfolgt.

Durch starken Druck (600 Atmosphären) bei sehr grosser Kälte (−140°) gelang es 1878, das Wasserstoffgas zu einer stahlblauen, quecksilberähnlichen Flüssigkeit zu verdichten und durch die eigene Verdunstung teilweise fest zu machen. Pictet

Versuche.

1. Wasserstoffentbindung aus Zink und Schwefelsäure. (Fig. 40). Man fülle ein Kölbchen halb mit verdünnter Schwefelsäure (5 Teile Wasser, in welche 1 Teil englischer Schwefelsäure langsam, in dünnem Strahle und unter Umschwenken eingegossen wird), füge einige Schnitzel Zinkblech, Zinkstückchen oder Eisenfeile hinzu, und verschliesse es mit einem Kork oder Kautschukstopfen, durch welchen eine enge, in eine feine Spitze auslaufende Glasröhre luftdicht geführt ist. Das entwickelte Wasserstoffgas lasse man so lange entweichen, bis es alle Luft aus dem Gefässe verdrängt hat, dann erst entzünde man es. (Ein zu frühzeitiges Anzünden hat eine Zerschmetterung des Entwicklungsgefässes zur Folge.) Ein über die Flamme gehaltener Porzellandeckel beschlägt sich mit Wassertröpfchen.

Fig. 40.

2. Versuche mit dem Wasserstoffgas. a) Man halte über das ausströmende (nicht angezündete) Gas wenige Sekunden einen umgekehrten Probiercylinder, damit er sich zur Hälfte mit dem Gase fülle; nähert man ihn dann schnell einer Flamme, so entsteht ein schwacher Knall — infolge der Verpuffung des im Cylinder entstandenen Knallgases. — b) Man halte über die Flamme des Gases einen Lampencylinder; es entsteht ein scharfer, gellender Ton, dessen Höhe zunimmt, je weiter man die Flamme im Cylinder hinaufrücken lässt. (Chemische Harmonika.) — c) Die Entwicklungsflasche versehe man mit einer nicht zu engen Glasröhre, in deren Ende ein Strohhalm eingeführt ist, dessen überstehenden Teil man in vier kurze Streifen zerschneidet und sternförmig ausbreite. Betupft man diese Öffnung mit Tropfen gequirlten Seifenwasser, so entstehen mit Knallgas gefüllte Seifenblasen,

*) Hydrogenium, Wasserbildner, von ὕδωρ (Wasser) und γεννάω (erzeugen).

welche bei Annäherung eines brennenden Fidibus mit schwachem Knalle detonieren.

Fig. 41.

3. Döbereinersche Zündmaschine. (Fig. 41.) Vor der Einführung der Streichzündhölzchen diente sie als Feuerzeug. Sie gründet sich auf die Entzündung von Wasserstoffgas durch Platinschwamm (schwammförmig lockeres Platin), welcher sich durch die Fähigkeit auszeichnet, in seinen Poren Gase zu verdichten. Die dabei eintretende Erhitzung — zufolge der Verdichtung — entzündet das Wasserstoffgas. Die Zündmaschine besteht aus einem grösseren, geradwandigen Glasgefässe (a), an dessen Messingdeckel ein beiderseits offener Glascylinder (b) angekittet ist, worin an einem Haken ein Stück Zink hängt. Im äusseren Gefässe befindet sich verdünnte Schwefelsäure, deren Zutritt zum Zink Wasserstoffgas im Cylinder entwickelt. Durch einen Druck auf die Feder e wird dem Gase ein Ausweg nach oben gegeben; es strömt durch eine feine Öffnung des Deckels seitlich zum Platinschwamm in d, sich daran entzündend. Beim Nachlassen des Druckes auf die Feder schliesst sich die Öffnung wieder, das Gas sammelt sich im Cylinder und drückt die Säure nach unten, bis sie ausser Berührung mit dem Zink gekommen ist. Ein erneuter Druck auf die Feder setzt den ganzen Vorgang abermals in Aktion.

Fragen und stöchiometrische Aufgaben.

1. Woran erkennt man hartes Wasser? — Antw. Es trübt sich mit Seifenspiritus stark.

2. Wie unterscheidet man Brunnenwasser von destilliertem oder Regenwasser? — Antw. Silbernitrat trübt das Brunnenwasser wegen seines Kochsalzgehaltes, nicht aber das destillierte oder Regenwasser.

3. Wie muss man einen mit Wasserstoffgas gefüllten Glascylinder halten, damit das Gas nicht entweiche? — Antw. Mit der Öffnung nach unten, da das Gas 14 mal leichter ist als die Luft.

4. Wieviel *g* Wasserstoffgas und Sauerstoffgas liefert 1 *g* Wasser bei der galvanischen Zersetzung? — Antw. $H_2O = 18$ zerfällt in $2\,H = 2$ und $O = 16$; mithin zerfällt 1 *g* H_2O in 0,11 *g* H und 0,89 *g* O.

5. Wieviel *ccm* betragen beide Gase, wenn 1 *l* Sauerstoffgas 1,44 *g*, 1 *l* Wasserstoffgas 0,09 *g* wiegt? — Antw. H = 1222 *ccm*. O = 618 *ccm*.

6. Wieviel Wasser liefert 1 *l* Wasserstoffgas bei der Verbrennung? — Antw. 1 *l* H wiegt 0,09 *g*; $2\,H : H_2O$ oder $2 : 18 = 0{,}09 : x$; $x = 0{,}81\,g$.

β) Sauerstoffgruppe.
(Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur.)

7. Die atmosphärische Luft und der Sauerstoff.

§ 99. Woraus besteht die atmosphärische Luft? Die atmosphärische Luft ist ein permanentes Gas, ohne Geschmack, Geruch und Farbe; 1 *l* wiegt bei 0° nahezu 1,3 *g*. Sie ist ein Gemenge zweier Gase: des Sauerstoffs und des Stickstoffs. Zahlreiche Untersuchungen haben ergeben, dass allenthalben die Gemengteile der Luft gleichmässig gemischt sind, sowohl in den

tiefsten, wie in den höchsten Regionen. Man schloss früher daraus, dass die Luft eine chemische Verbindung beider Elemente sei; aber hiergegen spricht nicht allein der Umstand, dass wir beim Atmen, durch Verbrennung u. a. m. ihr den Sauerstoff zu entziehen vermögen, sondern vorzugsweise auch die Thatsache, dass die vom Wasser aufgenommene Luft viel reicher ist an Sauerstoffgas — für das Leben der Fische von grösster Bedeutung. Die allenthalben gleiche Mischung der Luft ist Folge der Diffusion der Gase, durch welche in kurzer Zeit zwei Gase, die man miteinander in Berührung bringt, sich innigst mischen.

Die atmosphärische Luft ist ein Gemenge von

21 Volumprozenten oder 23 Gewichtsprozenten Sauerstoff
79 „ 77 „ Stickstoff.

Die Verschiedenheit der Zahlen für Volum- und Gewichtsprozente rührt daher, dass das Sauerstoffgas etwas schwerer ist als das Stickstoffgas.

Ausser diesen beiden integrierenden Bestandteilen enthält die Luft stets etwas Kohlensäure (0,04—0,30%), sowie wechselnde Mengen Wasserdampf (½—1%), weshalb hygroskopische Körper (wie die Pottasche) an der Luft allmählich feucht werden.

§ 100. Was ist die Verbrennung? Wird ein Körper an der Luft verbrannt, so verbindet er sich mit dem Sauerstoffgase derselben und zwar unter Licht- und Wärmeentwicklung. Man nennt die Vereinigung mit Sauerstoff eine Oxydation, und das Produkt derselben, die Sauerstoffverbindung, ein Oxyd.*) Mithin lässt sich sagen:

Die Verbrennung eines Körpers an der Luft ist eine feurige Oxydation.

Früher betrachtete man das Feuer als eine höchst feine Materie, und noch im vorigen Jahrhundert (1730) stellte Stahl seine berühmte Theorie vom Phlogiston (von φλόξ Flamme) auf, welches ein brennbarer Körper besässe und beim Verbrennen verliere; ein verbrannter Körper sei seines Phlogistons beraubt, dephlogistisiert. (Hiernach spielte das Phlogiston die entgegengesetzte Rolle des Sauerstoffs.) Erst die Entdeckung des Sauerstoffs durch Priestley (1774) und Lavoisiers Grundversuche brachen der jetzigen Wissenschaft Bahn.

Lavoisier zeigte 1789 durch exakte Versuche, dass das rote Quecksilberoxyd beim Erhitzen in Quecksilber und Sauerstoffgas zerfällt, welche zusammen genau soviel wiegen, wie das angewendete Quecksilberoxyd; ferner dass man, wenn das daraus gewonnene Metall abermals durch geeignete Mittel in Oxyd verwandelt wird, genau die ursprünglich angewendete Oxydmenge wieder erhält. Hierdurch hatte Lavoisier bewiesen, dass ein

*) Oxyd von ὀξύς sauer.

Körper beim Verbrennen Sauerstoff aus der Luft aufnimmt und um dessen Gewicht schwerer wird.

Wenn ein verbrennender Körper den festen Aggregatzustand bewahrt, wie z. B. die Kohle, so glüht er nur; ist er aber gasförmig, wie das Wasserstoffgas, oder nimmt er in der Verbrennungshitze Dampfform an, wie der Phosphor und Schwefel, so brennt er mit Flamme.

Die Flamme ist brennendes (leuchtendes) Gas.

Die Lichtstärke einer Flamme hängt von der Menge der in ihr schwebenden glühenden, festen Partikel ab; brennendes Wasserstoffgas, welches gar keine festen Stoffe enthält, leuchtet nur sehr schwach; auch die Weingeistflamme besitzt nur eine geringe Lichtstärke. Das Leuchtgas, die Flamme des Steinöls, der Kerzen, des Holzes u. a. scheiden in der Verbrennung feine Kohleteilchen ab, die sich an kalte, in die Flamme gehaltene Gegenstände als Russ ansetzen; diese aber leuchten in der Flamme stark und erteilen ihr hohe Helligkeit.

Zur Entzündung ist eine gewisse Temperatur notwendig. Nur sehr wenige brennbare Körper entzünden sich in gewöhnlicher Temperatur an der Luft, wie das Phosphorwasserstoffgas. Die grosse Mehrzahl erfordert eine höhere Temperatur zur Entzündung. So gerät der Phosphor schon bei 60°, der Schwefel erst bei 300° von selbst in Entzündung. In der Mitteilung der hierzu nötigen Temperatur besteht das sog. Anzünden, scheinbar eine Uebertragung der Flamme. — Je unverdünnter das Sauerstoffgas ist, um so leichter und intensiver findet die Verbrennung statt; daher verbrennen die Körper im reinen Sauerstoffgase viel leuchtender als in der Luft.

Nicht alle Oxydationen treten als Verbrennungen auf; es giebt auch langsame, nicht feurige Oxydationen, bei denen nur eine schwache Temperaturerhöhung wahrzunehmen ist. So zerfliesst der Phosphor beim Liegen an der Luft, sich langsam oxydierend. Organische Materien unterliegen bei der Vermoderung und Verwesung einer allmählichen Oxydation und verwandeln sich in Humus. Im allgemeinen sind die Produkte der langsamen Oxydation sauerstoffärmer als die der Verbrennung.

Mit Sauerstoff gesättigte Körper sind nicht mehr brennbar, wenn sie auch ihren Sauerstoff nicht durch Verbrennung erhalten haben, sondern durch indirekte oder langsame Oxydation.

Nicht brennbar sind ferner: der Stickstoff, das Chlor, Brom, Jod, Fluor, sowie die edlen Metalle; sie vereinigen sich in keiner Temperatur direkt mit Sauerstoff. Indirekt kann man sie aber oxydieren (mit Ausschluss des Fluor).

§ 101. Wie gewinnt man reines Sauerstoffgas? Die verschiedenen

Darstellungsmethoden des reinen Sauerstoffs gehen alle davon aus, dieses Element aus einem Oxyde auszutreiben; man gewinnt das Sauerstoffgas:

1. Durch Glühen des roten Quecksilberoxyds (HgO), welches dabei in seine Bestandteile: Quecksilber und Sauerstoff, zerfällt; beide verflüchtigen sich, das Quecksilber verdichtet sich aber, während der Sauerstoff gasförmig bleibt.

2. Durch Glühen des Braunsteins. Derselbe ist Mangansuperoxyd (MnO_2) und verliert in der Glühhitze den dritten Teil seines Sauerstoffs. Erhitzt man ihn mit Schwefelsäure, so verliert er die Hälfte seines Sauerstoffs, schwefelsaures Manganoxydul hinterlassend.

3. Durch Schmelzen des chlorsauren Kalis ($KClO_3$), welches bei fortgesetztem Erhitzen seinen ganzen Sauerstoffgehalt verliert und Chlorkalium (KCl) zurücklässt.

Der reine Sauerstoff (Oxygenium*)) ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas, etwas schwerer als die Luft (spez. Gew. 1,10). In ihm verbrennen selbst Körper, die an der Luft nur sehr schwierig zur Verbrennung gelangen. Er ist der Unterhalter des tierischen Lebens, insofern er beim Atmen vom Blute in den Lungen aufgenommen und zum Stoffwechsel benutzt wird. Der Stoffwechsel im Tierkörper ist im allgemeinen ein Oxydationsprozess. Atmosphärische Luft, welcher der Sauerstoff entzogen worden, ist weder zum Atmen dienlich, noch vermag sie die Verbrennung zu unterhalten.

Es glückte den Chemikern Pictet zu Genf und Cailletet zu Paris, durch starken Druck (550 Atmosphären) bei grosser Kälte (−140°) das Sauerstoffgas zu einer durchsichtigen Flüssigkeit zu verdichten (1877).

Versuche.

1. Sauerstoffabsorption durch Verbrennung. (Fig. 42.) Man stürze eine Glasglocke vorsichtig über ein brennendes Kerzchen, welches in einer Schale auf Wasser schwimmt. Bald darauf brennt das Licht trübe und erlischt, beim Abkühlen steigt das Wasser innerhalb der Glocke empor, um den Raum des verzehrten Sauerstoffs einzunehmen. (Die Glocke muss geräumig sein; als Licht kann man ein Kerzchen oder Nachtlicht auf einer Nusschale oder dgl. benutzen.)

Fig. 42.

2. Sauerstoffabsorption durch Phosphor. Ein erbsengrosses Stückchen Phosphor bringe man in einen längeren Glascylinder, den man durch Ritzen mit Feuerstein oder angeklebte Papierstreifen in 5 gleiche Teile eingeteilt hat. Nachdem man darauf den Cylinder mit einem gut schliessenden Stopfen verschlossen, stelle man ihn einen Tag beiseite. Um den Phosphor nimmt man die Bildung weisser Nebel (phosphorige Säure) wahr. Schliesslich öffne man den Cylinder unter Wasser, die Mündung in dasselbe eintauchend;

*) Oxygenium, Säurebildner, von ὀξύς (sauer) und γεννάω (erzeugen).

dann steigt das Wasser in den Cylinder hinein und füllt gerade den fünften Teil an, sofern man ihn so tief eintaucht, dass das Wasser innen und aussen gleichhoch steht.

Fig. 43.

3. Sauerstoffentbindung aus Quecksilberoxyd (Fig. 43). In einem Probiercylinder erhitze man eine Messerspitze voll rotes Quecksilberoxyd über der Lampe, die Öffnung mit dem Daumen lose verschliessend. Führt man nach einer Weile ein glimmendes Holzspänchen in den Cylinder ein, so leuchtet es hell auf, bricht auch wohl in Flammen aus. Im oberen Röhrenteil nimmt man einen grauen Anflug feinster Quecksilberkügelchen wahr.

4. Sauerstoffentbindung aus chlorsaurem Kali (Fig. 44). Etwa 10 Gramm chlorsaures Kali erhitze man in einem kleinen Kölbchen oder Retörtchen über der Gasflamme oder der Weingeistlampe mit doppeltem Luftzug. Das Gefäss verbinde man, durch einen luftdichten Kautschuk- oder Korkstopfen, mit einer Glasröhre, deren anderes Ende in eine Wanne mit Wasser — sog. pneumatische Wanne — untertaucht. Sowie das chlorsaure Kali geschmolzen ist, stülpe man über das Ende der Röhre einen mit Wasser voll angefüllten Glascylinder oder eine Flasche. (Man fülle das Gefäss zuerst mit Wasser bis zum Überlaufen, verschliesse es, kehre es um und öffne es unter dem Wasserspiegel der Wanne). Das sich entwickelnde Sauerstoffgas steigt in Blasen in das Glasgefäss und drängt das Wasser heraus. Ist dasselbe mit Gas angefüllt, so verschliesse man es noch unter Wasser und ersetze es durch ein anderes mit Wasser gefülltes Glas.

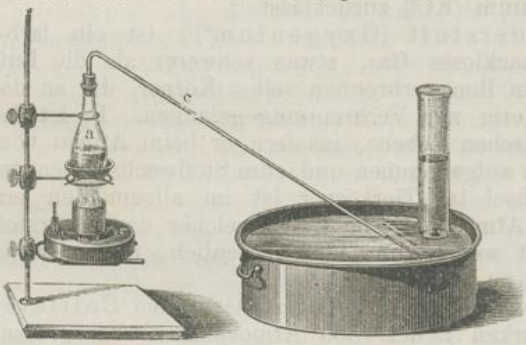


Fig. 44.

Beim Nachlassen der Gasentbindung hebe man die Glasröhre aus dem Wasser heraus, bevor man die Lampe löscht, damit nicht das Wasser der Wanne in die Retorte zurücksteige. Der Salzrückstand lässt sich durch heisses Wasser entfernen. Rascher und reichlicher geht die Gasentbindung von statten, wenn man das chlorsaure Kali mit gleichviel grobgepulvertem Braunstein vermischt anwendet.

5. Versuche mit dem Sauerstoffgase. a) Am Ende eines Drahtes führe man einen glimmenden Holzspan in ein mit Sauerstoffgas gefülltes Glas ein; er bricht in Flammen aus. Glimmende Holzkohle verbrennt mit starkem Glanze. — b) Einen spiralig gedrehten feinen Eisendraht versehe man mit etwas glimmendem Zunder und führe ihn in eine mit Sauerstoffgas gefüllte Flasche, deren Boden mit etwas Wasser bedeckt ist; das Eisen verbrennt mit heftigem Funkensprühen. — c) Ein linsengrosses (!) Stückchen Phosphor führe man in einer kleinen eisernen Schale mit langem Drahte in Sauerstoff ein, nachdem man es durch Berühren mit einem heissen Drahte zuvor entzündet hat; der Phosphor verbrennt mit ausgezeichnetem Glanze zu weissem Rauche (Phosphorsäure).

Fragen und stöchiometrische Aufgaben.

1. Ist der Sauerstoff selbst brennbar? — Antw. Nein, er dient nur zur Verbrennung anderer Körper.

2. Wann erlischt ein brennender Körper? — Antw. Wenn ihm die Sauerstoffzufuhr entzogen oder wenn er unter die zum Verbrennen erforderliche Temperatur abgekühlt wird.

3. Wenn man einen Körper mit der Flamme eines anderen brennenden Körpers anzündet, empfängt er dann die Flamme desselben? — Antw. Nein, er empfängt nur die Erhitzung, die zu seiner Entzündung nötig ist. Hält man Papier in einen sehr heissen Raum, so entzündet es sich, ohne eine Flamme berührt zu haben.

4. Wie viel *g* Sauerstoffgas liefern 10 *g* Quecksilberoxyd bei vollständiger Zersetzung? — Antw. HgO = 216 (da Hg = 200, O = 16); 216 HgO liefern 16 O, also 216 : 10 *g* HgO = 16 : xO; x = 0,74 *g*.

5. Wieviel *ccm* Raum nimmt der aus 10 *g* Quecksilberoxyd gewonnene Sauerstoff ein, wenn 1 *l* dieses Gases 1,44 *g* wiegt? — Antw. 1,44 : 0,74 *g* Gas, welche gewonnen werden, = 1000 *ccm* : x; x = 514 *ccm*.

---

8. Der Schwefel.

§ 102. Eigenschaften des Schwefels. Der Schwefel (Sulfur), ein altbekanntes, nichtmetallisches Element, kann in drei Formen (allotropischen Zuständen) auftreten:

a) Als gewöhnlicher Schwefel (S α), in hellgelben rhombischen Oktaëdern krystallisiert, doppelt so schwer als das Wasser, bei 111° zu einer blassgelben, dünnen Flüssigkeit schmelzend, bei 420° siedend, nicht in Wasser, Weingeist, leicht in Schwefelkohlenstoff löslich.

b) Lässt man geschmolzenen Schwefel ruhig erkalten, so krystallisiert er als (S β) in gelben, schiefen rhombischen Säulen, welche ein etwas geringeres spezifisches Gewicht haben als der oktaëdrische Schwefel. Er geht mit der Zeit allmählich in letzteren über.

c) Als amorpher Schwefel (S γ), eine zähe, braune Masse, worin sich der geschmolzene Schwefel verwandelt, wenn man ihn bis 260° erhitzt. Beim Erkalten geht er allmählich in S β über und wird wieder gelb; kühlt man ihn aber plötzlich ab (durch Eingiessen in kaltes Wasser), so bewahrt er seine zähe Beschaffenheit und braune Farbe. Er ist gelöst in Oleum Lini sulfuratum. Schwefelkohlenstoff nimmt ihn nicht auf.

§ 103. Wie gewinnt man den Schwefel? Ein sehr bedeutender Teil des Schwefels findet sich gediegen in der Natur, zumal in Sizilien*), als Produkt früherer vulkanischen Thätigkeit. Er wird

*) Die reichsten Schwefellager finden sich auf Sizilien in der Gegend von Girgenti; die Insel führt jährlich anderthalb Millionen Centner Schwefel aus.

daselbst in gusseisernen Kesseln oder Schachtöfen geschmolzen, von den sich absetzenden erdigen Verunreinigungen abgeschöpft und als Rohschwefel in den Handel gebracht.

Sulfur sublimatum (Flores Sulfuris). Man sublimiert den Rohschwefel aus gusseisernen Kesseln, aus welchen sein Dampf in grosse gemauerte Kammern geleitet wird, an deren Wänden er sich dann als Schwefelblumen ansetzt. Bei fortgesetztem Betriebe erwärmen sich die Wände, der sublimierte Schwefel schmilzt und wird in hölzerne Formen gegossen — Stangenschwefel (Sulfur citrinum).

Man gewinnt den Schwefel bei uns häufig aus dem Schwefelkies, einem Mineral, welches aus einem Atom Eisen und zwei Atomen Schwefel besteht (FeS_2) und in Böhmen, Schlesien u. a. O. in grossen Massen gefunden wird. Der Schwefelkies giebt beim Erhitzen die Hälfte seines Schwefels ab und reduziert sich zu FeS. Man nimmt die Operation gewöhnlich in Thonröhren vor, die in einem Ofen liegen und in einen eisernen Kasten mit Wasser einmünden, worin der Schwefeldampf sich verdichtet. Im Schwefelkies findet sich häufig Arsen (als Arsenkies), dann zeigen die daraus gewonnenen Schwefelblumen einen Arsengehalt; in geringen Mengen ist der in Schweden vorkommende Schwefelkies von Selen begleitet.

Das Selen ist ein metallglänzendes, schwärzliches, in feinverteiltem Zustande rotes, seltenes Nichtmetall, das sich in seinen Eigenschaften und chemischem Verhalten dem Schwefel enge anschliesst.

Die Schwefelblumen stellen ein gelbes Pulver ohne Geruch dar, welches durch anhaftende Schwefelsäure einen schwach säuerlichen Geschmack zeigt und befeuchtetes Lackmuspapier rötet.

§ 104. Wie reinigt man den Schwefel zum medizinischen Gebrauch?

Sulfur depuratum (*Sulfur lotum*). Da die käuflichen Schwefelblumen durchgängig mit anhaftender Schwefelsäure verunreinigt sind, so werden sie zum innerlichen Gebrauche durch Abwaschen mit Wasser gereinigt; um etwa vorhandenes Schwefelarsen zu entfernen, digeriert man sie zuvor mit verdünntem Salmiakgeist, worin sich jenes löst. Das ausgewaschene und getrocknete Präparat ist der gereinigte Schwefel, von den gewöhnlichen Schwefelblumen durch völlige Trockenheit, neutrale Reaktion und Geschmacklosigkeit unterschieden.

Prüfung wie beim präzipitierten Schwefel (vgl. § 106).

§ 105. Chemisches Verhalten des Schwefels. Die grosse Mehrzahl der Elemente vermag sich mit dem Schwefel direkt zu Sulfiden zu vereinigen. Die Metalle, Phosphor und Jod lassen sich mit ihm zusammenschmelzen, wobei zuweilen Feuererscheinung eintritt. So verbrennt feingewalztes Kupferblech im Schwefeldampf mit grossem Glanze zu Schwefelkupfer — also eine Verbrennung

ohne Sauerstoff! Eisenfeile erglüht in schmelzendem Schwefel zu Schwefeleisen. Der Kohlenstoff verbindet sich erst in der Glühhitze mit dem Schwefel zu dem sehr flüchtigen Schwefelkohlenstoff (CS_2); der Wasserstoff vereinigt sich nicht direkt mit dem Schwefel, bildet aber indirekt mit ihm den gasförmigen Schwefelwasserstoff (H_2S). (Dem flüssigen Wasser entspricht das Schwefelwasserstoffgas, dem gasförmigen Kohlendioxyd der flüssige Schwefelkohlenstoff!)

Die gewöhnliche Methode der Gewinnung von Schwefelalkalien ist, Schwefel und Ätzalkali zusammen zu kochen oder zu schmelzen. Beim Zusammenschmelzen kann man auch die kohlensauren Alkalien anwenden, da in der höheren Temperatur der geschmolzene Schwefel die Kohlensäure austreibt. Je nach der angewendeten Schwefelmenge erhalten wir ein höheres oder niedrigeres Sulfid. Da aber das Alkalimetall mit Sauerstoff verbunden ist, so entsteht neben dem Sulfide auch unterschwefligsaures resp. schwefelsaures Alkali, denn der Schwefel vermag den Sauerstoff wohl in eine andere Verbindung zu bringen, nicht aber auszutreiben.

Der Schwefel bildet mit den Alkalien ein Mehrfach-Schwefelkali in der Schmelzhitze neben unterschwefligsaurem, in der Glühhitze neben schwefelsaurem Alkali.

a) Kocht man Schwefel mit Kalkmilch (gelöschtem, mit Wasser angerührtem Kalk), so erhält man Mehrfach-Schwefelcalcium und unterschwefligsauren Kalk.

$$\underset{\text{Kalk}}{3\,CaO} + \underset{\text{Schwefel}}{12\,S} = \underset{\text{unterschwefligsaurer Kalk}}{CaS_2O_3} + \underset{\text{Fünffach Schwefelcalcium}}{2\,CaS_5}$$

b) Schmilzt man Schwefel mit kohlensaurem Kali (K_2CO_3) zusammen, so entweicht kohlensaures Gas (CO_2), und das Kali (K_2O) bildet Mehrfach-Schwefelkalium neben schwefelsaurem Kali. Solche zusammengeschmolzene Gemenge von Schwefelalkalien nennt man, da sie in der Hitze eine leberbraune Farbe besitzen, Schwefelleber (Hepar Sulfuris).

§ 106. Was ist die Schwefelmilch? Wenn man die Lösung eines Mehrfach-Schwefelalkalis durch eine Säure zersetzt, so wird Schwefel gefällt, während das Alkalisalz der Säure in Lösung bleibt und Schwefelwasserstoffgas entweicht; aller Schwefel, der mehr vorhanden ist, als im einfachen Sulfide, wird mit weisslichgelber Farbe, in feinstverteiltem Zustande, als sogenannte Schwefelmilch (Lac Sulfuris) präzipitiert.

Die Supersulfide der Metalle scheiden bei der Zersetzung mit Säuren Schwefel ab.

Sulfur praecipitatum (Lac Sulfuris). Zur Darstellung des präzipitierten Schwefels werden Schwefelblumen mit Kalkmilch

bis zur Auflösung gekocht und zur Flüssigkeit, welche neben unterschwefligsaurem Kalke Calciumquintisulfid enthält, so viel Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt, dass nur das Calciumquintisulfid zur Zersetzung gelangt. Es entweicht dabei Schwefelwasserstoffgas und 4 Atome Schwefel fallen von jedem Molekül CaS_5 nieder.

$$\underset{\text{Calciumquintisulfid.}}{CaS_5} + \underset{\text{Chlorwasserstoff.}}{2HCl} = \underset{\text{Chlorcalcium}}{CaCl_2} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff.}}{H_2S} + \underset{\text{Schwefelmilch.}}{4S}$$

Der Schwefel wird wohl ausgewaschen und getrocknet. Die Schwefelmilch unterscheidet sich durch die hellere Farbe und grössere Feinheit von den Schwefelblumen.

Prüfung: Der präzipitierte Schwefel darf blaues Lackmuspapier nicht röten *(Schwefelsäure)*, auch an Ammoniak kein *Schwefelarsen* abgeben, welches nach Ansäuern mit Chlorwasserstoff sich als gelbes Schwefelarsen wieder ausscheiden würde; war das Arsen als arsenige Säure im Schwefel, so entsteht in dem übersäuerten ammoniakalischen Auszuge erst auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser ein gelber Niederschlag von Schwefelarsen. (Das Schwefelarsen ist zwar in Ammoniak löslich, nicht aber in sauren Flüssigkeiten.) Beim Verbrennen darf der Schwefel keinen Rückstand *(erdige Beimengungen)* hinterlassen; ein *Eisengehalt* (FeS) wird auch dabei erkannt, der sich nicht selten im Präparate findet (aus dem Kalk oder der Salzsäure) und dasselbe misfarbig grau macht. Durch Auswaschen mit salzsäurehaltigem Wasser lässt sich das Eisen entfernen, da das Schwefeleisen von der Salzsäure gelöst wird.

Vom Schwefelwasserstoff.

§ 107. Was ist und wie entsteht der Schwefelwasserstoff? Der Schwefelwasserstoff (H_2S)*) ist ein Gas mit dem Geruch nach faulen Eiern, angezündet mit blauer Flamme zu Wasser und Schwefeldioxyd verbrennend, etwas schwerer als die Luft, nicht atembar und in Wasser löslich. Die wässerige Lösung, Schwefelwasserstoffwasser, Aqua hydrosulfurata, besitzt den Geruch des Gases und schwach saure Reaktion. Man verwendet dasselbe sehr häufig als Reagens zur Ermittlung von Schwermetallen, die sich aus ihrer Lösung als Schwefelmetalle ausscheiden; man muss es aber in wohlverschlossenen Gefässen aufbewahren, am besten in liegenden oder umgewendeten Gläsern, da es aus der Luft begierig Sauerstoff anzieht, seinen Geruch allmählich verliert und (weisslichen) Schwefel absetzt. Die Oxydation beschränkt sich hierbei auf den Wasserstoff.

$$\underset{\text{Schwefelwasserstoff.}}{H_2S} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{O} = \underset{\text{Wasser.}}{H_2O} + \underset{\text{Schwefel.}}{S.}$$

Das Schwefelwasserstoffgas entsteht nicht durch direkte Vereinigung der beiden Elemente, sondern nur bei der Zerlegung eines Schwefelmetalles durch eine Säure. Dabei verbindet sich der Schwefel mit dem Wasserstoff der Säure, während das Metall an dessen Stelle in die Säure eintritt.

*) Die ältere Formel war HS, da das Atomgewicht von S = 16 angenommen wurde.

Die Schwefelmetalle werden durch Säuren zersetzt; es entsteht ein Salz der Säure und Schwefelwasserstoffgas entweicht.

Eisensulfid (Einfach-Schwefeleisen) löst sich in verdünnter Schwefelsäure zu schwefelsaurem Eisenoxydul, unter Schwefelwasserstoffentbindung, auf. Nämlich:

$$\underset{\text{Schwefeleisen}}{FeS} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{schwefelsaures Eisenoxydul}}{FeSO_4} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff.}}{H_2S}$$

§ 108. Wie verhält sich der Schwefelwasserstoff zu den Metalloxyden? Mit den Metalloxyden bildet der Schwefelwasserstoff Schwefelmetall und Wasser, indem sich der Schwefel mit dem Metalle, der Wasserstoff mit dem Sauerstoff des Oxydes vereinigt. Man kann auf trocknem, wie auf nassem Wege verfahren. Leitet man Schwefelwasserstoffgas über Antimonoxyd, Kupferoxyd, Zinkoxyd u. dgl., so gehen sie in die entsprechenden Sulfide über. Nämlich:

$$\underset{\text{Antimonoxyd}}{Sb_2O_3} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff.}}{3H_2S} = \underset{\text{Schwefelantimon}}{Sb_2S_3} + \underset{\text{Wasser.}}{3H_2O}$$

Leitet man Schwefelwasserstoffgas in Kalilauge, so entsteht Schwefelkalium, bei fortgesetztem Einleiten Kaliumhydrosulfid, nämlich:

$$\text{I.}\quad \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{2KHO} + H_2S = \underset{\text{Kaliumsulfid}}{K_2S} + \underset{\text{Wasser.}}{2H_2O}$$

$$\text{II.}\quad \underset{\text{Kaliumsulfid}}{K_2S} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{H_2S} = \underset{\text{Kaliumhydrosulfid.}}{2KHS}$$

Leitet man Schwefelwasserstoff in die Lösungen der Schwermetalle, so scheiden sich nur solche Schwefelmetalle aus, welche in verdünnten Säuren unlöslich sind, da bei der Umsetzung von H_2S mit den Salzen neben dem Schwefelmetall freie Säure entsteht. Daher können die Eisensalze durch Schwefelwasserstoff nicht zerlegt werden, weil die frei werdende Säure das Schwefeleisen sofort wieder auflösen würde; Kupfer-, Blei-, Silber-, Quecksilbersalze scheiden aber die Schwefelmetalle ab.

$$\underset{\text{schwefelsaures Kupferoxyd}}{CuSO_4} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{H_2S} = \underset{\text{Schwefel-Kupfer}}{CuS} + \underset{\text{Schwefelsäure.}}{H_2SO_4}$$

Fügt man zu schwefelsaurem Eisenoxydul aber ein Schwefelalkali, so entsteht schwefelsaures Alkali, und Schwefeleisen scheidet sich zufolge doppelter Wahlverwandtschaft ab.

Man verwendet daher das Schwefelwasserstoffwasser als allgemeines Reagens auf die Schwermetalle. Es scheidet die Sulfide aus ihren Salzlösungen, und zwar:

1. aus saurer Lösung			*2. aus neutraler od. alkal. Lösung*		
schwarz	*gelb*	*orange*	*schwarz*	*fleischfarbig*	*weiss*
Blei	Arsen	Antimon	Eisen	Mangan	Zink
Kupfer	Zinn		Kobalt		
Wismut	Kadmium		Nickel		
die Edelmetalle					

Versuche.

Versuche mit dem Schwefel. a) Man schmelze in einem Glaskölbchen über der Weingeistflamme etwas Schwefel; die anfangs hellgelbe und dünne Flüssigkeit wird bald braun und zähe, sodass man das Gefäss umwenden kann, ohne dass sie ausfliesst. Siedet der Schwefel, so wird man den Kolbeninhalt mit einem dunkelgelben Dampfe erfüllt und den Kolbenhals innen mit einem feinen gelben Anflug (sublimiertem Schwefel) bedeckt sehen. — b) Schüttelt man in einem Glase einige *g* Schwefelkohlenstoff mit einer Messerspitze Schwefelblumen, giesst die klare Lösung in eine Porzellanschale und lässt sie an freier Luft verdunsten, so bleibt ein Haufenwerk kleinster Schwefel-Oktaëder zurück. — c) Einen kleinen Porzellantiegel fülle man nahezu mit Schwefelblumen an, erhitze ihn bedeckt über der Lampe, bis der Schwefel völlig geschmolzen ist, lasse ihn dann langsam erkalten und durchsteche die Oberfläche, wenn sie eben erhärtet ist, mit einem Glasstabe, worauf man das noch flüssige Innere ausgiesst. Die Innenwände des Tiegels zeigen sich dann mit gelben, säulenförmigen Krystallen (S β) bekleidet.

Praktische Übungen.

1. Bereitung von Schwefeleisen. In einer eisernen Pfanne erhitze man ein inniges Gemenge von 3 Teilen Eisenpulver mit 2 Teilen Schwefelblumen. Sobald der Schwefel völlig geschmolzen ist, beginnt die ganze Masse von einem Punkte aus zu erglühen; alsdann entferne man die Lampe und bedecke die Pfanne. Die aus Schwefeleisen bestehende Masse steche man noch heiss mit dem Spatel los und bringe sie erkaltet in ein Glasgefäss.

2. Darstellung des Schwefelwasserstoffwassers (Fig. 45). In eine weithalsige Glasflasche (A) bringe man etwa 20 *g* grobgepulvertes Schwefeleisen und 100 *g* Wasser, verschliesse sie mit einem Kork (resp. Kautschukstopfen), durch welchen luftdicht eine Trichterröhre (D), sowie das Ende einer rechtwinklig gebogenen Glasröhre (C) geführt ist, deren anderes Ende in ein etwa 1 Pfd. ausgekochtes und wieder abgekühltes Wasser enthaltendes Glas (B) hinabreicht. Ist die ganze Vorrichtung zusammengesetzt, so giesse man 20 *g* engl. Schwefelsäure durch die Trichterröhre, worauf die Gasentwicklung beginnt. Wegen der Belästigung, die das nicht absorbierte Schwefelwasserstoffgas in der Umgebung bereitet, nehme man die Operation im Freien vor. Man schüttele häufig das Auffanggefäss (B), mit dem Daumen verschliessend, kräftig um, damit das über dem Wasser befindliche Gas zur Absorption gelange. Ob das Wasser gesättigt sei, nimmt man daran wahr, dass nach solchem Umschütteln der Daumen nicht mehr eingezogen wird.

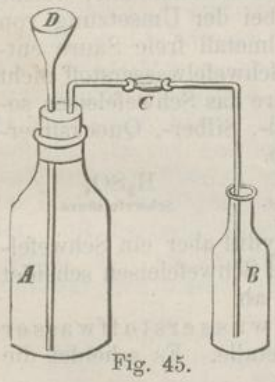


Fig. 45.

Die aus dem Entwicklungsgefäss klar abgegossene Flüssigkeit lässt schwefelsaures Eisenoxydul (Eisenvitriol) in blaugrünen Krystallen auskrystallisieren.

3. Versuche mit dem Schwefelwasserstoff. Man löse folgende Salze, jedes für sich, in kleinen Mengen in destilliertem Wasser auf: essigsaures Bleioxyd, schwefelsaures Kupferoxyd, Brechweinstein, schwefelsaures Zinkoxyd und schwefelsaures Eisenoxydul. Zu jeder Lösung setze man Schwefelwasserstoffwasser; in den beiden ersten Salzen nimmt man dann

einen schwarzen Niederschlag (Schwefelblei, Schwefelkupfer) wahr, die übrigen Lösungen bleiben klar. Fügt man nun zum Brechweinstein etwas verdünnte Schwefelsäure, so fällt orangerotes Schwefelantimon; setzt man zur Zink- und Eisenlösung Kalilauge, so scheidet erstere weisses Schwefelzink, letztere schwarzes Schwefeleisen aus.

Stöchiometrische Aufgaben.

a) Wieviel *g* Schwefelwasserstoffgas liefern 20 *g* Schwefeleisen?
b) Wieviel *l*, wenn ein *l* des Gases 1,55 *g* wiegt?
c) Wieviel Wasser kann man damit sättigen, wenn letzteres sein $2^1/_2$-faches Volum Gas verschluckt?

Antw. *a*) $FeS : H_2S = 88 : 34$; also $88 : 34 = 20 : x$; $x = 7{,}72$ *g*.
b) $x = \frac{7{,}72}{1{,}55} = 5$ *l*. *c*) $x = 2$ *kg*.

---

9. Die Schwefelsäure.

§ 109. Die Sauerstoffverbindungen des Schwefels. Beim Verbrennen bildet der Schwefel das Schwefeldioxyd (SO_2), ein farbloses Gas von sehr stechendem Geruche, das zweimal so schwer als die Luft, in der Kälte flüssig ist und vom Wasser begierig verschluckt wird. Diese wässerige Lösung enthält nun schweflige Säure, in die das Schwefeldioxydgas bei seinem Zusammentreffen mit Wasser übergegangen ist. Daher nennt man auch wohl das Gas schwefligsaures Gas.

$$\underset{\text{Schwefeldioxyd}}{SO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{schweflige Säure.}}{H_2SO_3}$$

Die Auflösung der schwefligen Säure besitzt saure Eigenschaften, riecht wie das Gas und verbindet sich mit basischen Oxyden zu schwefligsauren Salzen, Sulfiten. Man benutzt die schweflige Säure zum Bleichen von Strohgeflechten, Gespinsten u. dgl., da sie sich mit vielen Farbestoffen verbindet.

An der Luft verliert die wässerige Lösung der schwefligen Säure allmählich ihren Geruch, indem sie Sauerstoff aufnimmt und sich in Schwefelsäure (H_2SO_4) verwandelt.

$$\underset{\text{schweflige Säure}}{H_2SO_3} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} = \underset{\text{Schwefelsäure.}}{H_2SO_4}.$$

Ausser diesen beiden Säuren giebt es noch fünf andere Säuren des Schwefels, in denen zwei bis fünf Atome Schwefel enthalten sind:

Unterschweflige Säure (dithionige Säure) .	$H_2S_2O_3$
Unterschwefelsäure (Dithionsäure)	$H_2S_2O_6$
Trithionsäure	$H_2S_3O_6$
Tetrathionsäure	$H_2S_4O_6$
Pentathionsäure	$H_2S_5O_6$

Die wichtigste dieser letzteren Säuren ist die unterschweflige Säure, welche nur in Salzverbindungen (Hyposulfiten oder Thiosulfaten), nicht aber isoliert bekannt ist. Zerlegt man nämlich die unterschwefligsauren Salze durch eine stärkere

Säure, so zerfällt die unterschweflige Säure im Momente des Freiwerdens in schweflige Säure und abscheidenden Schwefel.

$$\underset{\text{Unterschweflige Säure}}{H_2S_2O_3} \text{ zerfällt in: } \underset{\text{Schweflige Säure}}{H_2SO_3} + \underset{\text{Schwefel.}}{S.}$$

§ 110. Wie gewinnt man die Schwefelsäure? In früherer Zeit gewann man die Schwefelsäure aus dem Eisenvitriol (schwefelsaurem Eisenoxydul). Dieses Salz liess man verwittern, um das Krystallwasser zu entfernen, röstete es, um das Eisenoxydulsalz durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft in Oxydsalz überzuführen (da dieses sich leichter zersetzt als jenes) und glühte es in thönernen Retorten. Schwefelsäure destilliert über und rotes Eisenoxyd bleibt in der Retorte zurück, als Totenkopf (Colcothar, caput mortuum) ein gebräuchliches Farbmittel.

Diese aus dem Vitriol dargestellte Schwefelsäure, das sog. Vitriolöl (Oleum Vitrioli), auch Nordhäuser Schwefelsäure genannt (wegen der ersten Fabrikation in Nordhausen), ist Acidum sulfuricum fumans, eine bräunliche, ölig fliessende Flüssigkeit, mit dem spez. Gew. 1,90. Sie enthält wasserfreie Schwefelsäure (Schwefeltrioxyd, SO_3) aufgelöst, welche bei gelindem Erhitzen abdestilliert werden kann und eine weisse, schneeähnliche, mit Wasser stark zischende Masse darstellt.

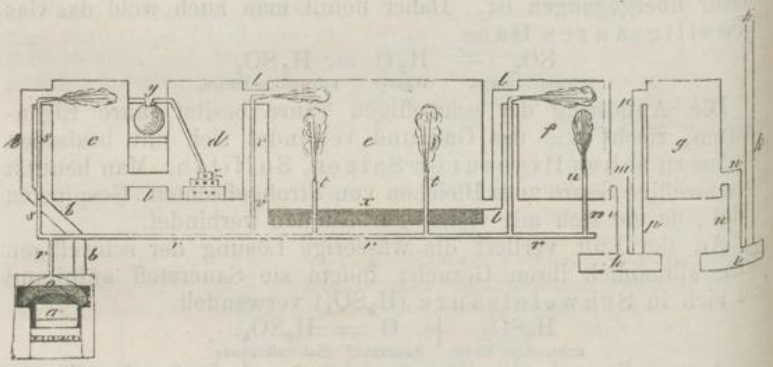


Fig. 46.

Acidum sulfuricum crudum. Gegen Ende des vorigen Jahrhunderts führte man, zuerst in England, die Darstellung der Schwefelsäure aus Schwefel ein. Die Bildung derselben gründet sich auf die Oxydation der schwefligen Säure durch Untersalpetersäure (NO_2), welche zu Stickoxyd (NO) reduziert wird, nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{schweflige Säure}}{H_2SO_3} + \underset{\text{Untersalpetersäure}}{NO_2} = \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} + \underset{\text{Stickoxyd.}}{NO.}$$

Bedingung dazu ist Gegenwart von Wasser. Fig. 46 giebt den Durchschnitt einer Schwefelsäurefabrik. Man verbrennt

im Ofen a den Schwefel, leitet das SO_2 durch das Rohr b in die Bleikammer c und d, worin es sich mit Wasserdampf mischt und zu schwefliger Säure wird. In d fliesst aus y Salpetersäure in staffelförmig gestellte Gefässe z herab und wird sofort zu Untersalpetersäure reduziert. Das Gasgemenge aus schwefliger und Untersalpetersäure tritt nun in die Bleikammern e, f, g, wohin aus dem Kessel o durch die Röhren r, t, u Wasserdampf einströmt. Hier geht die Oxydation der schwefligen Säure durch die Untersalpetersäure von statten. Durch Zufuhr atmosphärischer Luft wird das entstandene Stickoxydgas sofort wieder zu Untersalpetersäure ($NO + O = NO_2$), sodass neue Mengen schwefliger Säure in Schwefelsäure übergeführt werden können. Bei fortgesetzter Zuleitung frischer Luft, Wasserdampf und schwefliger Säure unterhält eine beschränkte Menge Untersalpetersäure den ganzen Prozess ununterbrochen, den aus der Luft aufgenommenen Sauerstoff auf die schweflige Säure übertragend.

$$\text{I.}\quad \underset{\text{Stickstoffoxyd}}{NO} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} = \underset{\text{Untersalpetersäure.}}{NO_2}$$

$$\text{II.}\quad \underset{\text{schweflige Säure}}{H_2SO_3} + \underset{\text{Untersalpetersäure}}{NO_2} = \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} + \underset{\text{Stickoxyd.}}{NO}$$

Die in den Kammern sich ansammelnde Schwefelsäure wird in Bleipfannen, später in Platingefässen eingedampft, bis Schwefelsäuredämpfe zu entweichen beginnen.

Diese englische Schwefelsäure ist ein farbloses, ölig fliessendes, schweres Liquidum vom spez. Gew. 1,83, welches stets etwas schwefelsaures Bleioxyd, häufig auch Salpetersäure und, im Falle arsenhaltiger Schwefel benutzt wurde, arsenige Säure (Arsenik) enthält. Bei Verdünnen mit Wasser oder Weingeist wird das Bleisalz als weisses Pulver abgeschieden, weil dieses in der verdünnten Säure nicht löslich ist.

Acidum sulfuricum (purum). Durch Rektifikation aus Glasretorten reinigt man die englische Schwefelsäure, wobei das Bleisalz zurückbleibt und die Salpetersäure, zu Anfang übergehend, durch Wechseln der Vorlage entfernt wird. Die so gewonnene reine Schwefelsäure hat das spez. Gew. 1,840, während die rohe Säure etwas wasserhaltig und leichter ist. Bei 0° erstarrt sie.

Prüfung der Schwefelsäure: Sie darf sich mit Weingeist nicht trüben (weisser Bodensatz: *Bleisulfat*), in wässeriger Verdünnung Kaliumpermanganat nicht entfärben (*schweflige Säure*), weder sich verändern durch Schwefelwasserstoff (schwärzliche Trübung: *Bleisulfat*), noch durch Silbernitrat (weiss: *Chlorwasserstoff*), noch, nach Übersättigung mit Ammoniak, durch Schwefelammonium (schwarz: *Eisen*); sie darf beim Überschichten mit Eisenvitriollösung keine braune Mittelzone bilden (*Salpetersäure*), schliesslich muss sie mit Zink ein Wasserstoffgas entwickeln, welches konz. Silberlösung nicht gelb oder schwarz färben darf (*Arsen*).

Acidum sulfuricum dilutum. Mit der fünffachen Menge

Wasser vermischt, bildet die Schwefelsäure die officinelle verdünnte Schwefelsäure.

Mit Wasser mischt sich die Schwefelsäure, unter starker Erhitzung zu einem zweiten Hydrate ($H_2SO_4 + 2H_2O$) sich verdichtend. Da es gefährlich ist, Wasser einer grösseren Säuremenge zuzumischen, so merke man sich die Regel:

Bei der Verdünnung der Schwefelsäure ist stets die Säure in kleinen Portionen dem Wasser, aber niemals umgekehrt das Wasser der Säure zuzusetzen!

§ 111. Eigenschaften der Schwefelsäure. Die Schwefelsäure ist eine stark ätzende, geruch- und farblose, organische Materien (z. B. Zucker, Kork) unter Schwärzung (Verkohlung) zerstörende Flüssigkeit, die man in Flaschen mit Glasstopfen aufbewahrt. Sie siedet bei 326° in weissen Dämpfen. An der Luft verdunstet sie nicht, sondern zieht begierig den Wasserdampf derselben an, ihr Volumen dabei stark vermehrend und sich verdünnend; überhaupt ist die Säure ausgezeichnet durch ihre hygroskopischen Eigenschaften, dient daher häufig zum Austrocknen von Gasen oder anderer feuchter Körper; jene leitet man über mit Schwefelsäure befeuchtete Bimsteinstücke, diese stellt man unter einer Glasglocke einige Zeit neben ein Glas mit Schwefelsäure auf.

Erhitzt man die Schwefelsäure mit Metallen oder Kohle, so giebt sie an dieselben Sauerstoff ab und reduziert sich zu Schwefeldioxydgas. Es beruht darauf eine bequeme Darstellung desselben, indem man englische Schwefelsäure in einer Retorte mit Holzkohlenstückchen erhitzt und die entweichenden Gase — Schwefeldioxyd und Kohlendioxyd (Kohlensäuregas) — in Wasser leitet; ersteres wird davon verschluckt, letzteres entweicht:

$$\underset{\text{Schwefelsäure}}{2H_2SO_4} + \underset{\text{Kohle}}{C} = \underset{\text{Schwefeldioxyd}}{2SO_2} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{CO_2} + \underset{\text{Wasser.}}{2H_2O}$$

Die Schwefesäure ist die stärkste Säure in gewöhnlicher Temperatur; sie treibt aus den Salzen der übrigen Säuren letztere aus, schwefelsaure Salze — Sulfate — bildend. So zerlegt sie salpetersaures Kali in schwefelsaures Kali und freie Salpetersäure, Chlornatrium in schwefelsaures Natron und Chlorwasserstoffsäure, kohlensauren Kalk in schwefelsauren Kalk und freie Kohlensäure. Die schwefelsauren Salze sind meistens löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist; durch Schwerlöslichkeit in Wasser zeichnen sich die Sulfate von Baryum, Strontium, Calcium und Blei aus. Der schwefelsaure Kalk findet sich als Gips vielfach in der Natur vor.

Erkennung der Schwefelsäure. Auf der völligen Unlöslichkeit des schwefelsauren Baryts beruht die Erkennung der Schwefelsäure. Man benutzt daher die Barytsalze, namentlich den salpetersauren Baryt, um sowohl die freie Säure, als ihre Salze nachzuweisen; sie rufen einen weissen Niederschlag (schwefelsauren Baryt) hervor, der sich weder in Wasser, noch in Säuren auflöst.

Praktische Übungen.

Acidum sulfuricum dilutum. In 5 Teile Wasser tröpfle man, unter Abkühlung des Mischgefässes und Umrühren mit einem Glasstabe, 1 Teil konzentr. Schwefelsäure. Die Mischung erhitzt sich sehr merklich. Grössere Mengen mische man, indem man die Säure langsam durch einen Trichter eintropfen lässt, der durch einen passenden Glasstab nahezu verstopft wurde.

Fragen und stöchiometrische Aufgaben.

1. *a*) Wieviel schwefligsaures Gas liefert 1 *kg* Schwefel beim Verbrennen? *b*) Wieviel *l* beträgt dasselbe, wenn 1 *l* des Gases 2,75 *g* wiegt? — Antw. *a*) $S : SO_2 = 32 : 64$; also $x = 2$ *kg*. *b*) $2{,}75 : 2000\,g = 1 : x$; $x = 727\,l$.

2. Wieviel Schwefelsäure liefert 1 *kg* Schwefel? — Antw. $S : H_2SO_4 = 32 : 98$; also $x = 3$ *kg* 62 *g*.

3. Woran erkennt man die verdünnte Schwefelsäure? — Antw. Daran, dass salpetersaurer Baryt einen weissen Niederschlag in ihr hervorruft.

γ) Stickstoffgruppe: Stickstoff, Phosphor.

10. Der Stickstoff und die Salpetersäure.

§ 112. Der Stickstoff. Der Stickstoff (Nitrogenium*)) ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas, welches weder für sich brennbar, noch imstande ist, die Verbrennung anderer Körper, sowie die Atmung zu unterhalten (daher sein Name.) Er macht 77% der atmosphärischen Luft aus, als deren Bestandteil er zuerst von Priestley und Scheele 1774 erkannt wurde (»verdorbene Luft«). Er zählte bisher zu den permanenten Gasen, jedoch gelang es in neuester Zeit, unter Anwendung hohen Druckes (200 Atmosphären), gleichzeitig bei starker Kälte (—300°), den Stickstoff tropfbarflüssig zu machen.

Um den Stickstoff darzustellen, entzieht man einem abgeschlossenen Quantum atmosphärischer Luft durch Phosphor, rotglühendes Kupfer u. a. den Sauerstoff. Reines Stickgas gewinnt man durch Erhitzen des salpetrigsauren Ammoniaks (Ammoniumnitrits, NH_4NO_2), welches dabei in Wasser und Stickstoff zerfällt,

$$\underset{\text{Ammoniumnitrit}}{NH_4NO_2} \text{ zerfällt in: } \underset{\text{Wasser}}{2H_2O} + \underset{\text{Stickstoff.}}{2N}$$

In chemischer Beziehung zeichnet sich der Stickstoff durch grosse Passivität aus; er verbindet sich direkt mit keinem anderen Elemente, ist auch in keiner Temperatur brennbar. Bemerkenswert ist die Erzeugung geringer Mengen Ammoniumnitrits (salpetrigsauren Ammoniaks) in der atmosphärischen Luft nach starken Blitzschlägen.**) Gebunden findet sich der Stickstoff in den zum Leben sehr wichtigen organischen Körpern; beim Faulen und Ver-

---

*) Nitrogenium von nitrum (νίτρον), Salpeter.
**) NH_4NO_2 entsteht dabei aus $2N$ und $2H_2O$.

wesen dieser Stoffe entsteht die Wasserstoffverbindung des Stickstoffs, das Ammoniak (NH_3), welches in seinem Verhalten dergestalt den Alkalien sich anschliesst, dass man es „flüchtiges Alkali“ genannt hat.

In seinen chemischen Verbindungen zeigt sich der Stickstoff vorzugsweise als drei- und fünfwertiges Element. Im Ammoniak tritt er dreiwertig, in den Ammoniumverbindungen fünfwertig auf. Mit dem Sauerstoff bildet er indirekt 5 Oxyde und 2 Säuren, nämlich:

Stick(stoff)oxydul	N_2O	Untersalpetrige Säure	HNO
Stick(stoff)oxyd	NO		
Stickstofftrioxyd	N_2O_3	Salpetrige Säure	HNO_2
Stickstofftetroxyd	NO_2		
Stickstoffpentoxyd	N_2O_5	Salpetersäure	HNO_3

§ 113. Die Salpetersäure. Die Salpetersäure (HNO_3*)) kommt in der Natur nicht frei, aber vielfach in Salzverbindungen vor — Nitrate. In der Nähe der Düngergruben bildet sich durch langsame Oxydation des von denselben ausdünstenden Ammoniakgases (NH_3) an kalkhaltigen Mauern salpetersaurer Kalk (Calciumnitrat) als sog. Mauersalpeter. In analoger Weise findet sich das salpetersaure Kali, gewöhnlich Salpeter (Nitrum) genannt, in Ostindien, und das salpetersaure Natron, der Chilisalpeter, in den westlichen Küstenländern Südamerikas.

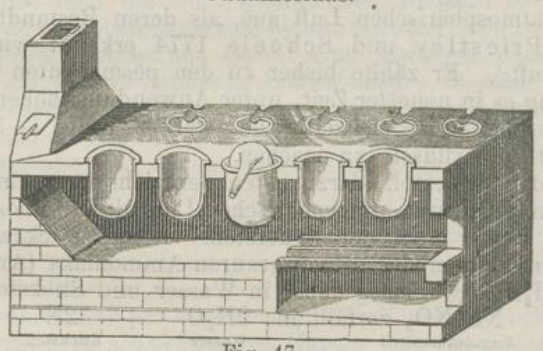


Fig. 47.

Acidum nitricum crudum. Man stellt die Salpetersäure aus dem Salpeter durch Destillation mit Schwefelsäure dar. Man führt diese Destillation im grossen in Glasretorten aus, die — wie Fig. 47 zeigt — in einem sog. Galeerenofen im Sandbade, oder in gusseisernen Cylindern mit Thonröhren stehen, welche die Dämpfe der Säure zur Verdichtung in Glasballons oder Steinzeuggefässe leiten. Gewöhnlich wendet man, um eine zu grosse

*) Die ältere Formel der Salpetersäure war: (HO,NO_5); $O = 8$.

Erhitzung zu vermeiden, so viel Schwefelsäure an, dass saures schwefelsaures Kali (Kaliumbisulfat) im Rückstande bleibt. Nämlich:

$$\underset{\text{Kaliumnitrat}}{KNO_3} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Kaliumbisulfat}}{KHSO_4} + \underset{\text{Salpetersäure.}}{HNO_3}$$

Das Destillat ist die rohe Salpetersäure, auch Scheidewasser (Aqua fortis) genannt, weil sie Gold von Silber scheidet; eine starksaure und ätzende, rauchende, wegen des im Salpeter selten fehlenden Kochsalzgehalts meist mit Salzsäure verunreinigte, schwachgefärbte Flüssigkeit mit etwa 50 Proz. Salpetersäure.

Acidum nitricum (purum). Rektifiziert man die rohe Salpetersäure und verwirft die zuerst übergehende, salzsäurehaltige Partie, so gewinnt man die reine Salpetersäure, welche bis zum spez. Gew. 1,185 mit Wasser verdünnt wird und dann 30 Proz. Säure enthält. Alsdann bildet sie eine farblose, nicht rauchende, sehr saure Flüssigkeit, welche man in Gefässen mit Glasstopfen aufbewahrt.

Prüfung der reinen Salpetersäure: Salpetersaurer Baryt zeigt durch weisse Trübung einen Gehalt an *Schwefelsäure*, salpetersaures Silberoxyd in gleicher Weise *Chlorwasserstoff* (Salzsäure), Schwefelwasserstoffwasser durch dunkle Trübung *Kupfer* oder *Blei* an; Schwefelammonium trübt die mit Ammoniak übersättigte Säure schwärzlich, wenn sie *Eisen* enthält; Chloroform wird beim Schütteln mit einer *jod*haltigen Salpetersäure (von Jodnatrium im Chilisalpeter) violettrot gefärbt; ist *Jodsäure* zugegen, so tritt diese Färbung erst beim Erwärmen mit etwas Zinnfeile ein, wodurch die Jodsäure reduziert wird.

Unverdünnt stellt die Salpetersäure eine rauchende, stark ätzend saure Flüssigkeit dar, anderthalb mal so schwer wie Wasser und noch unter dessen Siedepunkt flüchtig (kocht bei 85°). Mit Wasser verdünnt steigt ihr Kochpunkt bis zu 120°. Sie ist sehr empfindlich gegen das Sonnenlicht, in welchem sie sich unter Sauerstoffentbindung teilweise reduziert und gelb färbt. Die Salpetersäure ist besonders ausgezeichnet durch ihre oxydierende Kraft, die sie gegen alle oxydierbaren Körper äussert; sie löst die meisten Metalle auf, z. B. das Kupfer unter Entbindung gelbroter Untersalpetersäure-Dämpfe zu einer blaugrünen Flüssigkeit; sie ätzt und färbt die tierischen Gewebe gelb, entfärbt den Indigo u. s. w.

Erkennung der Salpetersäure. Man benutzt den Eisenvitriol (schwefelsaures Eisenoxydul) als Reagens auf Salpetersäure und deren Salze; indem es sich zu Eisenoxydsalz oxydiert, reduziert es die Salpetersäure zu Stickoxyd, welches Gas in der Eisenvitriollösung mit dunkelbrauner Farbe gelöst bleibt.

Diese Reaktion gelingt nur bei grösster Konzentration, weshalb man die zu prüfende Flüssigkeit mit $^1/_2$ Vol. konzentr. Schwefelsäure versetzt und dann die konzentr. Eisenvitriollösung vorsichtig überschichtet; an der Berührungsstelle beider Flüssigkeiten tritt dann eine dunkelbraune Mittelzone auf. (Auch kann man einen Eisenvitriolkrystall beigeben).

§ 114. Die Untersalpetersäure. Bei ihren Oxydationen wird die Salpetersäure zu den niederen Stickstoffoxyden reduziert und zwar meistens zu Stickoxydgas (NO), einem farblosen, erstickend riechenden Gas, welches an der Luft sofort Sauerstoff aufnimmt und sich zunächst in Stickstofftrioxyd (N_2O_3), bei genügendem Luftzutritt in Stickstofftetroxyd (NO_2), zwei gelbrote, erstickend riechende Gase, verwandelt. Das Stickstofftrioxyd wird salpetrigsaures Gas genannt, weil es mit basischen Oxyden salpetrigsaure Salze (Nitrite) erzeugt. Das Stickstofftetroxyd führt gewöhnlich den Namen Untersalpetersäure, aber fälschlich, da sie keine Salze zu bilden vermag.

Die Salpetersäure wird, wenn sie oxydiert, zu farblosem Stickoxydgas reduziert, welches an der Luft unter Sauerstoff-Aufnahme in rotgelbe Untersalpetersäure übergeht.

Bei der Reduktion zu Stickoxyd (NO) geben 2 Moleküle Salpetersäure 3 Atome Sauerstoff ab, liefern 1 Molekül Wasser und entwickeln 2 Moleküle Stickoxydgas; nämlich:

$$\underset{\text{Salpetersäure}}{2HNO_3} \text{ zerfallen in: } \underset{\text{Stickoxydgas}}{2NO} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{3O}.$$

Acidum nitricum fumans. Die Dämpfe der Untersalpetersäure (NO_2) lösen sich leicht in Salpetersäure auf, werden durch Wasser aber zersetzt (in Stickoxydgas und Salpetersäure). Eine Untersalpetersäure enthaltende Salpetersäure ist die sog. rauchende Salpetersäure, eine dunkelbraunrote Flüssigkeit, welche erstickende, rotgelbe Dämpfe ausstösst. Durch Verdünnung mit Wasser wird sie erst grün, dann farblos, infolge der Zersetzung der Untersalpetersäure. — Man gewinnt die rauchende Salpetersäure, indem man Untersalpetersäure-Dämpfe durch Erwärmen von Salpetersäure mit Stärkemehl entwickelt und in starke Salpetersäure einleitet.

Früher gewann man die „rauchende Salpetersäure“ durch Destillation aus dem Salpeter, indem man demselben nur soviel Schwefelsäure zugab, dass neutrales schwefelsaures Kali zurückblieb. Dabei muss, um sämtliche Salpetersäure auszutreiben, eine so hohe Erhitzung angewendet werden, dass die letzten Partieen der überdestillierenden Säure in Untersalpetersäure und freien Sauerstoff zerfallen; erstere löst sich in der zuvor übergegangenen Säure auf, letzterer entweicht.

Das Stickoxydulgas (N_2O) ist farblos, ohne Geruch, atembar, aber berauschend, (daher Lustgas genannt) und wird an der Luft nicht höher oxydiert. Rein gewinnt man es durch vorsichtiges Erhitzen von salpetersaurem Ammoniak, welches dabei geradezu in Wasser und Stickoxydul zerfällt.*)

Versuche.

1. Reduktion der Salpetersäure zu Stickoxyd. (Fig. 48) Man übergiesse in einem Glasgefässe, dessen Öffnung mit einem durchbohrten

*) NH_4NO_3 zerfällt in $2H_2O$ und N_2O.

Kork- oder Kautschukstopfen verschlossen wird, Kupferdrehspäne mit Salpetersäure. Durch den Stopfen ist eine rechtwinklig gebogene Glasröhre luftdicht geführt, deren Ende man in einer Wanne unter Wasser münden lässt. Aus der Säure steigt lebhaft Stickoxydgas empor, dessen Blasen man nach Art eines früheren Versuches (siehe Entwicklung von Sauerstoffgas) in einer mit Wasser gefüllten Flasche auffange.

Fig. 48.

Das farblose Stickoxydgas wird sofort gelbrot, wenn man mittelst einer Glasröhre Luft in das Glas bläst; schüttelt man dann das Gas mit Wasser, so zerlegt sich die gebildete salpetrige Säure in Salpetersäure und farbloses Stickoxydgas.

Stöchiometrische Aufgaben.

1. Wieviel Salpetersäure liefert 1 *kg* salpetersaures Kali bei seiner Zersetzung durch Schwefelsäure? — Antw. $KNO_3 : HNO_3 = (39 + 14 + 48) : (1 + 14 + 48)$; daraus $101 : 63 = 1000\ g : x$; $x = 623{,}7\ g$.

2. Wieviel offizielle 30prozentige Salpetersäure giebt diese Menge? — Antw. $30 : 100 = 623{,}7 : x$; $x = 2079\ g$.

3. Mit wieviel Wasser ist eine 50prozentige Salpetersäure zu verdünnen, um zu einer 30prozentigen zu werden? — Antw. Da sich die Mengen der beiden Säuren umgekehrt wie ihr Prozentgehalt verhalten, sind je 30 Teile der 50 prozentigen Säure mit 20 Teilen Wasser auf 50 Teile zu verdünnen.

---

11. Der Phosphor und die Phosphorsäure.

§ 115. Eigenschaften des Phosphors. Der Phosphor, Phosphorus*), ist ein festes Nichtmetall, welches man in mehreren allotropischen Zuständen kennt.

1. Der gewöhnliche Phosphor, offizinell als **Phosphorus**, erscheint im Handel in farblosen, anfangs durchscheinenden, später oberflächlich undurchsichtigen Stangen, die sich mit dem Messer schneiden lassen. (Dieses Schneiden geschehe jedoch stets unter Wasser!) Er schmilzt in lauwarmem Wasser (bei 44° C), entzündet sich beim Erhitzen an der Luft, sowie durch Reibung und wird deshalb zu Streichzündhölzchen verwendet. (Man überzieht die Köpfchen der geschwefelten Hölzchen mit einem flüssigen Brei aus Phosphor mit Mennige oder Braunstein.) Will man den Phosphor pulvern, so schmilzt man ihn in einer mit heissem Wasser völlig angefüllten Flasche und schüttelt dieselbe anhaltend bis zum Erkalten. Feinzerteilter Phosphor leuchtet im Dunkeln mit bläulichem Scheine. Beim Liegen an der Luft stösst er weisse, nach Knoblauch riechende**) Nebel (phosphorige

*) φώσφορος, Lichtträger.

**) Der Geruch des Phosphors ist weder ihm, noch der entstehenden phosphorigen Säure eigentümlich, sondern dem sich nebenbei bildenden

Säure) aus und zerfliesst endlich zu einer sauren Flüssigkeit (Phosphorsäure). Man bewahrt daher den Phosphor stets unter Wasser auf, worin er sich wenig verändert. Er löst sich nicht in Weingeist, nur unbedeutend in Äther, zu 1% in fetten Ölen, sehr leicht und reichlich in Schwefelkohlenstoff. Er ist ein starkes Gift und wird im Keller gesondert in einem verschlossenen Wandschränkchen aufbewahrt: er befindet sich in einem Glase mit Wasser, welches wieder in einem Blechgefässe steht.

Man benutzt den Phosphor zu Phosphoröl und Phosphorpasta. Hierbei ist jede Berührung desselben mit blossen Händen zu vermeiden! Zu Oleum phosphoratum wird 1 Teil Phosphor durch Betupfen mit Fliesspapier wohl abgetrocknet, dann in einem Glase mit 8 Teilen Mandelöl übergossen, durch Eintauchen in heisses Wasser geschmolzen und bis zum Erkalten wiederholt geschüttelt. Vom ungelösten Phosphor wird schliesslich das Öl abgegossen. — Die Phosphorpasta, ein bekanntes Rattengift, wird bereitet, indem man 1 Teil Phosphor unter 50 Teilen heissem Wasser schmilzt und 40 Teile Weizenmehl mischt.

2. Der amorphe Phosphor ist ein rotes, schwer entzündliches, geruchloses, an der Luft unveränderliches Pulver, ohne giftige Eigenschaften. Man gewinnt ihn durch längeres Erhitzen des gewöhnlichen Phosphors in einer mit Kohlensäuregas gefüllten Retorte. Dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt, geht der gewöhnliche Phosphor, wenn er in violetten Gläsern aufbewahrt wird, in amorphen über. Durch Destillation verwandelt sich der amorphe Phosphor wieder in den gewöhnlichen.

§ 116. Wie gewinnt man den Phosphor? Der Phosphor findet sich nicht frei in der Natur, jedoch weitverbreitet als phosphorsaurer Kalk, welcher $^2/_3$ der Knochen ausmacht und bei deren Einäscherung — als Knochenasche — zurückbleibt. Auch im Urin*) sind phosphorsaure Salze enthalten, die beim Faulen desselben sich (als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia) ausscheiden.

Man gewinnt den Phosphor aus der Knochenasche (phosphorsaurer Kalk) durch Reduktion mittelst Kohle, nachdem man die Phosphorsäure durch Schwefelsäure vom Kalke getrennt hat. Zunächst wird die Knochenasche mit Schwefelsäure gemischt, die Phosphorsäurelösung von dem sich abscheidenden schwefelsauren Kalke abgegossen, für sich eingekocht und dann, mit Kohle ge-

---

Ozon. Letzteres nimmt man auch wahr, wenn ein Blitz oder anhaltend elektrische Funken durch die Luft fahren, wenn die Elektrisiermaschine gedreht wird u. s. f. Das Ozon ist verdichteter Sauerstoff. Nach Gewittern ist die Luft ozonreicher, ebenso die Waldluft und die über weite Schneefelder hinstreichende Luft. Dem Ozon kommen erhöhte oxydierende Kräfte zu, es bläut Jodkaliumstärkepapier und färbt mit Guajaktinktur befeuchtetes Papier blaugrün.

*) Im Urin entdeckte der Alchymist Brand in Hamburg 1670 den Phosphor zufällig, als er den Stein der Weisen suchte.

mischt, in thönernen Retorten der Glühhitze ausgesetzt. Die Kohle entzieht der Phosphorsäure den Sauerstoff und entweicht als Kohlenoxydgas; der reduzierte Phosphor destilliert über, da er bei 290° siedet, und verdichtet sich in der Vorlage, die man mit Wasser gefüllt hält. Noch flüssig giesst man ihn unter Wasser in Stangenformen.

$$\underset{\text{Phosphorsäure}}{2H_3PO_4} + \underset{\text{Kohle}}{5C} = \underset{\text{Phosphor}}{2P} + \underset{\text{Wasser}}{3H_2O} + \underset{\text{Kohlenoxyd.}}{5CO}$$

§ 117. Verbindungen des Phosphors. Der Phosphor ist, analog dem Stickstoff, ein dreiwertiges Element, welches aber auch fünfwertig auftreten kann. Mit Wasserstoff bildet er das, dem Ammoniakgase analog zusammengesetzte Phosphorwasserstoffgas (PH_3), ausserdem aber noch einen flüssigen und festen Phosphorwasserstoff.

Kocht man Phosphor mit Ätzalkalien (Kalilauge, Natronlauge, Kalkmilch), so löst er sich teilweise zu unterphosphorigsaurem Salze auf*), teilweise entweicht er als Phosphorwasserstoffgas, welches an der Luft sich von selbst entzündet und zu weissen Nebeln (Phosphorsäure) verbrennt. Diese Selbstentzündung rührt von einer kleinen Beimischung flüssigen Phosphorwasserstoffs her und kann dem Gase entzogen werden, wenn man es durch Terpentinöl leitet. Das Phosphorwasserstoffgas riecht nach faulen Fischen und wirkt, selbst zu $^1/_2$ Proz. der Luft beigemischt, giftig.

Verbrennt der Phosphor bei ungenügendem Sauerstoffzutritt, so bildet er weisses, festes Phosphortrioxyd (P_2O_3), (auch „wasserfreie" phosphorige Säure genannt), welches mit Wasser krystallisierbare phosphorige Säure (H_3PO_3) erzeugt.

Verbrennt der Phosphor bei genügendem Sauerstoffzutritt, z. B. an offener Luft, so bildet er weisses, festes Phosphorpentoxyd (P_2O_5), „wasserfreie Phosphorsäure" genannt, da es mit Wasser Phosphorsäure (H_3PO_4) erzeugt:

$$\underset{\text{Phosphorpentoxyd}}{P_2O_5} + \underset{\text{Wasser}}{3H_2O} = \underset{\text{Phosphorsäure.}}{2H_3PO_4}$$

Demnach kennen wir drei Säuren des Phosphors:

unterphosphorige Säure	H_3PO_2
phosphorige Säure	H_3PO_3
Phosphorsäure	H_3PO_4.

§ 118. Die Modifikationen der Phosphorsäure. Man kennt die Phosphorsäure in drei Formen, die sich durch verschiedenen Wasserstoffgehalt und Basicität unterscheiden, nämlich:

a) Die dreibasische (gewöhnliche) Phosphorsäure (H_3PO_4), eine starksaure, aber nicht ätzende, sirupartige, krystallisierbare Flüssigkeit.

---

*) $\underset{\text{Phosphor}}{4P} + \underset{\text{Kalihydrat}}{3KHO} + \underset{\text{Wasser}}{3H_2O} = \underset{\text{unterphosphorigsaures Kali}}{3KH_2PO_2} + \underset{\text{Phosphorwasserstoffgas.}}{PH_3}$

b) Die zweibasische oder Pyrophosphorsäure*) ($H_3PO_4 + HPO_3 = H_4P_2O_7$), eine zerfliessliche, farblose Krystallmasse, worin die gewöhnliche Säure übergeht, wenn sie bis 200° erhitzt wird.

c) Die einbasische oder Metaphosphorsäure**) (HPO_3), eine zerfliessliche, eisartige Masse — daher auch Eisphosphorsäure genannt —, durch schwaches Glühen der Phosphorsäure gewonnen; sie fällt Eiweisslösung.

Die wässerigen Lösungen der Pyro- und Metaphosphorsäure gehen allmählich, beim Kochen schnell, in gewöhnliche Phosphorsäure über. Diese drei Phosphorsäuren unterscheiden sich durch ihre Silbersalze: phosphorsaures Silberoxyd (Ag_3PO_4) ist ein gelber Niederschlag, welchen phosphorsaures Natron mit salpetersaurem Silberoxyd hervorbringt; pyro- und metaphosphorsaures Silberoxyd sind dagegen weisse Niederschläge.

§ 119. **Acidum phosphoricum.** Die offizinelle Phosphorsäure ist eine farblose, geruchlose, saure, aber nicht ätzende Flüssigkeit, mit dem spez. Gew. = 1,120 und einem Gehalte an 20 Proz. (H_3PO_4). Man gewinnt sie durch Auflösen des Phosphors in Salpetersäure, wobei Stickoxydgas entweicht.

$$\underset{\text{Phosphor}}{3P} + \underset{\text{Salpetersäure}}{5HNO_3} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O} = \underset{\text{Phosphorsäure}}{3H_3PO_4} + \underset{\text{Stickoxyd}}{5NO}$$

Da nun der Phosphor sehr häufig Arsen beigemischt enthält, welches hierbei zur Arsensäure oxydiert wird, so muss man die Phosphorsäure, nachdem man die überschüssige Salpetersäure durch Eindampfen verjagt hat, mit Schwefelwasserstoff sättigen und einige Zeit in die Wärme stellen, wodurch die Arsensäure sich als Schwefelarsen niederschlägt. Nachdem durch Erhitzen der Schwefelwasserstoff verjagt ist, filtriert man und verdünnt mit Wasser zum spez. Gew. 1,120.

Prüfung der Phosphorsäure: Schwefelwasserstoffwasser, mit der Säure längere Zeit digeriert, zeigt durch schwarze Trübung *Schwermetalle*, durch gelbe Trübung *Arsensäure* an; trübt Baryumnitrat, so ist *Schwefelsäure* zugegen. Silbernitrat verrät *Salzsäure* durch eine weisse Trübung, *phosphorige Säure* durch eine schwärzliche Trübung beim Erhitzen. *Salpetersäure* erkennt man an einer dunklen Mittelzone, die beim Überschichten der mit konzentr. Schwefelsäure versetzten Phosphorsäure mit Eisenvitriollösung entsteht. Übersättigt man die Säure mit Ammoniak und fügt oxalsaures Ammoniak hinzu, so verrät sich *Kalk* durch weisse Trübung. (Eine

---

*) Abgeleitet von πύρ (Feuer).

**) Abgeleitet von μετά, welches in der Zusammensetzung eine Veränderung anzeigt. — Die älteren Formeln der drei Phosphorsäuren lauteten, da das Atomgewicht des Sauerstoffs = 8 angenommen wurde:

einbasische Phosphorsäure HO,PO_5
zweibasische „ $(HO)_2PO_5$
dreibasische „ $(HO)_3PO_5$.

aus der Knochenasche durch verd. Schwefelsäure dargestellte Phosphorsäure ist stets kalkhaltig.) Auf *Arsen* prüft man durch Zink und Schwefelsäure nach der Weise, wie beim Arsen angegeben werden wird.

Erkennung der Phosphorsäure. Man erkennt die (gewöhnliche) Phosphorsäure daran, dass ihre Alkalisalze mit Silbernitrat gelbes Silberphosphat abscheiden, welches sowohl bei Zusatz von Salpetersäure, wie von Ammoniak sich wieder auflöst.

Versuche.

Versuche mit dem Phosphor. a) Man löse ein sehr kleines Phosphorstückchen in einigen *g* Schwefelkohlenstoff auf, tränke damit Fliesspapier und lasse dies an der Luft liegen. Nach dem Abdunsten des Schwefelkohlenstoffs entzündet sich der restierende, höchst feinverteilte Phosphor von selber. — b) Man bringe ein kleines Phosphorstückchen in ein Kölbchen mit Wasser, verschliesse dasselbe durch einen durchbohrten Stopfen, der mit einer doppelt gebogenen Glasröhre verbunden ist, deren längeren Schenkel man durch ein gläsernes Kühlrohr (etwa eine umgestürzte Medizinflasche mit abgesprengtem Boden) hindurchgehen und in ein daruntergestelltes Glasgefäss als Vorlage hineinreichen lasse. Bringt man nun das im Kolben befindliche Wasser zum lebhaften Sieden, während man das Kühlrohr mit kaltem Wasser füllt, so destilliert der Phosphor mit den Wasserdämpfen über und verdichtet sich in der Vorlage zu feinen Kügelchen. Dort, wo die Glasröhre in das Kühlwasser eintritt, bildet sich ein im Finstern leuchtender Ring. (Mitscherlichs Phosphorermittlung.) — c) Ein linsengrosses, mit Fliesspapier wohl abgetrocknetes Stückchen Phosphor werde, in einer kleinen Schale liegend, durch Berührung mit einem heissen Drahte entzündet, darauf ein weiter Glastrichter darüber gehalten: der aufsteigende Rauch beschlägt die Innenfläche des Trichters als weisser Anflug (P_2O_5), der sehr bald Feuchtigkeit anzieht und sich durch etwas Wasser als saure Flüssigkeit (Phosphorsäure) entfernen lässt.

Praktische Übungen.

Acidum phosphoricum. In einem langhalsigen Kolben, den man in heisses Wasser oder in heissen Sand gestellt, erwärme man 12 Teile reine Salpetersäure mit 1 Teil Phosphor, ohne jedoch die Säure sieden zu lassen. Der Phosphor schmilzt und löst sich allmählich zu Phosphorsäure auf, unter Entbindung von gelbroter salpetriger Säure, für deren Abzug man Sorge trage. Ist der Phosphor nahezu aufgelöst, so lasse man erkalten, giesse die Flüssigkeit vom Phosphorrückstand in eine Porzellanschale ab und dampfe sie an einem luftigen Orte über der Lampe ein, bis keine sauren Dämpfe mehr entweichen, von Zeit zu Zeit etwas Salpetersäure in die Mitte der Flüssigkeit tröpfelnd, so lange dadurch rote Blasen entstehen. Die rückständige Säure verdünne man durch Schwefelwasserstoffwasser, stelle sie längere Zeit an einen warmen Ort (zur Abscheidung vorhandenen Schwefelarsens) und filtriere sie schliesslich, worauf man durch abermaliges Erhitzen den Schwefelwasserstoff entferne und die geruchlose Flüssigkeit mit dest. Wasser zum spez. Gew. 1,12 verdünne.

Stöchiometrische Aufgaben.

1. Wieviel 20 prozentige Phosphorsäure gewinnt man aus 1 Pfd. Phosphor? — Antw. $P : H_3PO_4 = 31 : (3 + 31 + 64) = 500\,g : x$; $x = 1580$; $\frac{20}{100} \times 1580 = 7900\,g$.

δ) Die Gruppe der Salzbildner: Chlor, Brom, Jod, Fluor.

12. Das Chlor.

§ 120. Wie gewinnt man das Chlor? Das Chlor findet sich nirgends frei in der Natur, aber sehr verbreitet an Natrium gebunden als Chlornatrium (Kochsalz, Steinsalz, Seesalz.) Aus dem letzteren gewinnt man durch Erhitzen mit Schwefelsäure die Chlorwasserstoffsäure, sog. Salzsäure, aus der man das Chlor gewöhnlich durch Behandlung mit Braunstein (Mangansuperoxyd) darstellt. Wirkt nämlich Salzsäure (HCl) auf Mangansuperoxyd (MnO_2) ein, so entstehen Mangansuperchlorid ($MnCl_4$) und Wasser, ersteres zerfällt in gelinder Wärme in Manganchlorür ($MnCl_2$) und freies Chlor. Nämlich:

1. $MnO_2 + 4HCl = MnCl_4 + 2H_2O$
   Braunstein — Chlorwasserstoff — Mangansuperchlorid — Wasser.
2. $MnCl_4$ zerfällt in: $MnCl_2 + 2Cl$
   Mangansuperchlorid — Manganchlorür — Chlor.

Man nimmt die Operation in einem mit Braunsteinstückchen angefüllten Kolben vor, den man bis zur Hälfte mit Salzsäure füllt und im Sandbade gelinde erhitzt. Das entwickelte Chlorgas wird durch eine luftdicht angepasste Glasröhre abgeleitet.

Die älteste Chlorbereitung geschah aus Kochsalz, Braunstein und Schwefelsäure. Durch die letztere wird das Kochsalz zerlegt in Natriumsulfat und Salzsäure, der Braunstein in Mangansulfat und Sauerstoff, letzterer oxydiert dann die Salzsäure zu Wasser und freies Chlor.

$$2NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HCl$$
$$MnO_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + H_2O + O$$
$$2HCl + O = H_2O + Cl$$

§ 121. Eigenschaften des Chlors. Das Chlor*), Chlorum, ist ein nicht brennbares, grünlich-gelbes Gas, von erstickendem Geruch und höchst gefährlich einzuatmen, da nur wenige Blasen unverdünnten Gases hinreichen, einen Menschen zu töten. (Gegengift: weingeistige Ammoniaklösung!) Unter starkem Druck, sowie bei der Temperatur des gefrierenden Quecksilbers verdichtet es sich zu einer tiefgelben Flüssigkeit. Es ist $2^1/_2$ mal schwerer als die atmosphärische Luft (spez. Gew. = 2,46), sinkt darin also unter. Mit kaltem Wasser (unter $+4^0$) bildet es eine gelbe krystallinische Verbindung, Chlorhydrat ($Cl_2 + 10H_2O$); in Wasser von mittlerer Temperatur löst sich das Chlorgas auf zu Chlorwasser, welches Farbe, Geruch und Eigenschaften des Gases besitzt.

§ 122. Aqua chlorata. (Aqua oxymuriatica*)). Man bereitet das Chlorwasser allgemein durch Einleiten von Chlorgas

*) χλωρός, grünlich gelb.
**) Aqua oxymuriatica = oxydiertsalzsaures Wasser. Scheele, welcher 1774 das Chlor entdeckte, hielt dasselbe für oxydierte Salzsäure. Erst 1809 wurde durch H. Davy die elementare Natur desselben festgestellt.

in Wasser bis zur vollständigen Sättigung. Da ein Gehalt an Luft der Absorption des Chlorgases hinderlich ist, so muss das zu sättigende Wasser durch Auskochen luftfrei gemacht und verschlossen bis zur mittleren Temperatur (15° C) abgekühlt werden. Wegen der grossen Belästigung des entweichenden Chlorgases nehme man die Operation im Freien vor, aber nicht im direkten Sonnenlichte, da hierin das Chlor zur Wasserzersetzung disponiert wird (infolge deren Salzsäure und freies Sauerstoffgas entsteht). Deshalb dispensiert man auch Chlorwasser in geschwärzten Gläsern.

Das Chlorwasser ist eine grünlichgelbe, stark nach Chlor riechende Flüssigkeit, welche Lackmuspapier sofort bleicht und bei 15° C ihr doppeltes Volumen Chlorgas gelöst enthält. Um es gut zu erhalten, bewahrt man es in ganz angefüllten, mit Glasstöpseln aufs beste verschlossenen Flaschen (Kork wird vom Chlor sehr schnell zerstört), sowie vom Lichte entfernt auf. In halbgefüllten kleineren Gefässen wird es bald farb- und geruchlos, indem das Chlor Salzsäure bildet und Sauerstoffgas frei macht. Ein solches Wasser reagiert sauer. Beim Schütteln des Wassers mit Quecksilber wird das Chlor gebunden (zu unlöslichem Quecksilberchlorür), und ein Gehalt an Salzsäure lässt sich durch die Rötung des Lackmus nachweisen.

Prüfung des Chlorwassers auf seinen Chlorgehalt: Das Chlor macht aus Jodkalium eine äquivalente Menge Jod frei, Chlorkalium bildend; man fügt also eine bestimmte Quantität, z. B. 25 *g* Chlorwasser, zu einer Jodkaliumlösung, giebt Stärkelösung hinzu und bestimmt das frei gewordene, die Stärke bläuende Jod massanalytisch durch Zehntelnormal-Natriumthiosulfatlösung. (Vgl. die massanalytischen Operationen.) Die Pharm. Germ. fordert mindestens 0,4 Proz. Chlor.

§ 123. Verbindungen des Chlors. Das Chlor ist ein einwertiges Element, ausgezeichnet durch die Fähigkeit, direkt mit Metallen salzartige Verbindungen einzugehen und mit Wasserstoff eine Säure zu erzeugen. Man nennt es daher auch ein Halogen oder einen Salzbildner. Alle Metalle und metallischen Gerätschaften werden vom Chlor heftig angegriffen, worauf beim Arbeiten mit Chlor sehr zu achten ist! Die Chlorverbindungen der Metalle sind nach der Valenz der letzteren zusammengesetzt, entsprechen daher auch den Oxyden und Sulfiden, nur mit dem Unterschiede, dass 2 Atome Chlor für 1 Atom O resp. S in ihnen enthalten sind. Man nennt die chlorärmeren derselben Chlorüre, die chlorreicheren Chloride (wenn nämlich ein Metall zwei Chlorverbindungen besitzt).

Mit Wasserstoffgas vereinigt sich das Chlor ebenfalls direkt, im Sonnenlicht sogar unter Explosion, zu salzsaurem Gase. Auf seiner Verwandtschaft zum Wasserstoff beruht seine Bleichkraft, die sich bei allen Geweben und Pflanzenfarben äussert und zur

Schnellbleiche technisch benutzt wird, sowie seine desinfizierende Kraft, durch die es Miasmen und Kontagien (die Ansteckungsstoffe epidemischer Krankheiten) zerstört. Man gebraucht zur Desinfektion Chlorräucherungen, Fumigationes Chlori, deren es zwei giebt: eine stärkere, aus gleichen Teilen Kochsalz und Braunstein, die mit 2 Teilen engl. Schwefelsäure und 1 Teil Wasser übergossen werden; eine schwächere, aus Chlorkalk und Essig.

Mit dem Sauerstoff vermag sich das Chlor nur indirekt zu vereinigen und bildet dann 4 Säuren:

unterchlorige Säure $HClO$ Chlorsäure $HClO_3$
chlorige Säure $HClO_2$ Überchlorsäure $HClO_4$.

Da in diesen Verbindungen das Chlor nur sehr schwach an den Sauerstoff geknüpft ist, besitzen dieselben im hohen Grade explosive Eigenschaften. Die unterchlorige und chlorige Säure bilden Gase von dunkelgelber Farbe, ebenso die sog. Unterchlorsäure (ClO_2), Euchlorine. Die Chlorsäure ist eine Flüssigkeit, welche beim Erhitzen explodiert.

Praktische Übungen.

1. Darstellung von Chlorgas (Fig. 49). Man fülle einen (kleinen) Kolben mit erbsengrossen Braunsteinstücken, gebe bis zur Hälfte Salzsäure hinzu und verschliesse ihn mit einem Kautschukstopfen, durch welchen eine doppeltgebogene Glasröhre luftdicht geführt ist. Diese Leitungsröhre reiche in eine mehr hohe, als weite, leere Flasche bis nahe zum Boden. Erwärmt man nun den Kolben im Sandbade oder über der Lampe auf einem Drahtnetz, so füllt sich die Vorlage mit dem Chlorgase.

Fig. 49.

2. Zur Bereitung von Chlorwasser fülle man die Vorlage zur Hälfte mit Wasser an, welches zuvor durch Aufkochen luftleer gemacht und wieder erkaltet ist. Sobald der Raum über dem Wasser grüngelb erscheint, wechsle man die Vorlage mit einer ähnlichen und schüttle die erstere verschlossen kräftig um. Dieses Verfahren setze man mit beiden Flaschen abwechselnd fort, bis bei beiden kein Gas mehr absorbiert wird, was am Emporheben des Stöpsels nach dem Schütteln erkannt wird.

Versuche.

1. Versuche mit Chlorgas. a) In eine mit Chlorgas gefüllte Flasche bringe man nach und nach einen Streifen Kattun, blaues Lacknuspapier, farbige Blumen, z. B. Rosen, und verschliesse die Flasche. Bald sind sämtliche Gegenstände gebleicht. — b) In eine mit Chlorgas gefüllte Weinflasche schütte man eine kleine Menge feingepulvertes Antimon; dasselbe verbrennt wie Sprühregen zu weissen Chlorantimondämpfen. — c) In eine mit Chlorgas gefüllte Weinflasche führe man an einem feinen Messingdraht etwas zusammengefaltetes unechtes Blattgold (Messingblech) oder unechtes Blattsilber (Stanniol): sie verbrennen unter Funkensprühen zu Chlormetall. — d) Füllt man eine weisse Flasche halb mit Chlorgas,

halb mit Wasserstoffgas, bei Abhaltung des Lichtes durch einen Schirm, und stellt sie einen Tag lang wohlverschlossen ins zerstreute Tageslicht, so findet man nachher salzsaures Gas in ihr. Wirft man sie aber aus einem Pappfutteral zur Mittagszeit hoch in die von der Sonne hellerleuchtete Luft, so wird sie mit heftigem Knall zertrümmert.

2. Mischt man Chlorwasser mit Schwefelwasserstoffwasser, so trübt sich die Flüssigkeit durch ausgeschiedenen Schwefel, wird geruchlos und reagiert sauer (durch entstandene Salzsäure).

Stöchiometrische Aufgaben.

1. Wieviel *l* Chlorgas gewinnt man aus 1 Pfd. 30prozentiger Salzsäure mittelst Braunsteins, wenn das *l* Chlorgas 3 *g* wiegt? — Antw. $MnO_2 + 4HCl$ geben 2Cl, also 2HCl : Cl = 2 × 36,5 : 35,5; x = 73 *g*, = 24 *l*.

2. Wieviel Prozente Chlor enthält vollständig gesättigtes Chlorwasser (bei 15° um sein doppeltes Volum chlorhaltig)? — Antw. 0,6 Proz.

13. Die Salzsäure.

§ 124. Was ist die Salzsäure? Eine gewisse Reihe von Salzen, von denen das Kochsalz am bekanntesten und verbreitetsten ist, liefert beim Zersetzen mit Schwefelsäure eine eigentümliche, gasförmige Säure, die man, weil aus dem Kochsalz entstanden, Salzsäure, Acidum muriaticum, genannt hat. Als man noch mit Lavoisier alle Säuren für Sauerstoffverbindungen hielt, glaubte man, dass auch die Salzsäure sauerstoffhaltig sei, und nannte das Kochsalz, die Natriumverbindung derselben, salzsaures Natron (Natrum muriaticum). In diesem Jahrhundert wurde dann die Wahrnehmung gemacht, dass weder in der Salzsäure, noch im Kochsalz Sauerstoff vorhanden, dass vielmehr die Salzsäure aus Wasserstoff und Chlor, und das Kochsalz aus Natrium und Chlor besteht.

Die Formel der Salzsäure ist (HCl), die des Kochsalzes (Na Cl).

Die Salzsäure oder Chlorwasserstoffsäure stellt ein saures, farbloses Gas dar, von stechendem Geruch, nicht brennbar, unter starkem Drucke sich verflüssigend. Vom Wasser wird es mit grösster Begierde verschluckt; dasselbe nimmt nahezu sein 500faches Volum auf, was etwa $^4/_5$ seines Gewichtes beträgt, weil das spez. Gew. des Gases = 1,27 ist. Eine solche gesättigte Lösung raucht an der Luft und giebt beim Erhitzen einen Teil ihres Gases ab, darauf destilliert eine verdünnte salzsaure Flüssigkeit (etwa von der Stärke der offizinellen reinen Säure) über.

§ 125. Wie gewinnt man die Salzsäure?

Acidum hydrochloricum crudum ist bei der Sodafrikation Nebenprodukt, indem man das Kochsalz mit Schwefelsäure zerlegt und den freiwerdenden Chlorwasserstoff in Wasser leitet.

$2NaCl$	+	H_2SO_4	=	Na_2SO_4	+	$2HCl$
Chlornatrium (Kochsalz)		Schwefelsäure		schwefelsaures Natron		Chlorwasserstoff, (Salzsäure).

Man nimmt die Zersetzung in eisernen Cylindern oder gemauerten Flammenöfen vor und leitet die salzsauren Dämpfe in thönerne Vorlagen oder gemauerte Bassins, worin sich Wasser befindet. Schwefelsaures Natron (Glaubersalz) bleibt zurück. Die vom Gase gesättigte Lösung kommt als rohe Salzsäure in den Handel. Sie ist eine rauchende, meist gelbliche, sehr saure Flüssigkeit, die meist durch Eisen, Schwefelsäure, auch wohl Chlorarsen verunreinigt ist. (Das Arsen rührt aus arsenhaltiger Schwefelsäure her.) Ihr spez. Gew. schwankt zwischen 1,16 und 1,17, ihr Gasgehalt zwischen 30 und 33 %.

Die rohe Salzsäure wird auf Arsen geprüft, indem man sie mit etwas Zinnchlorür erhitzt, es wird dem Chlorarsen das Chlor entzogen und Arsen als braunes Pulver ausgeschieden.

Acidum hydrochloricum (purum). Zerlegt man das Kochsalz durch Schwefelsäure in gläsernen Retorten oder Kolben, oder rektifiziert man die rohe Salzsäure, so erhält man die reine Salzsäure, welche mit Wasser zum spez. Gew. 1,124 verdünnt wird, wobei sie 25 Proz. salzsaures Gas enthält und eine farblose, nicht rauchende, saure Flüssigkeit darstellt.

Prüfung der Salzsäure auf Reinheit: Schwefelwasserstoffwasser zeigt durch eine gelbe Trübung *Arsen*, durch eine schwarze Trübung *Blei* und *Kupfer*, Schwefelammonium in der mit Ammoniak übersättigten Säure durch dunkle Trübung *Eisen* an. Baryumnitrat scheidet etwa vorhandene *Schwefelsäure* als weissen Niederschlag (schwefelsauren Baryt) aus. Enthält die Salzsäure *freies Chlor*, so entsteht durch Jodzinkstärkelösung freies Jod, welches die Stärkelösung blau färbt. Das durch ein Stückchen reines Zink aus der Säure entwickelte Wasserstoffgas darf ein mit konzentr. Silberlösung befeuchtetes Papier nicht gelb färben noch schwärzen, in welchem Falle *arsenige Säure* (welche als Arsenwasserstoff entweicht und aus der Silberlösung Arsensilber ausscheidet) zugegen wäre.

§ 126. Verhalten der Salzsäure zu den Metallen. Die Leichtmetalle, sowie von den Schwermetallen das Eisen, Zink u. a. lösen sich mit Leichtigkeit selbst in verdünnter Salzsäure auf, indem sie den Wasserstoff derselben frei machen. Wie sich also Zink und Eisen in verdünnter Schwefelsäure, unter Wasserstoffentbindung, zu schwefelsauren Salzen auflösen, so bilden sie mit verdünnter Salzsäure, unter gleichem Prozesse, Chlormetalle.

$$\underset{\text{Zink}}{Zn} + \underset{\text{Salzsäure}}{HCl} = \underset{\text{Zinkchlorid}}{ZnCl_2} + \underset{\text{Wasserstoff.}}{2H}$$

Zinn löst sich ebenfalls unter Wasserstoffentbindung in heisser konzentrierter Salzsäure zu Zinnchlorür.

Solche Metalle, welche die Salzsäure nicht zu zersetzen vermögen, z. B. Antimon, Gold, Platin u. a., lösen sich in einer Mischung aus 3 Teilen Salzsäure und 1 Teil Salpetersäure, welche

Salpeter-Salzsäure oder Königswasser (Acidum chloronitrosum, Aqua regia) genannt wird, weil sie das Gold, den König der Metalle, aufzulösen imstande ist. Der Prozess ist folgender: Die Salpetersäure reduziert sich zu Stickoxyd, welches entweicht, und oxydiert dabei die Salzsäure zu Wasser und freiem Chlor. Die Wirkung des Königswassers ist also diejenige des freien Chlors.

$$\underset{\text{Salzsäure}}{3HCl} + \underset{\text{Salpetersäure}}{HNO_3} = \underset{\text{Chlor}}{3Cl} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O} + \underset{\text{Stickoxyd.}}{NO}$$

§ 127. Verhalten der Salzsäure zu den Metalloxyden. Eine der häufigst angewendeten Methoden, Chlormetalle darzustellen, ist die Auflösung eines Metalloxydes in Salzsäure; der Sauerstoff des Oxyds bildet mit dem Wasserstoff der Salzsäure Wasser, das Metall mit dem Chlor ein Chlorid. Lösen wir Eisenoxyd in Salzsäure, so erhalten wir Eisenchlorid und Wasser. Nämlich:

$$\underset{\text{Eisenoxyd}}{Fe_2O_3} + \underset{\text{Salzsäure}}{6HCl} = \underset{\text{Eisenchlorid}}{Fe_2Cl_6} + \underset{\text{Wasser.}}{3H_2O}$$

Statt der reinen Oxyde kann man auch die kohlensauren Salze anwenden, wobei kohlensaures Gas entweicht.

$$\underset{\text{kohlensaurer Kalk}}{CaCO_3} + \underset{\text{Salzsäure}}{2HCl} = \underset{\text{Chlorcalcium}}{CaCl_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Kohlensäuregas.}}{CO_2}$$

§ 128. Verhalten der Salzsäure zu den Sulfiden. Die Zerlegung der Schwefelmetalle durch Salzsäure ist von der Entbindung von Schwefelwasserstoffgas begleitet. Der Vorgang hierbei ist dem im vorigen § analog, mit dem Unterschiede, dass nicht Wasser, sondern Schwefelwasserstoff gebildet wird. Ein Schwefelmetall löst sich in Salzsäure zu Chlormetall auf, unter Entbindung von Schwefelwasserstoffgas.

$$\underset{\text{Antimon-sulfür}}{Sb_2S_3} + \underset{\text{Salzsäure}}{6HCl} = \underset{\text{Antimon-chlorür}}{2SbCl_3} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff.}}{3H_2S}$$

§ 129. Erkennung der Salzsäure und Chlormetalle. Die Chlormetalle lösen sich fast sämtlich in Wasser auf; in kaltem Wasser schwer-, aber in heissem Wasser leichtlöslich ist das Chlorblei, unlöslich in Wasser wie in verdünnten Säuren das Chlorsilber und Quecksilberchlorür. Hierauf gründet sich die Erkennung der Chloride; sowohl die Salzsäure, wie die Chlormetalle werden dadurch nachgewiesen, dass ihre Lösungen mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag (Chlorsilber) abscheiden, der sich nicht in verdünnter Salpetersäure, aber mit Leichtigkeit in Ammoniakflüssigkeit auflöst (Unterschied vom Brom- und Jodsilber).

Versuche.

1. Direkte Bildung der Salzsäure. Man entwickle nach Art des früheren Versuches in einem Kölbchen (Fig. 50, a) aus Braunstein und

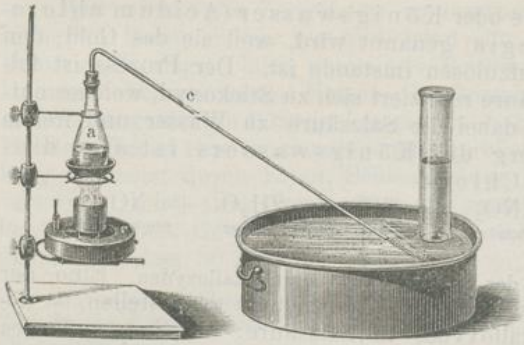


Fig. 50.

Salzsäure durch schwaches Erhitzen Chlorgas und leite dasselbe durch die Glasröhre c in einen mit Wasser völlig angefüllten und in umgekehrter Lage in der pneumatischen Wanne stehenden Cylinder (oder Glasflasche), bis das Gas die Flasche zur Hälfte gefüllt hat. Damit nicht zuviel Chlorgas vom Wasser verschluckt werde, benutze man lauwarmes Wasser zur Füllung von Cylinder und Wanne.

Ist der Cylinder zur Hälfte mit Chlor gefüllt, so wechsle man die Chlor-Entwicklungsflasche mit einer solchen, worin aus verdünnter Schwefelsäure und Zink Wasserstoffgas entwickelt wird (wobei eine Erhitzung nicht nötig ist), und fülle die untere Hälfte des Cylinders mit Wasserstoffgas, mit dem Bedacht, dass noch etwas Wasser im Cylinder bleibe. Dann kehre man den Cylinder, nachdem man seine Öffnung noch unter Wasser mit einem Stöpsel oder einer passenden Glastafel verschlossen, wieder aufrecht und stelle ihn einen Tag ins zerstreute Tageslicht. Öffnet man später den Cylinder, so findet man keines der beiden Gase mehr vor, sondern Salzsäuregas, welches sich in dem wenigen Wasser, das im Cylinder geblieben, aufgelöst hat und dasselbe stark sauer macht. Bei direkter Bescheinung durch das Sonnenlicht würde die Vereinigung beider Gase plötzlich, unter Explosion, stattfinden.

Wenn der Cylinder gut verschlossen gehalten war, so dass keine Luft von aussen eintreten konnte, während die beiden Gase sich vereinigten, kann man die Absorption des entstandenen Salzsäuregases durch das wenige Wasser sehr schön dadurch konstatieren, dass man den Cylinder in umgewendeter Lage unter Wasser öffnet, worauf das letztere mit Vehemenz in das Gefäss eindringt und dessen leeren Raum ausfüllt.

Stöchiometrische Aufgaben.

1. Wieviel *l* Salzsäure liefert 1 *kg* Kochsalz bei seiner Zersetzung mit Schwefelsäure, wenn das *l* des Gases 1,63 *g* wiegt? — Antw. NaCl : HCl = (23 + 35,5) : (1 + 35,5); x = 624 *g*, = 382 *l*.

2. a) Wieviel 25prozentige Salzsäure lässt sich damit herstellen? b) wieviel Wasser ist dazu nötig? — Antw. a) x = 4 × 624 = 2496 *g*, b) x = 3 × 624 = 1872 *g*.

---

14. Brom und Jod.

§ 130. Was sind Brom und Jod? Zu den Salzbildnern, deren Musterbild das Chlor ist, rechnen sich noch drei andere nichtmetallische Elemente: das Brom, Jod und Fluor. Sie bilden mit den Metallen Salzverbindungen: Bromide, Jodide und

Fluoride, welche den Chloriden analog zusammengesetzt sind; die Wasserstoffverbindungen stellen drei, dem Chlorwasserstoff entsprechende Säuren dar.

Bromum. Das Brom*), eine rote, starkrauchende, erstickende, gefährlich einzuatmende Flüssigkeit, ist dreimal so schwer als Wasser, worin es untersinkt und eine gesättigte, $2^1/_2$ prozentige wässerige Lösung (Bromwasser, Aqua bromata) über sich bildet; es siedet bei 63° und erstarrt in der Kälte (bei —8°) zu einer bleigrauen Masse. Mit Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff mischt es sich leicht zu gelbgefärbten, bei grösserem Gehalte gelbroten Lösungen. Da es Kork und andere organische Materien, ähnlich dem Chlor, zerstört, bewahrt man das Brom in Gefässen mit Glasstopfen und stellt zur grösseren Vorsicht das Gefäss in ein grösseres hinein.

Jodum. Das Jod**) bildet dunkel stahlglänzende Krystalltafeln, welche 5mal schwerer als Wasser sind, sich beim Erhitzen in violetten Dämpfen verflüchtigen und sublimieren. In Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löst es sich leicht zu violettroten, in Weingeist zu einer dunkelbraunroten Flüssigkeit; Wasser nimmt es kaum auf, bekommt jedoch eine gelbliche Färbung; enthält das Wasser aber Jodmetalle, so nimmt es reichlicher Jod auf. (1 Teil Jodkalium löst $^3/_4$ Teil Jod!) Mit Stärkekleister verteilt sich das Jod sehr fein zur tiefblauen Jodstärke — bestes Erkennungsmittel freien Jodes.

Tinctura Jodi. Die Jodtinktur ist eine Lösung von 1 Teil Jod in 10 Teilen Weingeist, eine dunkelbraunrote Flüssigkeit von Jodgeruch, welche die Haut braun färbt und äusserlich zum Pinseln angewendet wird. (Innerlich giftig!)

Prüfung der Jodtinktur auf ihren Jodgehalt: Massanalystich durch Bindung des Jods mittelst unterschwefligsauren Natrons. (Vergl. § 327.)

§ 131. Wie gewinnt man Brom und Jod? Beide Elemente finden sich nicht frei in der Natur. Das Brom ist als Bromnatrium im Meerwasser und gewissen Mineralquellen (z. B. von Kreuznach), vorzugsweise auch im Toten Meer enthalten; das Jod begleitet das Brom, wird aber vorzugsweise von den Tangen und Meeralgen aufgenommen, aus deren Asche man es gewinnt.

Die Mutterlauge des Meerwassers liefert uns das Brom, nachdem das Chlornatrium auskrystallisiert ist. Man unterwirft sie der Destillation mit Schwefelsäure und Braunstein, wobei durch erstere das Bromnatrium sich zerlegt in Natriumsulfat und Brom-

*) Brom, von βρῶμος (Gestank), wurde 1826 von Balard entdeckt.
**) Jod, von ἰώδης (veilchenblau), wurde 1811 von Courtois, einem Sodafabrikanten in Paris, entdeckt.

wasserstoffsäure, der Braunstein in Mangansulfat und Sauerstoff; letzterer oxydiert dann den Bromwasserstoff zu Wasser und freiem Brom. (Vergl. § 120.)

$$\underset{\text{Brom-natrium}}{2NaBr} + \underset{\text{Schwefel-säure}}{2H_2SO_4} + \underset{\text{Braun-stein}}{MnO_2} = \underset{\text{Natrium-sulfat}}{Na_2SO_4} + \underset{\text{Mangan-sulfat}}{MnSO_4} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O} + \underset{\text{Brom}}{2Br}$$

Zur Jodgewinnung benutzt man die Asche der Seetange und Badeschwämme (in Schottland Kelp, in der Normandie Varech genannt), welche durch ihren Gehalt an kohlensaurem Natron früher als natürliche Soda hohen Wert hatten. Man lässt dieses Salz mit dem Chlornatrium auskrystallisieren und unterwirft die Mutterlauge der Destillation mit Schwefelsäure und Braunstein. Der Vorgang ist derselbe wie bei der Bromgewinnung. Die Joddämpfe treten aus der in einer Sandkapelle (Fig. 51 k) befindlichen Retorte (r) in eine Vorlage (v), welche über dem Boden einen Siebboden zum Durchlassen des kondensierten Wassers und zur Seite einen Ausgang (t) zum Entweichen des dampfförmigen Wassers besitzt.

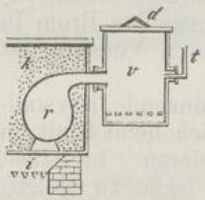


Fig. 51.

Auch benutzt man als Vorlage birnförmige Glasballons (sog. Aludeln) in der Anordnung, dass der hintere mit dem Halse in eine Bodenöffnung des vorderen hineinreicht. Das in der Vorlage verdichtete Jod wird zur Reinigung nochmals sublimiert.

In Frankreich scheidet man das Jod aus der, das Jodnatrium enthaltenden Mutterlauge mittelst Chlorgas ab, welches man in jene einleitet. Das Chlor besitzt stärkere Affinitäten als Brom und Jod, verdrängt deshalb dieselben aus ihren Salzverbindungen.

$$\underset{\text{Jodnatrium}}{NaJ} + \underset{\text{Chlor}}{Cl} = \underset{\text{Chlornatrium}}{NaCl} + \underset{\text{Jod}}{J}$$

Hierbei ist aber ein Überschuss von Chlor sorgfältig zu vermeiden, da derselbe das ausgeschiedene Jod zu leichtlöslichem Chlorjod auflösen würde.

§ 132. Erkennung von Brom und Jod. Auf der Ausscheidung von Brom und Jod durch Chlor beruht ihr Nachweis. Man setzt zu der fraglichen Flüssigkeit etwas Chlorwasser, jedoch nicht im Überschuss (da ein solcher das ausgeschiedene Brom resp. Jod in Chlorbrom und Chlorjod überführen würde), und schüttelt mit einigen Tropfen Chloroform oder Schwefelkohlenstoff: Brom giebt sich durch eine gelbe, Jod durch eine violette Färbung desselben zu erkennen. Jod kann man statt dessen auch durch die Bläuung mit etwas Stärkekleister nachweisen. An Stelle des Chlorwassers lässt sich auch die rauchende Salpetersäure, und für das Jod (nicht aber für das Brom) Eisenchloridlösung anwenden.

§ 133. Verbindungen von Brom und Jod. Brom und Jod ahmen in allen Stücken dem Chlor nach, nur mit schwächeren Verwandtschaften. Mit den Metallen verbinden sie sich direkt zu Bromiden und Jodiden. Kalium und Natrium verbrennen im Joddampfe zu Jodkalium resp. Jodnatrium; Quecksilber vereinigt sich mit dem Jod beim Zusammenreiben; Eisen oder Zink werden von Brom und Jod, bei Gegenwart von Wasser, unter Erhitzung aufgelöst.

Die meisten Brom- und Jodmetalle lösen sich in Wasser auf; ausgenommen sind das Brom- und Jodsilber, welche dem Chlorsilber analog als gelblichweisse Niederschläge entstehen, wenn die Lösung eines Bromids und Jodids mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt wird. Bromsilber und Jodsilber unterscheiden sich aber vom Chlorsilber nicht nur durch ihre gelbliche Färbung, sondern auch durch ihr Verhalten zu Salmiakgeist; während derselbe das Chlorsilber mit Leichtigkeit auflöst, nimmt er das Bromsilber nur sehr schwierig, das Jodsilber gar nicht auf. Übergiesst man daher ein Gemenge von Chlorsilber und Jodsilber mit Salmiakgeist, so löst sich nur das Chlorsilber auf und kann aus dem Filtrate durch Ansäuerung (mit Salpetersäure) wieder ausgeschieden werden. (Nachweis des Chlors neben dem Jod.)

Mit Ätzalkalien vereinigen sich Brom und Jod zu einem Gemenge von Brom- resp. Jodmetall mit bromsaurem resp. jodsaurem Alkali. Nämlich:

$$\underset{\text{Jod}}{6J} + \underset{\text{Kalihydrat}}{6KHO} = \underset{\text{Jodkalium}}{5KJ} + \underset{\text{jodsaures Kali}}{KJO_3} + \underset{\text{Wasser.}}{3H_2O}$$

Mit dem Wasserstoff vermögen sich Brom und Jod nicht direkt, sondern nur indirekt zu verbinden. Bromwasserstoff (HBr) wie Jodwasserstoff (HJ) sind dem Chlorwasserstoff sehr ähnliche Gase, lösen sich, wie dieses, reichlich in Wasser auf, zeigen aber ein starkes Bestreben, Sauerstoff aus der Luft anzuziehen; ihre Lösungen werden schon in kurzer Zeit an der Luft braunrot, zufolge freien Broms oder Jods. Auch lassen sie sich nicht unzersetzt aus den Brom- und Jodmetallen durch Destillation mit konzentrierter Schwefelsäure destillieren, da sie auf die letztere reduzierend (zu SO_2) einwirken, sich selbst zu Wasser oxydieren und Brom oder Jod frei machen.

Die gewöhnliche Darstellungsweise von wässeriger Brom- resp. Jodwasserstoffsäure besteht darin, in Wasser, worin sich Brom oder Jod befinden, Schwefelwasserstoffgas einzuleiten. Jene scheiden den Schwefel ab und verbinden sich mit dem Wasserstoff. Durch Abdampfen lassen sich dann die Lösungen konzentrieren.

$$\underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{H_2S} + \underset{\text{Jod}}{2J} = \underset{\text{Jodwasserstoff}}{2HJ} + \underset{\text{Schwefel.}}{S}$$

Mit dem Schwefel lässt sich das Jod zu Jodschwefel, Sulfur jodatum (SJ), zusammenschmelzen; eine krystallinische, stahlgraue Masse,

welche schon beim Liegen an der Luft Jod abdunstet, an Weingeist alles Jod abgiebt und den Schwefel zurücklässt.

§ 134. Verhalten des Jods gegen Natriumthiosulfat. Von besonderem Interesse und für die Massanalyse von grosser Wichtigkeit ist die Zersetzung des Natriumthiosulfats (auch Natriumhyposulfit oder unterschwefligsaures Natron genannt) durch freies Jod. Beide Körper geben bei ihrem Zusammentreffen sofort eine farblose Lösung von Jodnatrium und tetrathionsaurem Natron. Nämlich:

$$\underset{\text{unterschwefligsaures Natron}}{2Na_2S_2O_3} + \underset{\text{Jod}}{2J} = \underset{\text{Jodnatrium}}{2NaJ} + \underset{\text{tetrathionsaures Natron.}}{Na_2S_4O_6}$$

---

§ 135. Das Fluor. Das Fluor kommt in der Natur vorzugsweise als Fluorcalcium vor, ein unter dem Namen Flussspat bekanntes und nicht seltenes Mineral. Man verwendet dasselbe bei verschiedenen Glüh- und Schmelzprozessen wegen seiner Leichtschmelzbarkeit als Flussmittel.

Mit konzentrierter Schwefelsäure zerlegt sich das Fluorcalcium in schwefelsauren Kalk und Fluorwasserstoff (HF), ein farbloses, äusserst ätzendes Gas, dessen wässerige Lösung Flusssäure genannt wird.

$$\underset{\text{Fluorcalcium}}{CaF_2} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{schwefelsaurer Kalk}}{CaSO_4} + \underset{\text{Fluorwasserstoff.}}{2HF}$$

Man kann deren Darstellung nur in Blei- oder Platingefässen vornehmen, da alle anderen Materien, vorzugsweise das Glas, von der Fluorwasserstoffsäure stark angegriffen werden. Man benutzt die Flusssäure (oder auch ein Gemenge von gepulvertem Flussspat mit englischer Schwefelsäure) zum Ätzen von Glas, um auf demselben Zeichnungen, Schriftzüge u. s. w. anzubringen, wobei man die übrigen Teile durch Überziehen mit Wachs vor der Säure schützen muss.

Mit Sauerstoff lässt sich das Fluor weder direkt noch indirekt verbinden. Jedoch greift es alle übrigen Stoffe so stark an, dass es noch nicht geglückt ist, das Fluor zu isolieren; es verbindet sich sofort mit der Gefässsubstanz, ist aber höchstwahrscheinlich gasförmig.

Versuche.

1. Ausscheidung von Brom und Jod durch Chlor. Einige Bromkalium- und Jodkaliumkrystalle löse man, jedes für sich, in Wasser, füge einige Tropfen Schwefelkohlenstoff oder Chloroform hinzu und dann portionenweise Chlorwasser. Nach jedesmaligem Zusatze desselben gut umschüttelnd, bemerkt man eine starke, gelbrote resp. violette Färbung der unteren Schicht, bis sie bei starkem Vorwalten des Chlors wieder farblos wird.

2. Ätzen mit Flusssäure auf Glas. Man übergiesse in einem Bleinäpfchen oder Platintiegel feingepulverten Flussspat mit soviel engl. Schwefelsäure, dass ein Brei entsteht; denselben streiche man auf eine Glasfläche, die man zuvor dünn mit geschmolzenem Wachs überzogen, in das man die gewünschte Schrift oder Zeichnung hinein radierte. Nach

einigen Stunden wasche man die Fläche ab und reinige sie vom Wachs die radierten Züge treten dann sichtbar hervor.

Stöchiometrische Aufgaben.

1. Wieviel Chlorgas erfordert 1 *kg* Jodnatrium zur Jodausscheidung? — Antw. NaJ : Cl = (23 + 127) : 35,5; x = 236,66 *g*.

2. Wieviel Jod wird dabei ausgeschieden? — Antw. NaJ : J = (23 + 127) : 127; x = $846^2/_3$ *g*.

3. Wieviel Brom ist in 1 Pfd. Bromnatrium enthalten? — Antw. NaBr : Br = (23 + 80) : 80; x = $388^1/_3$ *g*.

ε) Kohlenstoffgruppe: Kohle, Kiesel, Bor.

15. Die Kohle und Kohlensäure.

§ 136. Eigenschaften der Kohle. Die Kohle ist ein Element, welches in drei allotropischen Zuständen auftritt, nämlich:

1. Als Diamant (C α), in farblosen, durchsichtigen, regelmässigen Oktaëdern krystallisiert, der härteste Körper, stark lichtbrechend, unlöslich in allen Lösungsmitteln, unschmelzbar, in sehr hohen Hitzegraden zu Kohlensäure verbrennlich.*) Er findet sich in Brasilien, Südafrika, Ostindien; künstlich wurde er noch nicht dargestellt. Spez. Gew. = 3,5.

2. Als Graphit (C β), in bleigrauen, metallglänzenden sechsseitigen Tafeln krystallisiert, unlöslich, noch schwerer verbrennlich als der Diamant, Leiter der Elektrizität. Er findet sich in grossen Lagern natürlich; künstlicher Graphit schwitzt aus geschmolzenem Gusseisen beim Erstarren aus (Hochofengraphit). Spez. Gew. = 2.

3. Als amorphe Kohle (C γ), durch Verkohlung organischer Materien entstanden, nach denen man sie bezeichnet als Kienruss, Holzkohle, Tierkohle (Knochenkohle), Fleischkohle u. s. f. Der Kienruss (Fuligo) ist, wenn nochmals geglüht, die reinste amorphe Kohle, leicht brennbar, porös und leicht.

Carbo ligni pulveratus. Die Holzkohle bildet das Produkt der Verkohlung des Holzes (vorzugsweise des Kiefernholzes) in Meilern, d. i. in Haufen, die angezündet und mit Rasen bedeckt werden, sodass bei geringem Luftzutritt (durch einige offene Stellen) das Holz langsam verkohlt. Sie wird nach nochmaligem Glühen gepulvert.

Die Knochenkohle (Ebur ustum nigrum), auch Spodium genannt, enthält neben der Kohle den ganzen Gehalt der Knochen an phosphorsaurem Kalk. Kocht man sie mit sehr verdünnter Salzsäure, so bleibt die gereinigte Knochenkohle zurück. Die Fleischkohle, Carbo animalis, resultiert durch Verkohlen von Kalbfleisch, dem man die Kalbsknochen zufügt;

*) 1694 verbrannte man zuerst den Diamant in Florenz im Brennpunkt grosser Brennspiegel.

Blut liefert die Blutkohle, Brot die Brotkohle, Badeschwämme die jodhaltige Schwammkohle (Carbo Spongiae). Amorphe Kohle ist ferner Hauptbestandteil der Steinkohlen und Braunkohlen, die man als Heizmaterial benutzt. Ausgeglühte Steinkohlen sind die Coaks.

Die amorphe Kohle ist durch zwei Eigenschaften besonders ausgezeichnet: 1. Gase in ihren Poren zu verdichten, 2. Farbstoffe und trübende Materien aus Flüssigkeiten auf sich niederzuschlagen. Die Absorption von Gasen ist am stärksten bei der porösen Holzkohle, welche ihr neunfaches Volum Sauerstoffgas, sogar ihr neunzigfaches Volum Salzsäuregas oder Ammoniakgas verschluckt. Das Entfärbungs- und Klärungsvermögen finden wir am stärksten bei der Knochenkohle; man bedient sich daher ihrer zur Verbesserung verdorbenen, stehenden Wassers, zur Entfuselung des Weingeistes, Entfärbung und Klärung des Zuckersaftes und der Alkaloïde, wobei aber nicht geringe Mengen der letzteren von der Kohle zurückgehalten werden. (Durch Kohle filtriertes fauliges Wasser ist zwar geruchlos geworden, aber nicht frei von Zersetzungs- und Ansteckungsstoffen niederer Organismen.)

§ 137. Verbindungen der Kohle. 1. Die Kohle ist ein vierwertiges Element, welches bei Luftmangel zu einer ungesättigten Verbindung, dem Kohlenoxydgas (CO), bei genügendem Luftzutritt zu Kohlendioxydgas (CO_2) verbrennt. Letzteres nennt man gewöhnlich kohlensaures Gas. Das Kohlenoxydgas ist, wie das Kohlendioxyd, farb- und geruchlos, unterscheidet sich aber von letzterem durch seine Brennbarkeit, indem es beim Anzünden mit blauer Flamme zu Kohlensäuregas verbrennt. Es ist ferner ein sehr giftiges Gas, welches selbst verdünnt eingeatmet lähmend und tödlich wirkt. Da sich dieses Gas überall bildet, wo Kohlen bei ungenügendem Luftzutritt verbrennen, wie z. B. beim Schliessen der Klappe eines brennenden Ofens, so ist seine Giftigkeit sehr zu beachten.

2. Mit dem Wasserstoff vermag sich die Kohle nicht direkt zu verbinden. Wir kennen aber eine grosse Zahl Kohlenwasserstoffverbindungen, die freilich zumeist dem organischen Reiche angehören, von denen aber zwei hier erwähnt werden sollen: das leichte und das schwere Kohlenwasserstoffgas, CH_4 und C_2H_4. Ersteres, ein farbloses Gas, halb so schwer wie die Luft, bildet sich in Sümpfen und findet sich häufig in Kohlengruben, worin es durch zufällige Entzündung Explosionen (schlagende Wetter) hervorruft. Man nennt daher dieses leichte Kohlenwasserstoffgas (CH_4) Sumpfluft oder Grubengas. Seine Explosion findet nur statt, wenn es mit Luft gemischt entzündet

wird, ähnlich dem Knallgase. Zum Schutze der Bergleute konstruierte H. Davy die Sicherheitslampe, deren Grubenlicht mit einem Cylinder von feinem Drahtnetz umgeben ist.*)

Das schwere Kohlenwasserstoffgas (C_2H_4) ist farblos, von unangenehmem Geruch, fast gleich schwer mit der Luft, Hauptbestandteil des Leuchtgases, dessen hellleuchtende, weisse Flamme von ihm herstammt. Diesem Gase verdanken alle unsere Beleuchtungsflammen ihre Leuchtkraft. Man nennt das Gas gewöhnlich Ölgas, weil es sich mit Chlorgas zu einer ätherischen Flüssigkeit, dem Äthylenchlorid ($C_2H_4Cl_2$, dem sog. Öl der holländischen Chemiker), verbindet.

3. Mit dem Schwefel verbindet sich die Kohle zu Schwefelkohlenstoff (Kohlensulfid), Carboneum sulfuratum, früher Schwefelalkohol (Alcohol Sulfuris) genannt (CS_2), einer farblosen, stark lichtbrechenden und äusserst brennbaren, feuergefährlichen, ätherischen Flüssigkeit, mit dem Geruche nach faulem Kohl, bei 46° siedend, mischbar mit Weingeist, Äther und Ölen, in Wasser untersinkend (spez. Gew. 1,27) und darin unlöslich. Man gewinnt ihn duch Destillation, indem man Schwefeldämpfe durch glühende Kohlen leitet.

Man gebraucht ihn in der Technik zum Vulkanisieren des Kautschuks, zum Entfetten der Wolle u. a. m. In der Analyse dient er beim Nachweise des Broms und Jods (vgl. § 134).

§ 138. Eigenschaften der Kohlensäure. Das Kohlensäure-**) gas (CO_2) ist farb- und geruchlos, nicht brennbar, anderthalbmal so schwer wie die Luft (spez. Gew. 1,529), nicht tauglich zum Atmen, erstickend, wenngleich nicht eigentlich giftig. Unter starkem Drucke verflüssigt es sich und erstarrt dann durch eigene Verdunstung zu einer schneeähnlichen Masse, eine Kälte von — 79° erzeugend.

In Wasser löst sich das Gas wenig auf, bei gewöhnlicher Temperatur nur zum gleichen Volumen, in der Wärme noch weniger, dagegen unter Druck bedeutend mehr, z. B. unter 3 Atmosphärendruck zum dreifachen, unter 5 Atm. zum fünffachen Volumen. Alles tellurische Wasser enthält mehr oder weniger Kohlensäure gelöst; beträgt der Gehalt mehr, so nennt man die Quelle einen Säuerling. Solches Wasser lässt beim Hineinbringen pulveriger Gegenstände (z. B. Zuckerpulver) ver-

*) Wenn sich eingedrungenes Grubengas an der Flamme entzündet, so verhindert das Drahtnetz, durch seine Wärmeableitung, die Fortpflanzung der Entzündung nach aussen, ähnlich wie man eine Weingeistflamme durch ein quer hineingehaltenes Drahtnetz gleichsam abbrechen kann.

**) Die Kohlensäure, früher Luftsäure, fixe Luft genannt, wurde von Black und Scheele in ihrer Eigentümlichkeit erkannt (1772) und von Lavoisier (1774) ihrer Natur nach festgestellt.

möge der Adhäsion sein Gas unter Schäumen entweichen. Künstliches Sauerwasser stellt man durch Einpumpen von Kohlensäuregas in Wasser unter mehrfachem Atmosphärendruck dar. Das mit dem Gase gesättigte Wasser kennzeichnet sich durch säuerlichen, prickelnden Geschmack und rötet vorübergehend Lackmuspapier.

Man unterscheidet hauptsächlich zwei Arten von Mineralwasserapparaten, nämlich Pumpenapparate und Selbstentwickler. Die Pumpenapparate sammeln das im sog. Generator aus Magnesit oder Marmor und Schwefelsäure entwickelte kohlensaure Gas, nachdem es durch mehrere mit Wasser gefüllte Waschgefässe geleitet und gewaschen (geruchlos gemacht) worden ist, in einem Gasometer über Wasser und pumpen es aus demselben mittelst einer Druck- und Saugpumpe in den Mischcylinder, worin sich das zu sättigende Wasser befindet und durch Umrühren mit einer Rührwelle mit dem Gase in Berührung gebracht wird. Ein Manometer zeigt den Gasdruck im Mischcylinder an. Nach der Sättigung wird das Wasser mittelst einer besonderen Vorrichtung auf Flaschen abgefüllt, die mit der Maschine verkorkt werden. — Bei einem „Selbstentwickler" fehlen der Gasometer und die Pumpe. Das im Generator entwickelte kohlensaure Gas wird direkt in den Mischcylinder geleitet zur Absorption durch das darin befindliche Wasser. Bei diesen Apparaten müssen daher sämtliche Gefässe so stark sein, dass sie einen mehrfachen Atmosphärendruck aus zuhalten vermögen. Die Selbstentwickler sind niemals so leistungsfähig wie die Pumpenapparate.

§ 139. Chemisches Verhalten der Kohlensäure und ihre Erkennung. Die Kohlensäure wird von basischen Oxyden begierig verschluckt, kohlensaure Salze, Karbonate, mit ihnen bildend. In Wasser lösen sich nur die kohlensauren Alkalien, nicht die übrigen Karbonate. (Kohlensaurer Kalk, kohlensaure Magnesia und kohlensaures Eisenoxydul lösen sich etwas in kohlensäurehaltigem Wasser auf.)

Man erkennt die kohlensauren Salze leicht am Aufbrausen beim Übergiessen derselben mit einer Säure; das dabei entweichende, farb- und geruchlose Gas rötet befeuchtetes Lackmuspapier schwach und vorübergehend. In wässeriger Lösung befindliche kohlensaure Alkalien erzeugen mit Kalkwasser einen weissen Niederschlag (kohlensauren Kalk). Kohlensäuregas trübt Kalkwasser.

§ 140. Wie gewinnt man die Kohlensäure? Die Kohlensäure, das Verbrennungsprodukt der Kohle und kohlehaltiger organischer Materien, bildet sich bei den vielfachen Verbrennungsprozessen in der Natur, bei der Atmung der Tiere und Menschen (in der ausgeatmeten Luft zu 3,5 Proz.), bei der Gährung von Bier und Wein, bei der Verwesung und Vermoderung u. s. f. Daher ist sie ein konstanter Bestandteil der Atmosphäre (im Mittel darin zu 0,03 Proz. enthalten).

Künstlich gewinnt man sie aus ihren Salzen durch Zersetzung derselben mit Schwefelsäure oder einer andern stärkeren Säure

denn sie gehört zu den schwächsten Säuren, entweicht auch aus den Karbonaten der Schwermetalle durch blosses Erhitzen. Der kohlensaure Kalk selbst verliert in der Glühhitze die Säure und lässt Kalk zurück. ($CaCO_3 = CaO + CO_2$).

Das gewöhnliche Material zur Darstellung der Kohlensäure ist der kohlensaure Kalk (Kalkstein, Kreide, Marmor) oder die kohlensaure Magnesia (Magnesit) mit Schwefelsäure, seltener Salzsäure.

$$\underset{\text{kohlensaure Magnesia}}{MgCO_2} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{schwefelsaures Magnesia}}{MgSO_4} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2}$$

$$\underset{\text{kohlensaurer Kalk}}{CaCO_3} + \underset{\text{Salzsäure}}{2HCl} = \underset{\text{Chlorcalcium}}{CaCl_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Kohlensäure.}}{CO_2}$$

Das kohlensaure Gas entweicht unter Aufbrausen, besitzt aber einen üblen Geruch bei Anwendung von Kreide. Man befreit es von demselben, indem man es durch Wasser streichen lässt.

Versuche.

1. Kohlensäureentwicklung aus kohlensaurem Kalk (Fig 52.) Man übergiesse in einem Glaskolben oder Medizinglase Marmorstückchen oder zerbröckelte Kreide mit sehr verdünnter Salzsäure, die Mündung sofort mit einem Stopfen verschliessend, durch welchen eine doppelt gebogene Glasröhre luftdicht geführt ist, deren anderes Ende man in eine Wanne mit Wasser tauche, eine mit Wasser gefüllte Flasche darüberhaltend. Das entwickelte kohlensaure Gas sammelt sich in letzterer an. Ist sie grösstenteils davon angefüllt, so wechsele man sie mit einer anderen, bereit gehaltenen.

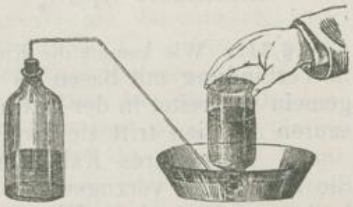


Fig. 52.

Eine in das Gas getauchte Flamme erlischt sofort. Das unter ihm befindliche Wasser schmeckt säuerlich prickelnd und rötet blaues Lackmuspapier vorübergehend; mit Kalkwasser gemischt, verursacht es eine starke Ausscheidung weissen kohlensauren Kalkes.

2. Verbrennung von Schwefelkohlenstoff in Untersalpetersäuredampf. Man entwickele nach früher angegebener Weise Stickoxydgas aus Kupferspänen und Salpetersäure, leite dasselbe in einen aufrechtstehenden Glascylinder, worin es sich durch die vorhandene Luft zu Untersalpetersäure oxydiert. Ist der Cylinder völlig mit rotgelbem Gase angefüllt, so bringe man wenige Tropfen Schwefelkohlenstoff mittelst eines kleinen Löffels (nicht aus der Vorratflasche!) hinein; sie verbrennen sofort mit starker Flamme, die Gefässwand mit ausgeschiedenem Schwefel bedeckend.

Stöchiometrische Aufgaben.

1. Wieviel *l* Kohlensäure liefert 1 *k* kohlensaurer Kalk bei seiner Zersetzung durch Säure, wenn das *l* des Gases 2 *g* wiegt? — Antw. $CaCO_3 : CO_2 = (40 + 12 + 48) : (12 + 32)$; $x = 440\ g$, $= 220\ l$.

2. Wieviel Schwefelkohlenstoff liefert 1 *kg* Schwefel? — Antw. $2S$ $CS_2 = (2 \times 32) : (12 + 64)$; $x = 1187\ g$.

16. Kiesel und Bor.

§ 141. Eigenschaften von Kiesel und Bor. Kiesel (Silicium*) und Bor (Borum**) sind zwei, der Kohle sich enge anschliessende, nichtmetallische Elemente und, wie jene, in drei allotropischen Zuständen bekannt: diamantartig, graphitähnlich und amorph (pulverig). Beide Elemente kommen nicht frei in der Natur vor, sondern werden künstlich gewonnen durch Reduktion ihrer Sauerstoffverbindungen, besser noch ihrer Fluorkaliumverbindungen mittelst Kalium oder Natrium, welche den Kiesel resp. das Bor abscheiden und sich an ihre Stelle setzen.

Bor wurde zuerst von Davy (1807), Kiesel von Berzelius (1823) isoliert.

Der Kiesel ist, wie die Kohle, vierwertig, das Bor dreiwertig. Beide verbinden sich mit dem Sauerstoff nur in einem Verhältnisse zu Oxyden, denen je eine Säure entspricht:

Kieseldioxyd SiO_2	wasserfreie Borsäure B_2O_3
Kieselsäure H_4SiO_4	Borsäure H_3BO_3.

§ 142. Wie kommt die Kieselsäure vor? Die Kieselsäure ist in Verbindung mit Basen als Silikat (kieselsaure Salze) ungemein verbreitet in der Natur. In den in Wasser löslichen kieselsauren Alkalien tritt sie zweibasisch auf, analog der Kohlensäure:

kieselsaures Kali (sog. Kieselfeuchtigkeit) K_2SiO_3.

Sie bildet aber vorzugsweise saure Salze: Bisilikate, Trisilikate, in denen kein Wasserstoff enthalten ist, welche vielmehr als Verbindungen des neutralen Salzes mit 1—3 Mol. wasserfreier Kieselsäure dastehen — ein Verhalten, welches wir bei der Borsäure und Chromsäure wiederfinden. Hiernach sind:

Vierfach kieselsaures Natron (Wasserglas)	Na_2SiO_3	$3SiO_2 = Na_2Si_4O_9$
Doppelkieselsaurer Kali-Kalk (Crownglas)	K_2SiO_3, $CaSiO_3$	$2SiO_2 = K_2CaSi_4O_{10}$
Kieselsaures Kali-Bleioxyd (Flintglas)	K_2SiO_3, $PbSiO_3$	$3SiO_2 = K_2PbSi_3O_{12}$
Kieselsaure Kali-Thonerde (Feldspat)	K_2SiO_3, $Al_2 3SiO_3$	$2SiO_2 = K_2Al_2Si_6O_{16}$ ***)

Scheidet man die Kieselsäure aus den löslichen Silikaten durch eine Säure ab, so stellt sie eine gallertige Masse, Kieselgallerte (H_4SiO_4), dar, welche man durch Dialyse rein gewinnen kann. In diesem hydratischen Zustande löst sie sich in 100 T.

---

*) Silicium von silex, Kieselstein.

**) Borum von Borax.

***) Die ältere Formel des Feldspats war ($KO,SiO_3 + AlO_3 3SiO_3$) dem Alaun analog. Damals hatte man das Atomgewicht des Kiesels = 22,8 angenommen, sodass die Formel der wasserfreien Kieselsäure SiO_3 war.

Wasser auf, verliert aber schon beim Eintrocknen Wasser, wird zu (H_2SiO_3) und schwer löslich. Beim Verdampfen zur Trockne geht sie in Kieseldioxyd oder „wasserfreie Kieselsäure", auch Kieselerde genannt (SiO_2), über, welche in Wasser unlöslich ist, von heissen Ätzalkalien jedoch leicht aufgelöst wird. Diese Kieselerde ist feuerbeständig, schmilzt nur im Knallgasgebläse und treibt in der Glühhitze aus fast allen Salzen die Säuren aus, Silikate bildend.

In der Natur findet sich die Kieselerde (SiO_2) krystallisiert (in Hexagonalsäulen), im reinsten Zustande als Bergkrystall, weniger rein als Quarz, der sich in Form von Sand aus dem fliessenden Wasser absetzt; durch verschiedene Metalloxyde gefärbt als Amethyst, Chalcedon. Amorphe Kieselerde kommt als Feuerstein und Achat vor. Diese Mineralien zeichnen sich durch grosse Härte aus, worin sie nur von den Edelsteinen übertroffen werden; daher giebt z. B. der Stahl am Feuerstein Funken.

§ 143. Was ist das Glas? Glas ist ein Doppelsilikat, künstlich zusammengeschmolzen einerseits aus Kieselerde, andererseits aus Salzen von Alkalien und Erden, auch Schwermetalloxyden. Wenn die alten Phönizier zufällig Entdecker des Glases wurden, als sie Salpeter und Sand zusammenschmolzen, so hatten sie im Salpeter die alkalische Base (Kali), im Sand die Kieselerde, mit kalkigen und thonigen Beimengungen. Auch jetzt noch bestehen die Hauptingredienzen des „Glassatzes" aus Sand, Kalk-, Magnesia- und Thonerde-Gestein, teils mit Pottasche, teils mit Soda.

Wir unterscheiden zwei Glassorten: Kaliglas, welches mit Pottasche oder Chlorkalium bereitet ist, und Natronglas, wozu man Soda oder Kochsalz benutzt. Das weisse französische Glas ist Natronglas und ausgezeichnet durch seine leichte Schmelzbarkeit; Kaliglas schmilzt schwieriger. Das schöne Krystallglas ist ein Kaliglas mit Bleisilikat, ebenso das zu optischen Zwecken dienende Flintglas, das zu gleichem Zweck gebrauchte Crownglas dagegen Kaliglas mit Kalksilikat.

Farbige Glassorten entstehen durch Beimischung gewisser Metalloxyde; so ist Eisenoxydul im grünen Flaschenglas, Eisenoxyd im braunroten, Kupferoxydul im rubinroten, Kupferoxyd oder Chromoxyd im grünen, Kobaltoxyd im blauen Glase enthalten. Milchglas besitzt beigemengte Knochenasche oder Zinnoxyd.

§ 144. Wie gewinnt man die Borsäure? Die Borsäure kommt natürlich vor und wird in Toskana an gewissen Orten gewonnen, wo sie von Wasserdämpfen (sog. Fumarolen) aus der Erde geführt wird; diese Dämpfe brechen aus künstlich angelegten kleinen Seeen (sog. Lagoni) hervor und schleudern deren Wassermassen

in Strahlen empor. Man legt diese Lagoni als terrassenförmig übereinander gemauerte Wasserbehälter an, in deren Wasser die Borsäure zurückgehalten wird. Durch Abdampfen der Lösung gewinnt man die letztere krystallisiert und verarbeitet sie mit Soda zu Borax (doppeltborsaurem Natron).

Acidum boricum. Die medizinisch als antiseptisches (fäulniswidriges) Mittel angewendete Borsäure (H_3BO_3) stellt man durch Zerlegung des Borax mit Salpetersäure dar; salpetersaures Natron bleibt in Lösung, die Borsäure krystallisiert aus. Sie erscheint in durchsichtigen, farblosen, perlmutterglänzenden, sechsseitigen Tafeln, löst sich ziemlich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser und verflüchtigt sich teilweise mit den Wasserdämpfen, obgleich sie, für sich geschmolzen, feuerbeständig ist. Ihre wässerige Lösung rötet Lackmuspapier und färbt Curcumapapier (erst nach dem Trocknen) braunrot. Sie erteilt der Weingeistflamme eine gelbgrüne Farbe; mit Glycerin auf Platinblech erhitzt, färbt sie dessen Flamme schön grün.

Prüfung: Die wässerige Lösung der Borsäure darf weder durch Baryumnitrat oder Silbernitrat getrübt (weiss: *Schwefelsäure* resp. *Salzsäure*), noch durch H_2S verändert (dunkle Trübung: *Schwermetalle*), durch Schwefelcyankalium gerötet (*Eisen*) oder durch überschüssiges Ammoniak geblläut (*Kupfer*) werden.

Schmilzt man die Borsäure für sich, so bläht sie sich unter Wasserverlust stark auf zu Metaborsäure (HBO_2) und hinterlässt endlich in der Rotglühhitze wasserfreie (anhydrische) Borsäure (B_2O_3) als farbloses Glas.

$$2H_3BO_3 = B_2O_3 + 3H_2O.$$

Mit den basischen Oxyden bildet sie borsaure (Borate), vorzugsweise doppeltborsaure Salze (Biborate), die, den Bisilikaten analog, aus normalem Salze und wasserfreier Borsäure bestehen. So ist der Borax doppeltborsaures Natron:

$$2(NaBO_2),B_2O_3 = Na_2B_4O_7.$$

§ 145. Fluorverbindungen von Kiesel und Bor. Die Fluorwasserstoffsäure ist ein sehr gutes Lösungsmittel für Kieselsäure und Borsäure, sowie deren Salze, damit zwei gasförmige Verbindungen eingehend, Fluorkiesel (SiF_4) und Fluorbor (BF_3). Übergiesst man feingepulverten Flussspat (Fluorcalcium) und Quarz (oder zerstossene Glas) mit konzentr. Schwefelsäure, so entweicht Fluorkieselgas.

$$\underset{\text{Kieselerde}}{SiO_2} + \underset{\text{Fluorcalcium}}{2CaF_2} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{2H_2SO_4} = \underset{\text{Fluorkiesel}}{SiF_4} + \underset{\text{schwefelsaurer Kalk}}{2CaSO_4} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O}.$$

Dieses Gas ist farblos, raucht an der Luft (durch Wasserdampfanziehung) und zersetzt sich mit Wasser in Kieselsäure (welche sich abscheidet) und Kieselfluorwasserstoffsäure, $(2HF + SiF_4) = H_2SiF_6$, eine saure Flüssigkeit, welche mit Basen eigene Salze bildet, z. B. Kieselfluorkalium $(2KF + SiF_4) = K_2SiF_6$

$$\underset{\text{Fluorkiesel}}{3SiF_4} + \underset{\text{Wasser}}{4H_2O} = \underset{\text{Kieselsäure}}{H_4SiO_4} + \underset{\text{Kieselfluorwasserstoffsäure}}{(2HF + SiF_4)}$$

Das Fluorbor verhält sich völlig analog und erzeugt mit Wasser die Borfluorwasserstoffsäure ($HF + BF_3$) = HBF_4.

Praktische Übungen.

Acidum boricum. Man löse 5 Teile Borax in 15 Teilen heissem Wasser und füge 6 Teile reine Salpetersäure hinzu. Beim Erkalten krystallisiert die Borsäure in Schuppen aus. Man sammle sie auf einem locker verstopften Trichter und trockne auf Fliesspapier.

Stöchiometrische Aufgabe.

Wieviel Borsäure gewinnt man aus 1 Pfd. Borax ($Na_2B_4O_7 + 10H_2O$)? — Antw. ($Na_2B_4O_7 + 10H_2O$) : 4 (H_3BO_3) = (46 + 44 + 112 + 180) : 4 (3 + 11 + 48); x = 324,6 *g*.

---

b) Metalle.

17. Eigenschaften und Einteilung der Metalle.

§ 146. Was versteht man unter einem Metalle? Gewöhnlich versteht man unter einem Metalle einen schweren, dichten, undurchsichtigen, glänzenden, schmelzbaren, unter dem Hammer dehnbaren und geschmeidigen, die Wärme gut fortleitenden Körper. Hiervon müssen wir, seit der Entdeckung der Leichtmetalle, die Schwere streichen; so bleiben noch als allgemeine Eigenschaften der Metalle übrig:

1. *Die Metalle sind undurchsichtig und metallglänzend.*

Die Metalle sind auch im geschmolzenen Zustande undurchsichtig. Blattgold schimmert übrigens mit grünem Lichte durch.

Der Metallglanz, durch die Undurchsichtigkeit bedingt, fehlt dem pulverigen Metalle; reibt man dasselbe aber unter starkem Drucke, so nimmt es Glanz an.

2. *Die Metalle sind schmelzbar.*

Während das Quecksilber in gewöhnlicher Temperatur flüssig ist, schmilzt das Zinn bei 200°, in beginnender Rotglühhitze das Wismut, Blei und Zink, in der Weissglühhitze (bei 1000°) das Kupfer, Silber, Gold; in höher Temperatur das Eisen; das Platin erst im Knallgasgebläse.

3. *Die Metalle sind dehnbar und geschmeidig.*

Kupfer und Eisen setzen dem Ziehen und Zerreissen den grössten Widerstand entgegen, sie sind am zähesten, Blei dagegen weich. Die Metalle lassen sich durch Hämmern dehnen und werden dabei dichter und spezifisch schwerer. Dagegen zerspringen Antimon, Wismut, Arsen unter dem Hammer zu Pulver; man hatte sie deswegen früher Halbmetalle genannt. Eisen und Platin erweichen in der Glühhitze und lassen sich dann zusammenschweissen.

4. *Die Metalle sind gute Leiter für Wärme und Elektrizität.*

Wenngleich die kompakte Kohle auch die Elektrizität fortleitet, so geschieht dies doch mehrere tausendmal besser beim Eisen, einem der schlechteren Leiter unter den Metallen.

§ 147. Welchen Charakter tragen die Verbindungen der Metalle? Die Verbindungen der Metalle mit Sauerstoff sind grösstenteils basische Oxyde, d. i. sie vermögen sich mit Säuren zu Salzen zu verbinden. Nur eine geringe Zahl von Metallen bilden Säuren z. B. das Arsen; andere erzeugen mit weniger Sauerstoff ein basisches, salzbildendes Oxyd, mit mehr Sauerstoff eine Säure, wie das Antimon und Chrom. Die meisten Metalloxyde bilden mit Wasser Hydroxyde; jedoch vereinigen sich nur die Alkalien und alkalischen Erden direkt mit Wasser, was wir beim „Kalklöschen" sogar unter starker Erhitzung geschehen sehen. Die Hydroxyde der Schwermetalle entstehen nur indirekt, wenn wir ihre Salzlösungen mit einem Alkali ausfällen; alsdann scheidet sich das Oxyd des Schwermetalls in der Regel als Hydroxyd aus. (Nur wenige Metalle machen hievon eine Ausnahme und bilden keine Hydroxyde, z. B. das Quecksilber.) Die Zerlegung der Hydroxyde in Metalloxyd und Wasser gelingt meist durch blosses Erhitzen. Viele Metallhydroxyde geben schon bei 100° ihr sog. „Hydratwasser" ab, das blaugrüne Kupferoxydhydrat reduziert sich sogar unter Wasser beim Sieden zu schwarzem Kupferoxyd.

$$\underset{\text{Kupferoxydhydrat}}{Cu2HO} = \underset{\text{Kupferoxyd}}{CuO} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O}$$

Die Hydroxyde der Alkalimetalle zerlegen sich aber selbst in der Glühhitze nicht. Dieselben lösen sich auch in Wasser und besitzen stark alkalische Eigenschaften.

Die Schwefelverbindungen der Metalle verhalten sich den Oxyden analog; sie lösen sich meist in Wasser nicht auf, viele auch nicht in verdünnten Säuren. Die Schwefelalkalien sind in Wasser leicht löslich, besitzen stark alkalische Eigenschaften (ähnlich wie die Oxydhydrate der Alkalien) und bilden mit Schwefelwasserstoff Hydrosulfide (Sulfhydrate), mit den Sulfiden der negativen Metalle (Antimon, Arsen) Sulfosalze.

Die Salze der Metalle, sowohl die Haloïdsalze, wie die Sauerstoffsalze, bilden sich ganz allgemein durch Sättigung eines Metalloxyds mit einer Säure, wobei Wasser entsteht;

$$\underset{\text{Zinkoxyd}}{ZnO} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Zinksulfat}}{ZnSO_4} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O}$$

$$\underset{\text{Zinkoxyd}}{Zn} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{2HCl} = \underset{\text{Zinkchlorid}}{ZnCl_2} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O}$$

Viele Metalle lösen sich in Säuren unter Ausscheidung des Wasserstoffs derselben zu Salzen auf, z. B.

$$\underset{\text{Eisen}}{Fe} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Eisensulfat}}{FeSO_4} + \underset{\text{Wasserstoff.}}{2H}$$

Löst man Schwefelmetalle in Säuren auf, so bildet sich ein Salz, unter Entbindung von Schwefelwasserstoff:

$$\underset{\text{Eisen}}{FeS} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Eisensulfat}}{FeSO_4} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff.}}{H_2S}$$

In Wasser löslich sind die salpetersauren und essigsauren Salze, die meisten schwefelsauren Salze und Chlormetalle. Von den kohlensauren, kieselsauren und phosphorsauren Salzen lösen sich nur die der Alkalien in Wasser auf.

§ 148. Wie zersetzen sich die Salze? Ein Salz zerlegt sich:

1. Durch eine stärkere Säure z. B. Schwefelsäure, wobei ein Sulfat entsteht und die im Salz enthaltene Säure abgeschieden wird. Z. B.:

$$\underset{\text{Kaliumnitrat}}{2KNO_3} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Salpetersäure}}{2HNO_3} + \underset{\text{Kaliumsulfat.}}{K_2SO_4}$$

2. Durch eine starke Base z. B. ein Alkali, wobei das betreffende Metalloxyd, gewöhnlich als Hydroxyd, abgeschieden wird, während sich ein Alkalisalz bildet. Z. B.:

$$\underset{\text{Kupfersulfat}}{CuSO_4} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{2KHO} = \underset{\text{Kupferhydroxyd}}{Cu2HO} + \underset{\text{Kaliumsulfat.}}{K_2SO_4}$$

3. Durch ein anderes Salz. Hierbei findet ein Umtausch der Metalle statt (doppelte Wahlverwandtschaft); solche Umsetzungen treten stets ein, wenn sich ein unlösliches Salz ausscheiden kann, z. B. wenn schwefelsaure Salze mit Baryumnitrat zusammentreffen, wobei das unlösliche Baryumsulfat sich ausscheidet. Z. B.:

$$\underset{\text{Kaliumsulfat}}{K_2SO_4} + \underset{\text{Baryumnitrat}}{Ba2NO_3} = \underset{\text{Baryumsulfat}}{BaSO_4} + \underset{\text{Kaliumnitrat.}}{2KNO_3}$$

§ 149. Einteilung der Metalle. Man teilt die Metalle ein in:

A. Leichtmetalle, mit dem spez. Gew. unter 5; dieselben vermögen alle das Wasser zu zersetzen, Wasserstoff gasförmig abscheidend und sich in Hydroxyde verwandelnd.

a) Metalle der Alkalien: *Kalium*, *Natrium*, *Lithium* u. a. Ihre Hydroxyde, die „Alkalien", lösen sich leicht in Wasser, ebenso ihre kohlensauren Salze.

b) Metalle der alkalischen Erden: *Calcium*, *Baryum*, *Strontium*, *Magnesium*.
Ihre Hydroxyde, die „alkalischen Erden", lösen sich nur schwierig in Wasser; die kohlensauren Salze sind in reinem Wasser unlöslich.

c) Metalle der Erden: *Aluminium* u. a.
Ihre Oxyde und Hydroxyde, die „Erden", lösen sich nicht in Wasser.

B. Schwermetalle, mit dem spez. Gew. über 5. Ihre Oxyde und Hydroxyde lösen sich in Wasser nicht auf.

a) Unedle Metalle. Sie oxydieren sich allmählich an der Luft; ihre Oxyde halten in der Glühhitze den Sauerstoff fest.

α) In verdünnten Säuren lösen sich, unter Wasserstoffentwicklung auf: *Eisen*, *Kobalt*, *Nickel*, *Mangan*, *Zink*, *Kadmium*.
β) In verdünnten Säuren unlöslich, von Salpetersäure leicht oxydierbar: *Kupfer*, *Blei*, *Wismut*, *Zinn*, *Antimon*, *Arsen* u. a.
b) Edle Metalle: *Quecksilber*, *Silber*, *Gold*, *Platin* u. a. Sie oxydieren sich nicht an der Luft; ihre Oxyde verlieren in der Glühhitze den Sauerstoff.

---

18. Gewinnung der Metalle.

§ 150. Wie kommen die Metalle in der Natur vor? Die wenigsten Metalle finden sich gediegen in der Natur, wie das Gold, Platin, Quecksilber und Wismut. Die grosse Mehrzahl kommt vererzt, teils oxydisch, teils geschwefelt, teils in Salz-Verbindung vor. Die Erze bedürfen daher der Reduzierung, um metallisch zu werden. Je nachdem man die Metalle gebraucht, ist eine solche Reduktion Gegenstand eines hüttenmännischen Betriebes oder wird nur in den Laboratorien der Chemiker vorgenommen.

§ 151. Wie gewinnt man die Metalle?

1. Reduktion durch Kohle. Man reduziert alle oxydischen Erze im hüttenmännischen Betrieb durch Kohle, wobei Kohlenoxyd- oder Kohlensäuregas entweicht, während das reduzierte Metall zusammenschmilzt zum Metallkönig (Regulus), wie man es früher nannte — woher noch jetzt der Ausdruck regulinisches Metall stammt. Um dieses geschmolzene Metall vor dem oxydierenden Einflusse der Luft zu schützen, sorgt man für die Bildung einer Schlacke, die auf ihm schwimmt. Bedingung eines guten Verlaufs des Prozesses ist Leichtschmelzbarkeit der Schlacke, wodurch ein Zusammengehen der Metallpartikel ermöglicht wird. Die Schlacke ist stets eine Art Glas, aus den sandigen und erdig-kalkigen Teilen der sog. Gangart gebildet. Da häufig schwerflüssige, erdige Stoffe zugegen sind, so benutzt man in den meisten Fällen einen sog. Zuschlag zum Erze, indem man ihm bald Kalk, bald Sand beigiebt, je nachdem die Gangart vorzugsweise reich an Quarz oder alkalischen resp. erdigen Bestandteilen ist. Besondere sog. Flussmittel, die bei Arbeiten im kleinen zur Anwendung gelangen (wobei man sich der Tiegel bedient), sind: Borax, Flussspat, Glas.

Die Reduktion mittelst Kohle wird im kleinen in hessischen Tiegeln vorgenommen, worin man die mit Kohlenpulver gemischten Oxyde glüht; oder man erhitzt die Oxyde in Graphittiegeln (Passauer Tiegel).

Die hüttenmännische Reduktion geschieht in besonderen Öfen, in mehr hohen als weiten Schachtöfen, in denen die mit Kohle

gemischten Erze niedergeschmolzen werden. Bei der Eisengewinnung trägt man in den sog. Hochofen schichtweise Erz und Kohle ein; das geschmolzene Metall sammelt sich im unteren Teile und wird von Zeit zu Zeit abgelassen.

Bei den flüchtigen Metallen, Kalium, Natrium und Zink, gestaltet sich der Prozess zu einer Destillation. Die mit Kohle gemengten Erze werden in Röhren oder Cylindern geglüht, aus denen durch seitlich angebrachte Abzüge die Metalldämpfe in die Vorlage entweichen.

Gelangen Schwefelmetalle, wie z. B. Grauspiessglanzerz (Sb_2S_3), Blende (ZnS), Bleiglanz (PbS), zur Verhüttung mit Kohle, so müssen sie zuvor entschwefelt und in oxydische Erze verwandelt werden. Man nennt diesen Prozess Rösten und führt ihn entweder in Flammenöfen oder in Rösthaufen (Stadeln) aus. Das Rösten besteht im Abbrennen des Schwefels durch den Sauerstoff der Luft, wobei schweflige Säure entweicht, während das Metall sich oxydiert. In Flammenöfen setzt man die schwefelhaltigen Erze der Einwirkung der Flamme aus; die Rösthaufen formiert man in Form abgestumpfter Pyramiden aus abwechselnden Schichten von Erz und Brennmaterial, welches man entzündet. Dabei darf die Erhitzung nicht bis zum Schmelzen der Masse gesteigert werden. Das geröstete, oxydische Erz schmilzt man schliesslich mit Kohle im Schachtofen nieder.

2. Reduktion durch ein anderes Metall. Wenn man einer Metallverbindung ein anderes Metall zusetzt, welches mit grösserer Affinität ausgerüstet ist, so setzt sich das letztere in äquivalenter Menge an die Stelle des ersteren, dieses metallisch ausscheidend. So vermögen Zink und Eisen alle übrigen Schwermetalle aus ihren Salzen zu verdrängen. Legt man einen Eisenstab oder Zinkblech in eine Kupferlösung, so wird Kupfer darauf abgeschieden und eine äquivalente Menge Eisen resp. Zink aufgelöst.

$$\underset{\text{schwefelsaures Kupferoxyd}}{CuSO_4} + \underset{\text{Eisen}}{Fe} = \underset{\text{Kupfer}}{Cu} + \underset{\text{schwefelsaures Eisenoxydul.}}{FeSO_4}$$

Man kann die Schwermetalle nach folgender Reihe ordnen, in der jedes Glied die nachfolgenden aus ihren Verbindungen ausscheidet, durch die vorhergehenden aber selbst ausgeschieden wird:

Zink und Eisen, Zinn, Kupfer, Wismut, Antimon, Quecksilber, Silber, Gold.

Legt man eine Kupfermünze in eine Quecksilber- oder Silberlösung, so überzieht sie sich bald mit einer weissen Metallschicht.

Hüttenmännisch wird diese Methode beispielsweise beim Bleiglanz, Spiessglanz und anderen Schwefelmetallen benutzt, welche man mit Eisen zusammenschmilzt. Über dem regulinischen Blei, Antimon u. a. schwimmt das gebildete Schwefeleisen als Schlacke.

$$\underset{\text{Schwefelblei}}{PbS} + \underset{\text{Eisen}}{Fe} = \underset{\text{Blei}}{Pb} + \underset{\text{Schwefeleisen.}}{FeS}$$

Die Metalle der Erden, z. B. das Aluminium und Magnesium, gewinnt man durch Schmelzen ihrer Chloride oder Fluoride mittelst Natriums, wobei Chlor- resp. Fluornatrium das regulinische Metall als Schlacke bedeckt.

3. Reduktion durch Wasserstoffgas. Sämmtliche Schwermetalle werden in höherer Temperatur durch Wasserstoffgas reduziert; die Oxyde liefern dabei Wasser, die Schwefelmetalle Schwefelwasserstoffgas:

$$\underset{\text{Eisenoxyd}}{Fe_2O_3} + \underset{\text{Wasserstoff}}{6H} = \underset{\text{Eisen}}{2Fe} + \underset{\text{Wasser.}}{3H_2O}$$

$$\underset{\text{Schwefelantimon}}{Sb_2S_3} + \underset{\text{Wasserstoff}}{6H} = \underset{\text{Antimon}}{2Sb} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff.}}{3H_2S}$$

Man leitet das Wasserstoffgas über die erhitzte Metallverbindung. Pulveriges Metall bleibt zurück. Bei den oxydischen Verbindungen gelingt diese Reduktion noch beim Eisen und Zink, aber weder beim Mangan, noch bei den Leichtmetallen, welche in umgekehrter Weise mit Leichtigkeit das Wasser zersetzen. Bei den Schwefelmetallen ist die Reduktion durch Wasserstoffgas nicht in dem Umfange statthaft wie bei den Oxyden und gelingt schon beim Schwefelkupfer, Schwefeleisen und Schwefelzink nicht mehr.

α) Alkalimetalle.
(Kalium, Natrium, Lithium, Rubidium, Cäsium.)

19. Kalium und seine Salze. K = 39.

§ 152. Eigenschaften und Gewinnung des Kaliums. Das Kalium*) ist ein weiches, mit dem Messer schneidbares, auf frischer Schnittfläche glänzendes Metall, welches sich an der Luft sehr schnell oxydiert und deshalb unter Steinöl aufbewahrt wird. Auf dem Wasser schwimmt es (spez. Gew. 0,86), zischend hin und her fahrend und das entwickelte Wasserstoffgas infolge der starken Erhitzung entzündend; dabei löst sich Kaliumhydroxyd (Kalihydrat) im Wasser auf.

$$\underset{\text{Kalium}}{K} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{KHO} + \underset{\text{Wasserstoff.}}{H}$$

Beim Erhitzen schmilzt das Kalium (bei 62°) zu einer quecksilberähnlichen Flüssigkeit, welche sich in noch höherer Temperatur verflüchtigt; bei Luftzutritt verbrennen seine Dämpfe mit violetter Flamme zu Kaliumoxyd (Kali). Mit derselben violetten Flamme verflüchtigen sich alle Kaliumsalze.

Das Kalium wurde nebst dem Natrium zuerst 1807 von H. Davy mittelst galvanischer Zersetzung des Kalis isoliert; es

*) „Kali“ ist arabischen Ursprungs (Aschensalz); „Alkali“ heisst „das Kali“.

findet sich nicht frei in der Natur, aber vielfach in Salzverbindungen, zumal mit Kieselsäure und Thonerde als Feldspat (Doppelsilikat von Kali und Thonerde), ein wesentlicher Gemengteil im Granit (Urgebirge). Bei dessen Verwitterung gelangt das Kali, mit der Kohlensäure der Atmosphäre sich verbindend, im Quellwasser zur Lösung, wird von der Pflanzenwelt aufgenommen und im Pflanzenkörper an organische Säuren gebunden. Durch Einäschern der Pflanzen gewinnen wir es wieder als kohlensaures Kali, wesentlichsten Bestandteil der Holzasche. Man nannte deshalb das Kali in früherer Zeit vegetabilisches Alkali. Erhitzt man ein inniges Gemenge von kohlensaurem Kali mit Kohle (wozu man den verkohlten Weinstein benutzt) in einer eisernen Flasche, die mit seitlichem Abzugsrohr versehen ist, so reduziert sich das Kalium, seine grünen Dämpfe verdichten sich in der mit Steinöl versehenen kupfernen Vorlage zu Tropfen und erstarren darin.

Das Kalium ist ein einwertiges Metall, welches sich mit den Salzbildnern zu Haloïdsalzen, mit Sauerstoff zu einem Suboxyd, Oxyd und Superoxyd verbindet, von denen nur das Oxyd, gewöhnlich Kali genannt (K_2O) und dessen Hydrat, das Kaliumhydroxyd (KHO) für uns wichtig sind. Seine Verbindungen bewirken eine Verstärkung des Herzschlags, sind daher in grossen Gaben gesundheitsgefährlich.

Zur Darlegung der Kaliumverbindungen diene folgende Zusammenstellung einiger derselben*):

KCl	Chlorkalium	K_2O	Kaliumoxyd	KHO	Kaliumhydroxyd
KBr	Bromkalium	K_2S	Kaliumsulfid	KHS	Kaliumhydrosulfid
KJ	Jodkalium				
	KNO_3	Kaliumnitrat		K_2CO_3	Kaliumkarbonat
	$KClO_3$	Kaliumchlorat		K_2SO_4	Kaliumsulfat.

Erkennung der Kaliumverbindungen: Von den Kalisalzen zeichnen sich durch Schwerlöslichkeit das doppeltweinsaure Kali und Kaliumplatinchlorid aus, daher dienen Weinsäure und Platinchlorid als Reagentien auf Kalium; jene erzeugt einen weissen, dieses einen gelben Niederschlag, im Falle die Lösungen nicht zu sehr verdünnt sind. Andererseits erkennt man die Kaliumverbindung an der violetten Färbung, welche sie der Weingeistflamme erteilen, wenn man sie am Öhr des Platindrahts in dieselbe einführt.

§ 153. Sauerstoffverbindungen des Kaliums. a) Das in der Holzasche enthaltene Kaliumkarbonat oder kohlensaure Kali (K_2CO_3) wird mit Wasser ausgelaugt, zur Trockne eingedampft und als Pottasche (Cineres clavellati) in den Handel ge-

*) Die frühere Äquivalentformel war für das Kali (KO), für das Kalihydrat (KO,HO); für das salpetersaure Kali (KO,NO_5), für das schwefelsaure Kali (KO,SO_3); für das kohlensaure Kali (KO,CO_2); für das doppeltkohlensaure Kali ($KO,2CO_2$).

bracht. Es bildet dann eine weisse, oft bläuliche, stark laugenhafte, an der Luft feucht werdende, krümliche Masse, welche mit Säuren stark aufbraust und (nicht selten bis zu) $^1/_3$—$^1/_5$ schwefelsaures und kieselsaures Kali sowie Chlorkalium enthält.

Kalium carbonicum crudum. Zur Reinigung wird die Pottasche mit gleichviel Wasser zwölf Stunden stehen gelassen, die klare Lösung von dem Bodensatz (schwefelsaurem Kali) abgegossen und in einem eisernen Kessel zur Trockne verdampft. Diese gereinigte Pottasche ist das rohe kohlensaure Kali der Pharm. Germ. II, mit noch kleinen Mengen kieselsaurem Kali und Chlorkalium, und klarlöslich in gleichviel Wasser. Die Pharm. Germ. verlangt mindestens 90% K_2CO_3 und bestimmt diesen Gehalt durch massanalytische Sättigung mit Normalsalzsäure.

Kalium bicarbonicum. Leitet man Kohlensäuregas in eine klare Pottaschelösung, so krystallisiert das Kaliumbikarbonat oder doppeltkohlensaure Kali ($KHCO_3$) aus; die Verunreinigungen der Pottasche (Chlorkalium u. a.) bleiben in der Mutterlauge.

$$\begin{matrix} K \\ K \end{matrix}\Big\} CO_3 + CO_2 + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\Big\} O = \begin{matrix} KHCO_3 \\ KHCO_3 \end{matrix}$$

Kaliumkarbonat — Kohlensäuregas — Wasser — Kaliumbikarbonat.

Das doppeltkohlensaure Kali stellt farblose, luftbeständige Prismen dar. Es wird bei Bereitung vieler Kaliumpräparate an Stelle des reinen kohlensauren Kalis (welches aus ihm erst gebildet wird) angewendet, und es darf in ihm (nach Übersättigung mit Säure) weder durch Baryumsalze ein Gehalt an schwefelsaurem Kali, noch durch Silbersalze Chlorkalium nachgewiesen werden; auch sei es frei von Kaliumkarbonat.

Kalium carbonicum (purum). Aus dem doppeltkohlensauren Kali gewinnt man durch Erhitzen in einem eisernen Kessel reines kohlensaures Kali, Kaliumkarbonat (K_2CO_3), wobei Kohlensäuregas und Wasserdampf entweichen. Früher bereitete man dieses Salz durch Verpuffen von Weinstein mit Salpeter und nannte es Weinsteinsalz (Sal Tartari, Kali carbonicum e Tartaro). Eine 33%ige wässerige Lösung des reinen kohlensauren Kalis ist der Liquor Kalii carbonici, mit dem spez. Gew. = 1,33.

Prüfung des Kaliumkarbonats: Die wässerige Lösung darf sich nicht verändern mit Schwefelammonium (dunkle Färbung: *Eisen*) und kohlensaurem Ammoniak (weisse Trübung: *Thonerde*), sie muss rein weiss gefällt werden durch Silbernitrat (Bräunung beim Erwärmen: *unter schwefligsaures Kali*); die angesäuerte Lösung darf nicht getrübt werden durch H_2S (schwarz: *Kupfer, Blei*), Baryumnitrat (weiss: *schwefelsaures Kali*), Silbernitrat (weiss: *Chlorkalium*); ausserdem wird es geprüft auf *Cyankalium* und *Salpeter* durch Eisensulfat.

Liquor Kali caustici. Wird in eine siedende Pottaschelösung gelöschter Kalk eingetragen, so scheidet sich kohlensaures

Kalk aus, während Kaliumhydroxyd, Kalihydrat (KHO), in Lösung bleibt:

$$\underset{\text{kohlensaures Kali}}{KO_3C_2} + \underset{\text{Kalkhydrat}}{Ca2HO} = \underset{\text{kohlensaurer Kalk}}{CaCO_3} + \underset{\text{Kalihydrat.}}{2KHO}$$

Man dampft die klar abgegossene Flüssigkeit bis zum spez. Gew. 1,144 ein, wo sie nahezu 15% KHO enthält und die Kalilauge darstellt. Dampft man sie in silbernen Schalen soweit ein, dass die Masse ruhig schmilzt, und giesst sie in Stangenformen, so erhält man das geschmolzene Ätzkali, **Kalium causticum fusum**, in Form weisser, stark ätzender, an der Luft zerfliessender Stängelchen.

Beide Präparate dürfen, mit Säure übersättigt, nicht gefällt werden durch Silbernitrat (weiss: *Chlorkalium*) oder Baryumnitrat (weiss: *schwefelsaures Kali*); sie dürfen nur so wenig *Kohlensäure* enthalten, dass nach dem Kochen mit der 4- resp. 15fachen Menge Kalkwasser das Filtrat mit Säure nicht mehr aufbrause. Auf *Salpeter* werden sie mit Eisenvitriollösung geprüft.

b) **Kalium nitricum.** Das Kaliumnitrat oder salpetersaure Kali (KNO_3), gewöhnlich Salpeter (Nitrum) genannt, findet sich fertig gebildet in der Natur, zumal in Ostindien. Ein farbloses, leicht in Wasser, nicht in Weingeist lösliches Salz, von kühlend salzigem Geschmack, krystallisiert in sechsseitigen, gestreiften und zugespitzten Säulen, deren Grundfläche ein Rhombus ist. Es ist ein wesentlicher Gemengteil des Schiesspulvers (75% Salpeter, 12% Schwefel, 13% Kohle), bei dessen Verpuffung die Kohle zu Kohlensäure oxydiert wird; der Schwefel bleibt mit dem Kalium als Schwefelkalium zurück, der Stickstoff entweicht gasförmig. Auf glühende Kohlen gestreut, ruft der Salpeter eine ähnliche Verpuffung unter Funkensprühen hervor. Für sich geglüht, verliert er Sauerstoff, wird erst zu salpetrigsaurem Kali, schliesslich zu Kali (K_2O); sein Glührückstand besitzt daher starkalkalische Eigenschaften. (Unterschied vom chlorsauren Kali.)

Prüfung des Salpeters: Seine Lösung darf sich nicht trüben durch H_2S (dunkel: *Kupfer, Blei*), Silbernitrat (weiss: *Chlornatrium*, die gewöhnlichste Verunreinigung des Salpeters), Baryumnitrat (weiss: *schwefelsaures Kali*).

c) **Kalium sulfuricum.** Das Kaliumsulfat oder schwefelsaure Kali (K_2SO_4), früher Doppelsalz (Sal duplicatum), auch Tartarus vitriolatus genannt, ist ein Nebenprodukt bei der Pottaschereinigung, aus der Mutterlauge der Salzsolen, aus der Rübenmelasse u. a. Ein hartes, luftbeständiges, farbloses Salz in rhombischen Säulen, welches sich in Wasser ziemlich schwer löst.

Prüfung des Kaliumsulfats: Die Lösung darf sich nicht trüben durch Schwefelammonium (schwarz: *Eisen, Blei, Kupfer*), noch durch Ammoniumoxalat (weiss: *Kalk*), noch durch Silbernitrat (weiss: *Chlorkalium*); auch wird sie mit Eisenvitriol auf *Salpeter* geprüft.

d) **Kalium chloricum.** Das Kaliumchlorat oder chlor-

saure Kali ($KClO_3$), krystallisiert in weissen, glänzenden Blättchen oder Tafeln, welche sich in kaltem Wasser etwas schwer lösen. Es bildet sich beim Einleiten von Chlorgas in heisse Kalilauge; dabei entstehen chlorsaures Kali und Chlorkalium; ersteres krystallisiert als schwerlösliches Salz aus, letzteres bleibt in der Mutterlauge.

$$\underset{\text{Kalihydrat}}{6KHO} + \underset{\text{Chlor}}{6Cl} = \underset{\text{Kaliumchlorat}}{KClO_3} + \underset{\text{Chlorkalium}}{5KCl} + \underset{\text{Wasser.}}{3H_2O}$$

Das chlorsaure Kali giebt beim Erhitzen seinen ganzen Sauerstoffgehalt ab, sich in Chlorkalium verwandelnd; wenn es mit brennbaren Körpern (Schwefel, Kohle, Phosphor, Schwefelmetallen, Zucker, Stärkemehl u. dgl.) zusammengerieben oder geschlagen wird, geschieht dies unter heftiger Explosion, so dass man solche Mischungen nur mit äusserster Vorsicht anfertigen darf. Man zerreibe stets das chlorsaure Kali für sich und mische es dem übrigem Gemenge leichthin mit dem Löffel (!) bei. Auf glühende Kohlen geworfen, verpufft es mit violetter Flamme unter Funkensprühen, wie der Salpeter. Man benutzt es zu bengalischem Feuer*), sowie zu den schwedischen Zündhölzchen, deren mit chlorsaurem Kali und Schwefelantimon bestrichene Köpfe an einer amorphen Phosphor enthaltenden Reibfläche gestrichen werden.

Prüfung des Kaliumchlorats: Seine Lösung darf nicht getrübt werden durch H_2S (dunkel: *Kupfer*, *Blei*), oxalsaures Ammoniak (weiss: *Kalk*), Silbernitrat (weiss: *Chlorkalium*); geglüht darf es keinen alkalisch reagierenden Rückstand hinterlassen (*Salpeter*).

e) **Kalium aceticum.** Das essigsaure Kali oder Kaliumacetat ($KC_2H_3O_2$), ist ein weisses, sehr leicht zerfliessliches Salz, dessen 33 % wässerige Lösung den **Liquor Kalii acetici** darstellt. Sowohl das trockne Salz, wie seine Lösung wird durch Sättigung des doppeltkohlensauren Kalis mit verdünnter Essigsäure gewonnen, wobei die Kohlensäure entweicht.

$$\underset{\text{Kaliumbikarbonat}}{KHCO_3} + \underset{\text{Essigsäure}}{H(CH_3O_2)} = \underset{\text{Kaliumacetat}}{K(CH_3O_2)} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Kohlensäuregas.}}{CO_2}$$

Prüfung: Die wässerige Lösung des Kaliumacetats darf sich nicht trüben durch H_2S (schwarz: *Blei, Kupfer*) oder Schwefelammonium (schwarz: *Eisen*); die angesäuerte Lösung desgleichen nicht durch Baryum- und Silbernitrat (weiss: Kalium*sulfat* resp. *Chlor*kalium).

§ 154. Haloidsalze des Kaliums. **Kalium bromatum** und **K. jodatum.** Löst man Brom resp. Jod in Kalilauge auf, so entsteht Brom- resp. Jodkalium, neben bromsaurem oder jodsaurem Kali; wird die gewonnene Lösung zur Trockne verdampft und mit etwas Holzkohlenpulver schwach geglüht, so reduziert sich das bromsaure

*) Rotfeuer aus $66^2/_3$ % salpetersaurem Strontian, 22 % Schwefel, 3 % Kohle, $8^1/_3$ % chlorsaurem Kali.

Weissfeuer aus 69 % Salpeter, 21 % Schwefel, 10 % Schwefelantimon.

Grünfeuer aus 57 % salpetersaurem Baryt, 19 % Schwefel, 24 % chlorsaurem Kali.

resp. jodsaure Kali zu Brom- resp. Jodkalium. Beim Auflösen des Glührückstandes resultiert dann eine reine Bromkalium- resp. Jodkaliumlösung, aus der das Salz durch Krystallisation gewonnen wird.

$$\text{I.}\quad \underset{\text{Kalihydrat}}{6KHO} + \underset{\text{Jod}}{6J} = \underset{\text{Jodkalium}}{5KJ} + \underset{\text{jodsaures Kali}}{KJO_3} + \underset{\text{Wasser.}}{3H_2O}$$

$$\text{II.}\quad \underset{\text{jodsaures Kali}}{KJO_3} + \underset{\text{Kohle}}{3C} = \underset{\text{Jodkalium}}{KJ} + \underset{\text{Kohlenoxydgas.}}{3CO}$$

Das Bromkalium (KBr), sowie das Jodkalium (KJ), stellen einander sehr ähnliche, weisse, kubische Krystalle dar, die sich leicht in Wasser, schwieriger in Weingeist auflösen.

Prüfung von Bromkalium: Das Salz darf befeuchtetes Lackmuspapier nicht bläuen (*kohlensaures Kali*), am Öhr eines Platindrahts erhitzt die Flamme nicht gelb färben (*Natrium*), noch durch verd. Schwefelsäure sich gelb färben (Rückhalt an *bromsaurem* Kali, durch welche Brom frei gemacht und die Flüssigkeit färben würde). Man prüft das Salz auf einen Gehalt an *Chlorkalium* durch Titrieren mit Zehntelnormal-Silberlösung; ein grösserer Gebrauch derselben zeigt nämlich Chlor an, weil dieses wegen seines bedeutend kleineren Atomgewichtes mehr Silbernitrat zur Fällung beansprucht, als das Brom mit seinem doppelt so hohen Atomgewicht (Cl = 35,5; Br = 80; also KCl = 74,5; KBr = 119. Mithin erfordert KCl anderthalb soviel $AgNO_3$ wie KBr). Ein Gehalt an *Jodkalium* giebt sich beim Versetzen der Lösung mit einigen Tropfen Eisenchlorid und Chloroform durch die violette Färbung des letzteren zu erkennen.

Prüfung von Jodkalium: Beigemischtes *Chlorkalium* wird erkannt, indem man die Salzlösung in Ammoniak durch Silbersalpeter ausfällt, wobei etwa entstandenes Chorsilber im Ammoniak gelöst bleibt, nicht aber das Jodsilber. Säuert man das Filtrat mit Salpetersäure an, so scheidet sich das aufgenommene Chlorsilber wieder aus. — Im übrigen stimmt die Prüfung des Salzes mit der des Bromkaliums überein.

§ 155. Schwefelverbindungen des Kaliums. Das Kalium bildet mit dem Schwefel ein Monosulfid: Einfach-Schwefelkalium (K_2S), und 4 Supersulfide: Zweifach-, Dreifach-, Vierfach- und Fünffach-Schwefelkalium (K_2S_2, K_2S_3, K_2S_4, K_2S_5). Offizinell sind nur Gemenge dieser Supersulfide mit schwefelsaurem Kali, wie man sie durch Zusammenschmelzen von 2 Teilen Pottasche mit 1 Teil Schwefel gewinnt. Wegen der leberbraunen Farbe der geschmolzenen Masse wurde sie Schwefelleber genannt.

$$\underset{\text{Kaliumkarbonat}}{4K_2CO_3} + \underset{\text{Schwefel}}{10S} = \underset{\text{Kaliumsulfat}}{K_2SO_4} + \underset{\text{Kaliumtrisulfid}}{3K_2S_3} + \underset{\text{Kohlensäure.}}{4CO_2}$$

Kalium sulfuratum (ad balneum). Die gewöhnliche Schwefelleber wird aus roher Pottasche und sublimiertem Schwefel bereitet und dient zu Waschwasser und Schwefelbädern.

Das reine Kalium sulfuratum, aus reinem kohlensauren Kali und gereinigten Schwefelblumen bereitet, dient zum innerlichen Gebrauch.

Beide stellen grünlich-gelbe, an der Luft zerfliessliche und nach Schwefelwasserstoff riechende, in Wasser völlig lösliche Stücke dar. Weingeist nimmt nur das Dreifach-Schwefelkalium mit gelbroter Farbe

auf. Unter schlechtem Verschluss oxydiert sich die Schwefelleber allmählich zu geruchlosem, weisslichem, unterschwefligsaurem Kali.*)

Versuche.

1. Wasserzersetzung durch Kalium. Man werfe ein erbsengrosses Stückchen Kalium in eine Wanne mit Wasser; es fährt zischend auf dessen Oberfläche umher, das entweichende Wasserstoffgas entzündend und die Flamme durch sein eigenes Verdampfen violett färbend. Schliesslich zergeht es unter Dekrepitation, wogegen man sich durch eine Glastafel schützen muss, wenn man sich nicht in gewisser Entfernung halten will. Das Wasser, worin sich das Kali gelöst hat, bläuet rotes Lackmuspapier.

2. Verbrennung von Kalium. Ein kleines Stück Kalium schmelze man in einem eisernen Pfännchen über der Lampe; es entzündet sich bald nach dem Flüssigwerden und verbrennt mit violetter Flamme zu Kali (K_2O), einer festen Masse, die sich in wenig Wasser zu einer laugenhaften Flüssigkeit auflöst.

3. Versuche mit chlorsaurem Kali. a) Ein linsengrosses Stückchen Phosphor trockne man mit Fliesspapier ab und bedecke es an einem feuersicheren Orte im direkten Sonnenlichte mit einer Messerspitze voll chlorsaurem Kali; unter starkem Knall wird sich der Phosphor entzünden. — b) In ein Champagnerglas gebe man eine Messerspitze voll chlorsaures Kali, darauf Wasser und ein linsengrosses Phosphorstückchen; nun lasse man aus einer Pipette vorsichtig englische Schwefelsäure zum Salz herabfliessen, es entwickelt sich gelbes Unterchlorsäuregas, worin der Phosphor unter Wasser verbrennt.

Praktische Übungen.

1. Kalium carbonicum purum. Grobgepulvertes doppeltkohlensaures Kali erhitze man in einem (tarierten) blanken eisernen Kessel, unter Umrühren, so lange noch Wasserdämpfe entweichen, bis 69 Proz. restieren; den Rückstand bringe man noch heiss in das wohl zu verschliessende Standgefäss.

2. Liquor Kali caustici. Man lasse 2 Teile Pottasche mit gleichviel Wasser über Nacht stehen, giesse dann klar ab, koliere den Rest und bringe die Flüssigkeit in einem blanken eisernen Kessel zum Sieden, nachdem sie mit 20 Teilen Wasser verdünnt worden. In die siedende Lauge trage man 1 Teil gebrannten, zuvor mit 4 Teilen Wasser zum Brei gelöschten Kalk portionenweise ein, bis eine filtrierte Probe mit verdünnter Schwefelsäure nicht mehr aufbraust. Alsdann hebe man den Kessel vom Feuer, lasse bedeckt absetzen, giesse die klare Lauge ab (am besten mit einem Heber), rühre den Bodensatz nochmals mit 4 Teilen Wasser an und dekantiere ihn nach einiger Zeit. Die vereinigten Flüssigkeiten koche man in dem gereinigten Kessel bis auf etwa 8 Teile ein, dass ihr spez. Gewicht 1,144 betrage.

Stöchiometrische Aufgaben.

1. Wieviel Prozent kohlensaures Kali hinterlässt doppeltkohlensaures Kali beim Erhitzen? — Antw. $2KHCO_3 : K_2CO_3 = 2\,(39 + 1 + 12 + 48) : (78 + 12 + 48)$; $x = 69$ Prozent.

2. Weshalb vermag der Kalk dem kohlensauren Kali die Kohlensäure zu entreissen, da doch das Kali die stärkere Base ist? — Antw. Weil der kohlensaure Kalk unlöslich in der Flüssigkeit ist.

---

*) $\underset{\text{Kaliumtrisulfid}}{K_2S_3} + \underset{\text{Sauerstoff}}{3O} = \underset{\text{Kaliumthiosulfat}}{K_2S_2O_3} + \underset{\text{Schwefel}}{S}$.

20. Das Natrium und seine Salze. Na = 23.

§ 156. Was ist das Natrium? Das Natrium*) ist ein weisses, in allen Dingen dem Kalium ähnliches Metall, aber etwas schwerer (spez. Gew. 0,97), mit etwas höherem Schmelzpunkte und gelber Färbung seiner Dämpfe. Man gewinnt es, wie das Kalium, durch Destillation eines Gemenges aus kohlensaurem Natron mit Kohle. Kaltes Wasser wird zwar vom Natron zersetzt, jedoch gelangt das dabei entwickelte Wasserstoffgas nicht zur Entzündung; bei Anwendung heissen Wassers tritt Entzündung ein, und das Gas brennt mit der gelben Flamme des Natriums.

Das Natrium ist, gleich dem Kalium, ein einwertiges Metall, dessen Verbindung mit Sauerstoff, das Natron (Na_2O), sowie die mit Schwefel (1 Monosulfid und 4 Supersulfide) und den Salzbildnern denen des Kaliums entsprechen**). In der Natur kommt es vorzugsweise an Chlor gebunden — Chlornatrium, NaCl — vor, ausserdem als salpetersaures, doppeltborsaures und anderthalb kohlensaures Salz. Sein Vorkommen ist also vornehmlich ein mineralisches, in früherer Zeit hiess es daher Alkali minerale.

Erkennung der Natriumverbindungen: Man unterscheidet die Natriumverbindungen von denen des Kaliums: 1. durch die gelbe Färbung, welche sie der Weingeistflamme erteilen; 2. durch ihre Leichtlöslichkeit in Wasser, selbst bei dem sauren weinsauren Natron.

§ 157. Haloidsalze des Natriums. 1. Das Chlornatrium (NaCl) findet sich a) als Steinsalz in oft mächtigen Lagern z. B. bei Wieliczka (bei Krakau), wo es bergmännisch in grossen, durchscheinenden, farblosen oder rötlichen Stücken gewonnen wird; b) als Seesalz im Meerwasser (zu 2,5%), woraus es beim Eindunsten in abgeschlossenen Bassins (an der spanischen und französischen Küste) auskrystallisiert; c) als Kochsalz, gewonnen aus den Salzsolen (Solquellen) durch Einkochen. Dieses enthält stets mechanisch eingeschlossenes Wasser, sog. Dekrepitationswasser, welches beim Erhitzen ein Verknistern der Salzkrystalle verursacht.

Gewinnung des Kochsalzes. Salzsolen von höherem Gehalte gelangen sofort zum Versieden; geringhaltige unterwirft man zuvor einer Konzentration, indem man sie wiederholt durch hochaufgeschichtetes Dornreisig — sog. Gradierwerke — herabträufeln lässt, wobei die durchstreifende Luft eine bedeutende Verdunstung veranlasst. Der in der Sole enthaltene kohlensaure

*) Natrium von Trona, dem natürlich vorkommenden kohlensauren Natron.

**) Die ältere Äquivalentformel war für Natron (NaO), für Natronhydrat (NaO,HO), kohlensaures Natron (NaO,CO_2), schwefelsaures Natron (NaO,SO_3).

Kalk setzt sich dabei fest auf das Reisig an. Ist der Salzgehalt auf 15—20% gestiegen, so ist die Sole siedwürdig und kommt zum Versieden. Das Salz krystallisiert dabei in kleinen, treppenförmig gehäuften Würfeln.

Das Steinsalz ist das reinste der genannten Sorten. Das Kochsalz, noch mehr das Seesalz, führen meistens Chlormagnesium und bekunden dies durch ihr Feuchtwerden an der Luft.

Natrium chloratum. Man reinigt das Kochsalz durch Versetzen seiner Lösung mit etwas Soda, worauf die von der abgeschiedenen kohlensauren Magnesia abfiltrierte Flüssigkeit zur Trockne verdampft wird. Das gereinigte Chlornatrium stellt ein trocknes, krystallinisches Pulver dar, welches an der Luft nicht feucht wird.

Prüfung: Die Lösung des Chlornatriums, mit Ammoniak versetzt, darf weder mit phosphorsaurem Natron, noch mit oxalsaurem Ammoniak eine Trübung geben *(Mangnesium, Calcium)*; sie muss auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser sowie von Schwefelammonium klar bleiben (Trübung: *Schwermetalle!*).

Wasser lösst etwa seinen dritten Teil Chlornatrium auf und zwar — was bemerkenswert ist — in der Siedhitze nur wenig mehr als in gewöhnlicher Temperatur. Eine heissgesättigte Lösung lässt daher beim Abkühlen kein Salz auskrystallisieren.

2. **Natrium bromatum.** Das Bromnatrium (NaBr) ist ein in Wasser, auch in Weingeist lösliches, weisses Salzpulver, welches analog dem Bromkalium dargestellt und in ähnlicher Weise auf seine Reinheit geprüft wird.

3. **Natrium jodatum.** Das Jodnatrium (NaJ) stellt ein weisses, an der Luft leicht feucht werdendes, in Wasser und in Weingeist leicht lösliches Salzpulver dar. Seine Darstellung und Prüfung ist derjenigen des Jodkaliums analog. Man kann das Jodnatrium auch in ausgebildeten Krystallen erhalten; dieselben enthalten 2 Moleküle Krystallwasser und verwittern sehr schnell.

§ 158. Sauerstoffverbindungen des Natriums.

a) **Natrium sulfuricum.** Aus dem Kochsalz bereitet man zunächst durch Zersetzung mit Schwefelsäure in Flammenöfen das Natriumsulfat oder schwefelsaure Natron, (Na_2SO_4 + 10 aq.), gewöhnlich nach seinem Entdecker, dem Arzte Glauber (1604—1670), Glaubersalz (Sal mirabile Glauberi) genannt. Dieses Salz krystallisiert in wasserhellen, schiefen rhombischen Säulen mit 10 Molekülen Krystallwasser.

$$\underset{\text{Chlornatrium}}{2NaCl} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{schwefelsaures Natron}}{Na_2SO_4} + \underset{\text{Chlorwasserstoff.}}{2HCl}$$

Die Glaubersalzkrystalle lösen sich im Wasser leicht auf, am meisten bei lauer Wärme (33°), worin sich das Salz in seinem dritten Teile Wasser löst; von Weingeist werden

sie nicht aufgenommen. Um beigemengtes Chlornatrium völlig zu entfernen, reinigt man das rohe Glaubersalz durch Umkrystallisierung aus heissgesättigter Lösung.

Prüfung des Natriumsulfates: Die Lösung darf weder getrübt werden durch H_2S resp. Schwefelammonium (dunkle Trübung: *Kupfer* und *Blei*, resp. *Eisen*), noch durch oxalsaures Ammoniak (weiss: *Kalk*); mit Ammoniak versetzt auch nicht durch phosphorsaures Natron (weiss: *Magnesia*). Silbernitrat darf sie höchstens etwas trüben (weiss: *Chlornatrium*).

Beim Erhitzen schmilzt das Glaubersalz leicht in seinem Krystallwasser und wird nach dessen Verjagung bei 100° wieder fest (zu wasserfreiem schwefelsauren Natron).

Natrium sulfuricum siccum. An trockener Luft verwittert das Glaubersalz, unter Verlust seines Krystallwassers (56%), und zerfällt schliesslich zu einem weissen, nur das halbe Gewicht betragenden Pulver, dem getrockneten Glaubersalz (Na_2SO_4). Man gebraucht dasselbe zu Pulvermischungen.

b) Das Natriumkarbonat oder kohlensaure Natron ($Na_2CO_3 + 10$ aq.), gemeinlich Soda genannt, wurde früher ausschliesslich aus der Asche von Seetangen (Varech) und gewisser Strandpflanzen, z. B. Salsola- und Salicornia-Arten (Barilla in Spanien, Salicor und Blanquette in Frankreich), gewonnen; es findet sich als anderthalbkohlensaures Salz (sog. Trona) in einigen Seeen der Berberei. Die grosse Menge der Soda, welche jetzt gebraucht wird, bereitet man künstlich aus dem Glaubersalz, nach folgender, 1791 von Le Blanc erfundenen Methode:

Sodafabrikation. Das aus Kochsalz und Schwefelsäure erzielte schwefelsaure Natron wird mit Kohle und kohlensaurem Kalk (Kalkstein, Kreide) innig gemengt und in Flammenöfen geglüht. Dabei wirkt die Kohle reduzierend auf das schwefelsaure Natron, es entsteht Schwefelnatrium und Kohlenoxydgas; ersteres setzt sich mit dem kohlensauren Kalk um in kohlensaures Natron und Schwefelcalcium:

I. $\underset{\text{Natriumsulfat}}{Na_2SO_4} + \underset{\text{Kohle}}{4C} = \underset{\text{Schwefelnatrium}}{Na_2S} + \underset{\text{Kohlenoxyd}}{4CO}$

II. $\underset{\text{Schwefelnatrium}}{Na_2S} + \underset{\text{Calciumkarbonat}}{CaCO_3} = \underset{\text{Natriumkarbonat}}{Na_2CO_3} + \underset{\text{Schwefelcalcium}}{CaS}$

Das Schwefelcalcium findet noch überschüssigen kohlensauren Kalk vor und verwandelt sich in Calciumoxysulfid ($2CaS + CaO$), welches bei der nachfolgenden Behandlung der Schmelzmasse mit Wasser ungelöst bleibt, während das kohlensaure Natron davon aufgenommen wird und nach dem Eindampfen auskrystallisiert.

Natrium carbonicum crudum. Die im Handel vorkommende Soda ist das rohe kohlensaure Natron und noch mit schwefelsaurem Natron und Chlornatrium verunreinigt.

Natrium carbonicum. Durch Umkrystallisierung aus heissgesättigter Lösung gewinnt man das reine kohlensaure Natron,

wobei jene Verunreinigungen in der Mutterlauge bleiben. Das Salz erscheint, wie das Glaubersalz, in wasserhellen, schiefen rhombischen Säulen, welche sich in lauwarmem Wasser ebenso leicht wie jenes auflösen; es unterscheidet sich von ihm durch laugenhaften Geschmack, stark alkalische Reaktion und Aufbrausen mit Säuren.

Prüfung: Die gereinigte Soda muss frei sein von *Schwermetallen*, darf daher mit H_2S-Wasser und Schwefelammonium keine Trübung geben, die angesäuerte Lösung darf weder durch Silber-, noch durch Barytsalze getrübt werden (weiss: *Chlornatrium* resp. *schwefelsaures* Natron). Die nötige Alkalität wird durch Sättigung mit Normalsalzsäure festgestellt.

Natrium carbonicum siccum. An trockner Luft verwittert die Soda, unter Verlust von Krystallwasser (63 %), und zerfällt schliesslich zu einem, das halbe Gewicht betragenden weissen Pulver, der trocknen Soda (Na_2CO_3 + aq.). Ganz wasserfrei erhält man sie nur durch stärkeres Erhitzen. Die krystallisierte Soda schmilzt in lauer Wärme in ihrem Krystallwasser, welches in höherer Temperatur wegkocht und die sog. kalzinierte Soda zurücklässt.

c) **Natrium bicarbonicum.** Leitet man Kohlensäuregas in eine konz. Sodalösung, so krystallisiert das Natriumbikarbonat oder doppeltkohlensaure Natron ($NaHCO_3$) in Krusten aus.

$$\underset{\text{Natriumkarbonat}}{Na_2CO_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{CO_2} = \underset{\text{Natriumbikarbonat}}{2NaHCO_3}$$

Es stellt ein weisses, in 14 Teilen Wasser lösliches Salz dar, welches beim Erhitzen Kohlensäure verliert und wieder zu neutralem kohlensauren Natron wird.

Prüfung des Natriumbikarbonats: Es darf mit Natronlauge kein *Ammoniak* entwickeln; die übersäuerte Lösung darf sich nicht trüben mit Silbernitrat (weiss: *Chlornatrium*), Baryumnitrat (weiss: *schwefelsaures* Natron) und H_2S (dunkel: *Schwermetalle*); die wässerige Lösung darf sich durch Quecksilberchlorid nicht rot trüben (*einfach kohlensaures* Natron).

Das sog. englische doppeltkohlensaure Natron ist ein lockeres Pulver, welches aus verwitterter Soda gewonnen wird, indem man diese in Räumen, wo Wein, Bier u. dgl. gähren, der Einwirkung der Kohlensäure aussetzt. Es besitzt stets einen Rückhalt an einfach kohlensaurem Natron, giebt deshalb mit Quecksilberchlorid einen ziegelroten Niederschlag.

d) **Liquor Natri caustici.** Wird Kalkmilch in eine siedende Sodalösung eingetragen, so scheidet sich kohlensaurer Kalk aus, und das Natron wird zu Ätznatron oder Natronhydrat (NaHO):

$$\underset{\text{kohlensaures Natron}}{Na_2CO_3} + \underset{\text{Kalkhydrat}}{Ca2HO} = \underset{\text{Natronhydrat}}{2NaHO} + \underset{\text{kohlensaurer Kalk}}{CaCO_3}$$

Die vom Bodensatz abgegossene und zum spezif. Gew. 1,10 eingedampfte Flüssigkeit ist die Ätznatronlauge, ein der Kalilauge ähnliches, ätzendes, stark alkalisches, schweres Liquidum mit 15 Proz. NaHO.

Man prüft die Natronlauge in ähnlicher Weise wie die Kalilauge.

e) Leitet man schwefligsaures Gas in eine Sodalösung, so entweicht die Kohlensäure, und Natriumsulfit oder schwefligsaures Natron (Na_2SO_3) wird gebildet, welches man beim Eindampfen in weissen Krystallen gewinnt. Durch Kochen der Lösung mit Schwefelblumen entsteht Natriumthiosulfat (Natriumhyposulfit) oder unterschwefligsaures Natron ($Na_2S_2O_3$), welches in grossen, wasserhellen Krystallen mit $5H_2O$ krystallisiert. Beide Salze gebraucht man in der Analyse.

f) **Natrium nitricum**. Das Natriumnitrat oder salpetersaure Natron ($NaNO_3$) findet sich in bedeutenden Mengen in Chili und Peru natürlich, unter Thon lagernd; daher nennt man das Salz Chilisalpeter oder, wegen seiner dem Würfel ähnlichen Krystallform (Rhomboëder), Nitrum cubicum. Man reinigt das sehr unreine rohe Salz durch Umkrystallisieren. Die wasserhellen Krystalle lösen sich leicht in Wasser und schmecken kühlend-salzig.

Prüfung des Natriumnitrats: Die wässerige Lösung darf sich nicht trüben durch Schwefelwasserstoffwasser (dunkel: *Schwermetalle*), oxalsaures Ammoniak (weiss: *Kalk*), Baryum- resp. Silbernitrat (weiss: *schwefelsaures* Natron resp. *Chlornatrium*); mit etwas Zinnfeile und Salpetersäure versetzt und mit Chloroform geschüttelt, darf sich letzteres nicht violett färben (*jodsaures* Natron, das durch das Zinn zu Jodnatrium reduziert wird).

g) **Natrium phosphoricum**. Das Natriumphosphat oder phosphorsaure Natron, ($Na_2HPO_4 + 12$ aq.) wird durch Sättigung der Soda mit Phosphorsäure in farblosen, leichtlöslichen und leichtverwitterbaren Krystallen erhalten und ist ein neutrales Salz, trotzdem es schwach alkalisch reagiert. Es wird durch Silbernitrat gelb (Silberphosphat) gefällt.

$$\underset{\text{kohlensaures Natron}}{Na_2CO_3} + \underset{\text{Phosphorsäure}}{H_3PO_4} = \underset{\text{phosphorsaures Natron}}{Na_2HPO_4} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Kohlendioxyd.}}{CO_2}$$

Prüfung: Die angesäuerte Lösung darf sich nicht trüben durch H_2S (schwarz: *Kupfer*, gelb: *Arsen*), Baryumnitrat (weiss: *schwefelsaures* Natron), Silbernitrat (weiss: *Chlornatrium*); die mit Ammoniak versetzte Lösung darf sich nicht trüben durch Schwefelammonium (schwarz: *Eisen*) und oxalsaures Ammoniak (weiss: *Kalk*); auf *Arsen* wird noch besonders durch Zink und Schwefelsäure geprüft.

Beim Glühen verliert das phosphorsaure Natron nicht sowohl sein Krystallwasser, sondern auch noch ein weiteres halbes Mol. H_2O, wodurch es in pyrophosphorsaures Natron, Natrium pyrophosphoricum ($Na_4P_2O_7$) übergeht. ($2Na_2HPO_4$ zerfallen in $Na_4P_2O_7$ und H_2O.) Dieses Salz krystallisiert aus seiner Lösung in luftbeständigen Säulen mit 10 Mol. Wasser. Es wird durch Silbernitrat weiss (Silberpyrophosphat) gefällt.

h) **Borax**. Der Borax ist doppeltborsaures Natron ($Na_2B_4O_7 + 10$ aq.). Er findet sich natürlich (sog. Tinkal) in einigen Seeen Hochasiens, wird aber gewöhnlich durch Sättigung von Soda mit Borsäure bereitet, da er als Flussmittel und zum Löten grosse Verwendung findet. Seine Krystalle sind farblos,

in Wasser ziemlich schwierig, in Zuckersäften leicht löslich, oberflächlich verwitternd und von alkalischer Reaktion Beim Erhitzen verlieren sie ihr Wasser, blähen dabei stark auf und schmelzen schliesslich zu farblosem Glase.

Prüfung des Borax: Die wässerige Lösung darf sich nicht trüben durch H_2S (dunkel: *Schwermetalle*) und kohlensaures Ammoniak (weiss: *Kalk, Magnesia*); die angesäuerte Lösung desgleichen nicht durch Baryumnitrat (weiss: *schwefelsaures* Natron) und Silbernitrat (weiss: *Chlornatrium*); auch darf die Lösung beim Ansäuern nicht aufbrausen (*kohlensaures Natron*).

i) **Liquor Natrii silicici.** Das Natronwasserglas ist eine dickflüssige Lösung von kieselsaurem Natron (Natriumsilikat). Man schmilzt Quarz mit kalzinierter Soda zusammen, wobei die Kohlensäure entweicht, und kocht die Schmelzmasse mit Wasser aus.

k) **Natrium aceticum.** Das essigsaure Natron, Natriumacetat ($NaC_2H_3O_2 + 3\,aq.$) ist ein Salz in wasserhellen, verwitternden Säulen, welche sich in Wasser leicht lösen. Man stellt dieses Salz, welches in der Färberei in grosser Menge zur Beize gebraucht wird (unter dem Namen Rotsalz), durch Sättigen von Holzessig mit Soda dar und reinigt es von den brenzlichen Bestandteilen des Holzessigs durch Erhitzen und wiederholtes Umkrystallisieren.

Prüfung: Die Lösung darf sich nicht trüben mit Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium (dunkel: *Schwermetalle*), Baryum- und Silbernitrat (weiss: Natrium*sulfat* und *Chlor*natrium) und oxalsaurem Ammoniak (weiss: *Kalk*salze).

Versuche.

1. Wasserzersetzung durch Natrium. Man werfe ein Stückchen Natrium auf Wasser; es fährt zischend hin und her und löst sich allmählich auf, schliesslich dekrepitierend. Wendet man heisses Wasser an, so kommt das entwickelte Wasserstoffgas zur Entzündung und verbrennt durch das mitverdampfende Natrium mit gelber Flamme. — Um das Wasserstoffgas aufzufangen, bringe man ein Stückchen Natrium in einen umgestürzten, mit kaltem Wasser völlig angefüllten Glascylinder (Fig. 53), am besten mit Hilfe eines gebogenen Drahtes; das Metall steigt empor und füllt den Cylinder mit Wasserstoffgas an. (Sehe darauf zu achten, dass keine atmosphärische Luft in den Cylinder gelange!) Beim Neigen des Gefässes tritt das Glas in Blasen heraus, die man beim Zerplatzen auf der Wasserfläche mit einem brennenden Fidibus anzünden kann.

Fig. 53.

Praktische Übungen.

1. Liquor Natri caustici. Man bereitet sie nach Art der Ätzkalilauge aus 4 Teilen Soda, 1 Teil Kalk und 18 Teilen Wasser.

2. Natrium carbonicum purum. Man löse 1 Teil Soda in $1\frac{1}{2}$ Teilen lauwarmem Wasser, filtriere und stelle es an einen kühlen Ort zur Krystallisation hin. Die Krystalle lasse man auf einem Trichter abtropfen und trockne sie auf Fliesspapier, ohne Wärme anzuwenden.

3. Natrium … z über-
giesse man in ein … kleinen
Mengen Wassers, b … getrübt
wird; alsdann troc … ad.

1. Wieviel (… ure? —
Antw. 2NaCl : (N … 64 +
180); x = 2752 *g*.
2. Wieviel … *g* Soda
durch Einleiten v … H_2O) :
$2(NaHCO_3)$ = (46 … = 552 *g*.
3. Wieviel S … zentiger
Phosphorsäure? — … $_{20}$ (3 +
31 + 64) : (46 +
4. Wie unte … ter? —
Antw. Der Chil … salpeter
säulenförmig; jene … eser mit
violetter Flamme.

~~IIII IIII IIII~~

14 7	2 1
30,09	5 7 4
	14.76
	20,50

10 5	5 2
21.76	14,76

29,85
17.90
47,75

2.03
70
35
50
310
180
750
30
25
75
25
20
4 2
17,73

30.09
21,76
51,85 = 45
20.50 = 15
31,35 = 30

21. Da … NH_4 = 18

§ 159. Eige … (NH_3)
ist ein an der I … iechen-
des Gas, fast … 59), in
grosser Kälte o … , sogar
erstarrend. Es … uf, wel-
ches sein 700 fa … nd den
Geruch, sowie d …

In chemisc … um des
Ammoniaks in s … reagiert
stark, aber vorü … end auf
die tierische Ha … lkalien.
Man hat es de … latile)
genannt. Sein … jedoch
nach, selbst der … Schwer-
metalle; daher … gen der
letzteren ebens … s seinen
eigenen Verbind … chieden.

Das Amm … lzartigen
Verbindungen u …

Während … Metall-
atom gegen de … d neben
einem Salze au … nmoniak
direkt mit der … seinen
3 Atomen Wa … Verbin-
dung NH_4 her … mit dem
Zeichen Am. — Die Ammoniaksalze ähneln den Metall-

~~IIII IIII IIII~~

14 7 | 2 1

30,09 | 5 7 4

141.76

20,50

10 5 | 5 2

21.76 | 14,76

29.85

17.90

47,75

2.03

70

35

50

310

180

750

30

25

75

25

20

42

17,73

30.09

21,76

51,85 = 45

20.50 = 15

31,35 = 30

25
5
17
92
7.5.4
200
11
6
41.06

8
38
38
8
11
6
5
21
19
120
23
5
297

4
19
19
4
6
3
3
21
13
60
13
48
19
3
16
5

3. Natrium chloratum purum. Feingepulvertes Kochsalz übergiesse man in einem locker verstopften Trichter wiederholt mit kleinen Mengen Wassers, bis das Ablaufende durch Sodalösung nicht mehr getrübt wird; alsdann trockne man es in einer Porzellanschale im Wasserbad.

Stöchiometrische Aufgaben.

1. Wieviel Glaubersalz liefert 1 *kg* Kochsalz mit Schwefelsäure? — Antw. $2NaCl : (Na_2SO_4 + 10H_2O) = 2\,(23 + 35{,}5) : (46 + 32 + 64 + 180)$; $x = 2752$ *g*.

2. Wieviel doppeltkohlensaures Natron erhalten wir aus 1 *kg* Soda durch Einleiten von Kohlensäuregas? — Antw. $(Na_2CO_3 + 10H_2O) : 2(NaHCO_3) = (46 + 12 + 48 + 180) : 2(23 + 1 + 12 + 48)$; $x = 552$ *g*.

3. Wieviel Soda ist erforderlich zur Sättigung von 1 *kg* 20prozentiger Phosphorsäure? — Antw. $^{100}/_{20}\ H_3PO_4 : (Na_2CO_3 + 10H_2O) = {}^{100}/_{20}\,(3 + 31 + 64) : (46 + 12 + 48 + 180)$; $x = 583$ *g*.

4. Wie unterscheidet sich der Chilisalpeter vom Kalisalpeter? — Antw. Der Chilisalpeter krystallisiert würfelförmig, der Kalisalpeter säulenförmig; jener verpufft auf glühenden Kohlen mit gelber, dieser mit violetter Flamme.

---

21. Das Ammoniak und seine Verbindungen. $NH_4 = 18$

§ 159. Eigenschaften des Ammoniaks. Das Ammoniak (NH_3) ist ein an der Luft nicht brennbares, farbloses, stechend riechendes Gas, fast halb so leicht als die Luft (spez. Gew. 0,59), in grosser Kälte oder unter starkem Drucke flüssig werdend, sogar erstarrend. Es löst sich ungemein reichlich in Wasser auf, welches sein 700faches Volum Ammoniakgas verschluckt und den Geruch, sowie die Eigenschaften desselben annimmt.

In chemischer Beziehung besteht das Charakteristicum des Ammoniaks in seinen basischen Eigenschaften. Es reagiert stark, aber vorübergehend alkalisch, wirkt laugenhaft ätzend auf die tierische Haut und sättigt Säuren, ähnlich den Alkalien. Man hat es deshalb flüchtiges Alkali (Alkali volatile) genannt. Seine Affinitäten stehen denen der Alkalien jedoch nach, selbst denen des Calciums, übertreffen aber die der Schwermetalle; daher zersetzt das Ammoniak die Verbindungen der letzteren ebenso wie Kali und Natron, wird aber aus seinen eigenen Verbindungen durch Kali, Natron, sowie Kalk ausgeschieden.

Das Ammoniak vereinigt sich mit den Säuren zu salzartigen Verbindungen und zwar durch Addition.

Während die basischen Oxyde und Hydroxyde ihr Metallatom gegen den Wasserstoff der Säure austauschen und neben einem Salze auch Wasser erzeugen, vereinigt sich das Ammoniak direkt mit den Säuren, den Wasserstoff derselben zu seinen 3 Atomen Wasserstoff addierend. Es geht daraus die Verbindung NH_4 hervor, die man Ammonium genannt hat, mit dem Zeichen Am. — Die Ammoniaksalze ähneln den Metall-

salzen, mit dem Unterschied, dass dort das Ammonium, eine einwertige Atomgruppe, an Stelle des Metalles steht.

$$\text{I.}\quad \underset{\text{Ammoniak}}{NH_3} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{HCl} = \underset{\text{Chlorammonium.}}{NH_4Cl}$$

$$\text{II.}\quad \underset{\text{Ammoniak}}{\left.\begin{matrix}NH_3\\NH_3\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Ammoniumsulfat.}}{\left.\begin{matrix}NH_4\\NH_4\end{matrix}\right\} SO_4}$$

§ 160. Wie gewinnt man das Ammoniak? Das Ammoniak entwickelt sich aus stickstoffhaltigen organischen Materien bei ihrer Fäulnis und Verwesung; wir finden es daher reichlich an allen Aborten, in der Mistjauche, in Düngerhaufen u. dgl., teils frei, teils an Schwefelwasserstoff und Kohlensäure gebunden. Das aus dem Dünger stammende Ammoniak wird begierig von der Ackererde (Humusboden) aufgesogen und den Gewächsen zugeführt, welche dasselbe zum Aufbau ihrer wichtigsten Organe verwenden und mit seiner Hilfe ihre stickstoffhaltigen Bestandteile (Eiweissstoffe u. a.) bereiten. Bei der Verwesung geben sie es dann später wieder als Ammoniak der Natur zurück.

Eine zweite, für die chemische Technik vorzugsweise wichtige Ammoniakquelle liefert die Leuchtgasfabrikation, bei welcher Steinkohlen der trocknen Destillation ausgesetzt werden. Hier finden wir freies und kohlensaures Ammoniak im wässerigen Destillate, dem sog. Gaswasser, wie auch im Leuchtgase selber, wo es freilich als Verunreinigung betrachtet wird. Man gewinnt zunächst schwefelsaures Ammoniak, $(NH_4)_2SO_4$, indem man das Leuchtgas durch verdünnte Schwefelsäure streichen lässt oder das Gaswasser damit sättigt.

Liquor Ammonii caustici. Darstellung: Das reine Ammoniak wird aus dem Chlorammonium (NH_4Cl) durch Zersetzung mit Ätzkalk (Ca2HO) gewonnen. Es entweicht Ammoniakgas, und Chlorcalium bleibt zurück. Nämlich:

$$\underset{\text{Chlorammonium}}{\begin{matrix}NH_4Cl\\NH_4Cl\end{matrix}} + \underset{\text{Kalkhydrat}}{Ca\left\{\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right.} = \underset{\text{Ammoniak}}{\begin{matrix}NH_3\\NH_3\end{matrix}} + \underset{\text{Chlorcalcium}}{CaCl_2} + \underset{\text{Wasser.}}{\begin{matrix}H_2O\\H_2O\end{matrix}}$$

Man leitet das entwickelte Ammoniakgas zur Absorption in Wasser und erzielt eine wässerige Lösung derselben, die Ätzammoniakflüssigkeit, den sog. Salmiakgeist (Spiritus Salis ammoniaci), eine farblose, stark laugenhafte und stechend riechende, völlig flüchtige Flüssigkeit. Ihr Gehalt wird auf 10 % Ammoniakgas gestellt; alsdann besitzt sie das spez. Gew. 0,960. Im Handel kommt auch ein Salmiakgeist von doppelter Stärke vor, der vor dem Gebrauche mit gleichviel Wasser zu verdünnen ist. Beim Erhitzen giebt dieser doppelte Salmiakgeist zuerst die Hälfte seines Ammoniakgeistes gasförmig ab, dann destilliert der Rest mit 10 % Ammoniak gleichmässig über.

Prüfung des Salmiakgeistes auf Reinheit: Trübung beim Zusatz von Kalkwasser konstatiert *Kohlensäure*. Der mit Salpetersäure genau gesättigte Salmiakgeist darf weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch Schwefelammonium getrübt werden (Abwesenheit von *Schwermetallen*), auch durch oxalsaures Ammoniak (zeigt *Kalk* an), sowie durch salpetersaures Silberoxyd (weisse Trübung: *Chlorammonium*) nicht oder nur höchst unbedeutende Trübung erleiden. *Brenzliche Stoffe* machen sich nach der Sättigung mit Salpetersäure durch den Geruch bemerklich.

Eine 10prozentige weingeistige Lösung des Ammoniakgases ist der Liquor Ammonii caustici spirituosus, nach seinem ersten Darsteller Spiritus Ammonii Dzondii genannt.

§ 161. Charakter und Erkennung der Ammoniakverbindungen. Alle Ammoniakverbindungen sind beim Erhitzen flüchtig, durch einen stechenden Geschmack ausgezeichnet und entwickeln mit ätzendem Alkali oder Ätzkalk freies Ammoniak, kenntlich am Geruch, an der Bläuung des darübergehaltenen roten Lackmuspapiers und an den weissen Nebeln, die ein mit etwas Salzsäure befeuchteter Glasstab beim Darüberhalten erzeugt (Salmiaknebel).

§ 162. Die Ammoniaksalze.

a) **Ammonium chloratum.** Das Chlorammonium (NH_4Cl), gewöhnlich Salmiak (Sal ammoniacum*)) genannt, wird aus dem schwefelsauren Ammoniak mittelst Kochsalz teils durch Sublimation in durchscheinenden, faserig krystallinischen, konvexen Kuchen, teils durch Krystallisation in weissen Nadeln gewonnen.

$$\left.\begin{matrix}NH_4\\NH_4\end{matrix}\right\}SO_4 + \begin{matrix}NaCl\\NaCl\end{matrix} = \begin{matrix}NH_4Cl\\NH_4Cl\end{matrix} + Na_2SO_4$$

Ammoniumsulfat — Chlornatrium — Chlorammonium — Natriumsulfat.

Der Salmiak löst sich leicht in Wasser, nicht in Weingeist und schmeckt stechend salzig.

Prüfung des Chlorammoniums: Seine wässerige Lösung darf sich weder trüben durch H_2S (schwarz: *Kupfer, Blei*), Baryumnitrat (weiss: *schwefelsaures* Ammoniak), verdünnte Schwefelsäure (weiss: Chlor*baryum*), Schwefelammonium (schwarz: *Eisen*), noch röten mit Eisenchlorid (*Schwefelcyan*ammonium). Das Salz muss beim Erhitzen völlig flüchtig sein.

b) **Ammonium bromatum.** Das Bromammonium (NH_4Br) ist ein dem Chlorammonium ähnliches, grobes Salzpulver, welches entweder durch Sublimation des schwefelsauren Ammoniaks mit Bromkalium oder durch direkte Einwirkung von Brom auf Ätzammoniakflüssigkeit gewonnen wird. Bei letzterem Vorgange entweicht Stickstoff, nämlich:

$$4NH_3 + 3Br = 3NH_4Br + N$$

Ammoniak — Brom — Bromammonium — Stickstoff.

Prüfung auf Reinheit in ähnlicher Weise wie beim Bromkalium.

*) So benannt nach dem Tempel des Juppiter Ammon in der libyschen Wüste, wo man in uralten Zeiten durch Verbrennen von Kamelmist Salmiak bereitete.

Wie verhält sich das Ammoniak zu den Salzbildnern?

Leitet man Chlorgas in Salmiakgeist, so entstehen Salzsäure und Stickstoff; nämlich:

$$4NH_3 + 3Cl = 3HCl + N.$$

Die Salzsäure bildet mit dem überschüssigen Ammoniak Chlorammonium; der Stickstoff entweicht gasförmig. Bei Überschuss an Chlor entsteht aber Chlorstickstoff (NCl_3), eine ölartige, höchst explosive und sehr gefährliche Flüssigkeit, welche bei der geringsten Veranlassung, selbst unter Wasser, mit furchtbarer Gewalt in ihre Elemente zerfällt.

$$NH_3 + 6Cl = 3HCl + NCl_3.$$

Ein ähnliches Verhalten zeigt überschüssiges Brom; dasselbe erzeugt den sehr explosiven Bromstickstoff (NBr_3).

Jod bildet mit Ammoniak, selbst wenn letzteres im Überschuss ist, den gefährlichen, explosiven Jodstickstoff (NJ_3), ein schwärzliches Pulver. Man hüte sich daher vor Mischungen von Jodtinktur mit wässerigem Salmiakgeist!

c) **Ammonium carbonicum.** Das kohlensaure Ammoniak, auch flüchtiges Laugensalz (Sal volatile) genannt, ist kein neutrales, sondern Ammoniumsesquikarbonat, anderthalbkohlensaures Salz = $(NH_4)_3H2CO_3$. Das neutrale Salz existiert nicht in fester Gestalt. Man gewinnt das Salz aus dem schwefelsauren Ammoniak durch Sublimation mit kohlensaurem Kalk (Kreide), in Form durchscheinender, weisser, faserig-krystallinischer, konvexer Kuchen, welche stark nach Ammoniak riechen und an der Luft, unter Ammoniakverlust, zu einem weissen, geruchlosen Pulver, doppeltkohlensaurem Ammoniak, verwittern.*) Das anderthalbkohlensaure Salz löst sich leicht in Wasser (Liquor Ammonii carbonici), das doppeltkohlensaure Salz ist aber in Wasser schwer löslich.

Prüfung: Die angesäuerte Lösung darf sich nicht trüben durch H_2S (schwarz: *Schwermetalle*), Baryumnitrat (weiss: *schwefelsaures* Ammoniak), oxalsaures Ammoniak (weiss: *Kalk*), Silbernitrat (weiss: *Chlorammonium*); mit Chlorwasser und Chloroform geschüttelt, darf sich letzteres nicht violett färben (*Jodammonium*).

Das früher durch trockne Destillation von Horn, Knorpeln u. dgl. gewonnene, mit brenzlichem Öle getränkte kohlensaure Ammoniak, sog. Hirschhornsalz (Sal cornu Cervi) und dessen Lösung, das wässerige Destillat jener Operation, den Hirschhorngeist (Liquor cornu Cervi), hat man jetzt unter der Bezeichnung brenzlich kohlensaures Ammoniak, Ammonium carbonicum pyrooleosum, resp. Liquor Ammonii carbonici pyrooleosi, durch Gemenge aus kohlensaurem Ammoniak mit $^1/_{32}$ Teil ätherischem Tieröle ersetzt.

d) Das phosphorsaure Ammoniak, Ammoniumphos-

---

*) $(NH_4)_3H2CO_3$ giebt NH_3 ab und hinterlässt 2 Mol. NH_4HCO_3.

phat, Ammonium phosphoricum $(NH_4)_2HPO_4$, dem phosphorsauren Natron analog zusammengesetzt, krystallisiert aus dem mit Phosphorsäure gesättigten Salmiakgeist beim Abdampfen in farblosen, neutralen Krystallen.

Ein Doppelsalz desselben mit dem Natriumphosphat, das sog. Phosphorsalz ($Na, NH_4, HPO_4 + 4$ aq.), ein in der pyrochemischen Analyse gebräuchliches Salz, krystallisiert, wenn eine Lösung von phosphorsaurem Natron mit Chlorammonium versetzt wird, wobei Chlornatrium in Lösung bleibt. ($Na_2HPO_4 + NH_4Cl = NaNH_4HPO_4 + NaCl$).

e) **Liquor Ammonii acetici.** Das essigsaure Ammoniak, Ammoniumacetat ($NH_2C_2H_3O_2$), ist nur in Lösung offizinell und wird durch Sättigung von Salmiakgeist mit verdünnter Essigsäure gewonnen. Das feste Salz lässt sich durch Eindampfen derselben nicht darstellen, da es sich mit den Wasserdämpfen verflüchtigt. Beim spez. Gew. 1,032—1,034 besitzt der Liquor 15 % Salzgehalt.

Prüfung: Der Liquor darf sich weder trüben mit H_2S (dunkel: *Schwermetalle*), noch mit Baryum- oder Silbernitrat (weiss: *schwefelsaures* Ammoniak resp. *Chlor*ammonium).

§ 163. Schwefelverbindungen des Ammoniums. Das Ammonium verbindet sich leicht mit Schwefelwasserstoff zu Ammoniumsulfhydrat (Hydrothionammoniak), einem stark nach Mistjauche riechenden, flüchtigen Körper (NH_4HS).

I. $$\underset{\text{Ammoniak}}{NH_3} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{H_2S} = \underset{\text{Ammoniumsulfhydrat.}}{NH_4HS}$$

Man gewinnt es in Lösung, wenn man Salmiakgeist mit Schwefelwasserstoffgas völlig sättigt. Setzt man diesem Sulfhydrate ein gleiches Quantum Ammoniakflüssigkeit zu, so resultiert Schwefelammonium, $(NH_4)_2S$, als Liquor Ammonii sulfurati in der Analyse gebräuchlich, um Eisen, Mangan, Zink als Schwefelmetalle aus ihren Lösungen auszuscheiden.

II. $$\underset{\text{Ammoniumsulfhydrat}}{NH_4HS} + \underset{\text{Ammoniak}}{NH_3} = \underset{\text{Ammoniumsulfid.}}{2(NH_4)_2S}$$

Die Schwefelammoniumlösung zieht begierig Sauerstoff aus der Luft an, verliert zugleich Ammoniak und verwandelt sich in gelbes Ammoniumbisulfid*); bei fortschreitender Oxydation scheidet die Flüssigkeit allen Schwefel ab, wird wieder farblos**), riecht dann rein ammoniakalisch, ist aber als Reagens verdorben.

*) $(NH_4)_2S + O = \mathbf{(NH_4)_2S_2} + 2NH_3 + H_2O$.

**) $(NH_4)_2S_2 + O = 2NH_3 + H_2O + 2S$.

Praktische Übungen und Versuche.

1. Liquor Ammonii caustici (Fig. 54). Man lösche 3 Teile Kalk mit 5 Teilen Wasser, bringe den Brei in einen geräumigen Kolben (a), der davon noch kaum zur Hälfte gefüllt werden darf, füge dann 3 Teile Salmiak in kleinen Stückchen hinzu und verschliesse durch einen Stopfen, durch welchen eine doppelt gebogene Glasröhre (e) luftdicht geführt ist, deren anderes Ende man in eine mit 5 Teilen Wasser versehene Flasche bis nahe zum Boden reichen lasse. Der Kolben werde im Sandbade gelinde erwärmt und zwar möglich gleichmässig, damit das Wasser der Vorlage nicht in den Kolben zurücksteige. Um dies unschädlich zu machen und zugleich das Ammoniakgas zu waschen, schiebt man auch wohl eine halb mit Wasser angefüllte dreihalsige sog. Woulfsche Waschflasche (b) zwischen Kolben (a) und Vorlage (c), durch deren mittlere Öffnung die offene Sicherheitsröhre (f) tief eingeführt ist. Lässt der Gasdruck nach, so dringt die äussere Luft durch f und b und aus dieser Waschflüssigkeit in den Kolben (e und f reichen in das Wasser von b hinein). Bei schwach werdender Gasentbindung nehme man die Vorlage weg und verdünne die in ihr befindliche, auf 8 Teile vermehrte Ammoniaklösung mit (1 Teil) Wasser bis zum spez. Gew. 0,960.

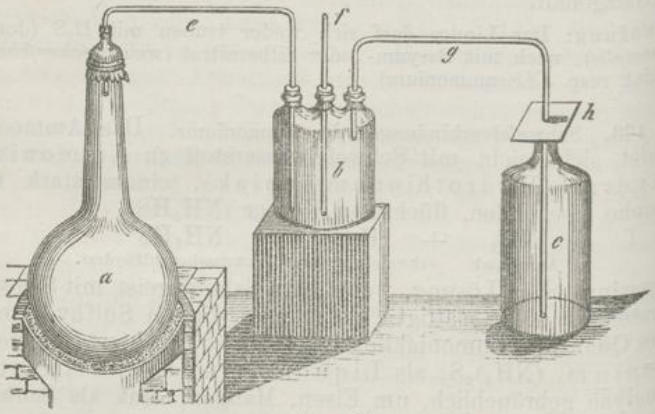


Fig. 54.

2. Versuche mit Salmiakgeist. a) Man bringe etwa 1 g Salmiakgeist in ein Arzneiglas, schwenke dasselbe um und führe dann einen mit Salzsäure angefeuchteten Glasstab in den leeren Raum des Gases ein; er wird sich mit weissem Nebel (Chlorammonium) füllen. Giebt man dann Wasser in das Glas und schüttelt gut um, so löst dies den Nebel auf, und der Raum über dem Wasser erscheint wieder hell. — b) Man fülle einen Probiercylinder zum dritten Teile mit Salmiakgeist, den übrigen Raum mit gutem Chlorwasser, verschliesse ihn sofort mit dem Daumen und öffne ihn umgestürzt unter Wasser. Es sammelt sich im oberen Teile ein farbloses Gas (Stickgas), während die Flüssigkeit durch Salmiakgehalt stechend salzig schmeckt. — c) Man bringe etwas Salmiakgeist in einen Probiercylinder, dazu 3—4 Tropfen (!) Jodtinktur und die mehrfache Menge Wasser; den sich ausscheidenden Jodstickstoff sammle man auf einen kleinen Filter und lasse ihn auf demselben trocken werden. Legt man

das trockene Filter alsdann in den Sonnenschein oder betupft es mit einem mit Schwefelsäure benetzten Glasstabe, so verpufft es mit Knall.

3. Liquor Ammonii sulfurati. Man entwickle (Fig. 45) aus Schwefeleisen und verdünnter Schwefelsäure Schwefelwasserstoffgas, welches man in Salmiakgeist bis zur Sättigung einleite, wiederholt umschüttelnd, bis dabei der Daumen resp. Stöpsel nicht mehr eingezogen wird. Schliesslich verdünne man die Flüssigkeit (Ammoniumsulfhydrat) mit einer gleichen Menge Salmiakgeist.

Stöchiometrische Aufgaben.

1. a) Wieviel *l* Ammoniakgas liefert 1 *kg* Salmiak, wenn das *l* 0,77 *g* wiegt? b) Wieviel Salmiakgeist erhält man daraus? — Antw. a) $(14 + 4 + 35{,}5) : (14 + 3) = 1000 : x$; $x = 317\ g, = 11\ l$. b) $x = 317 \times 10\ g$.

---

§ 164. Lithium. Zu den Alkalimetallen gehört noch das Lithium, nebst den mittelst der Spektralanalyse 1860 und 1861 von Bunsen und Kirchhof entdeckten und nach der Farbe ihrer Linien benannten Metallen Cäsium und Rubidium.*)

Das Lithium**) ist dem Kalium und Natrium ähnlich, aber leichter und mit karminroter Flamme verbrennend. Es findet sich in sehr geringen Mengen im Lithionglimmer (Lepidolith), Petalith und wenigen anderen seltenen Mineralien, sowie in gewissen Mineralquellen (z. B. von Kissingen, Franzensbad, Karlsbad, Kreuznach).

Mit Sauerstoff verbindet es sich zu Lithion (Li_2O), dessen Hydrat ($LiHO$) schwerer löslich ist als Kali- und Natronhydrat.

Lithium carbonicum. Das Lithiumkarbonat oder kohlensaure Lithion (Li_2CO_3) ist ein weisses Pulver von alkalischer Reaktion, welches sich nur schwierig in Wasser löst (!). Hierdurch bildet das Lithion den Übergang der Alkalien zu den alkalischen Erden.

Prüfung des kohlensauren Lithions auf Reinheit: Das durch etwas verdünnte Schwefelsäure in schwefelsaures Salz übergeführte Präparat muss sich in Weingeist völlig auflösen (Rückstand: *Kalium-* und *Natriumsulfat*). In der salpetersauren Lösung desselben erzeuge weder Baryum-, noch Silbernitrat eine Trübung (weiss: *schwefelsaures* Salz resp. *Chlorid*), nach Übersättigung mit Ammoniak auch nicht Schwefelammonium (schwarz: *Eisen*), noch oxalsaures Ammoniak (weiss: *Kalk*).

β) Alkalische Erdmetalle.
(Calcium, Baryum, Strontium, Magnesium.)

22. Das Calcium und seine Salze. $Ca'' = 40$.

§ 165. Was ist der Kalk?

Calcaria usta. Der Kalk (CaO), eine harte, poröse, weisse oder weissliche Masse, ist das Oxyd des schwierig darstellbaren, zuerst 1845 isolierten Metalles Calcium.

*) caesius, graublau; rubidus, dunkelrot.

**) Entdeckt 1817 von Arfvedson und benannt nach seinem Vorkommen im Steinreich (λίθος Stein).

Der Kalk, in der Natur nicht frei, aber in grossen Mengen gebunden an Kohlensäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Kieselsäure vorkommend, wird aus dem kohlensauren Kalke, wie er als „Kalkstein“ sich findet, durch Glühen gewonnen. Dabei entweicht die Kohlensäure als Gas und hinterlässt das reine Oxyd.

$$\underset{\text{kohlensaurer Kalk}}{CaCO_3} = \underset{\text{Kalk}}{CaO} + \underset{\text{Kohlensäuregas.}}{CO_2}$$

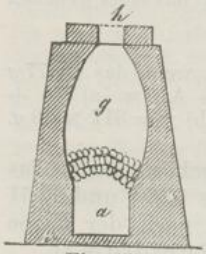


Fig. 55.

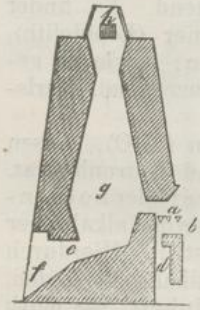


Fig. 56.

Das Kalkbrennen wird in besonders gemauerten Öfen vorgenommen. Fig. 55 stellt einen solchen Kalkofen mit unterbrochenem Gange dar; sein Inneres g wird mit dem Kalkstein derartig angefüllt, dass man über dem Feuerraume a eine Art Gewölbe aus grösseren Kalksteinstücken aufbaut und durch die Gicht h die kleineren Stücke daraufschüttet. Fig. 56 stellt einen Ofen mit ununterbrochenem Gange dar; a b d sind die Teile des Feuerraums, g der Schacht, h die Gicht, wo man den Kalkstein einfüllt, e f untere Öffnung zum Herausnehmen des gebrannten Kalkes.

Beim Kalkbrennen ist auf die Temperatur zu achten; steigt sie im Anfang zu hoch, so tritt teilweise Schmelzung und bei vorhandener Kieselerde (Quarz) Silikatbildung ein. Ein solcher Kalk heisst totgebrannt, weil er sich mit Wasser nicht löscht. Mager nennt man den mit Thon verunreinigten Kalk, welcher sich weniger gut löscht, als der fette Kalk.

Der Kalk zieht beim Liegen an der Luft allmählich Kohlensäure und Wasserdampf an und zerfällt zu Pulver — zerfallener Kalk (Kalkhydrat mit kohlensaurem Kalk). Man muss ihn deshalb in verkorkten Krügen oder Flaschen aufbewahren.

Mit Wasser „löscht sich“ der Kalk, d. i. er vereinigt sich mit demselben*) unter starker Wärmeentbindung zu Kalkhydrat, sog. Ätzkalk (Ca2HO), einem Pulver, welches mit wenig Wasser den Kalkbrei, mit mehr Wasser die Kalkmilch bildet.

Aqua Calcariae. Das Kalkwasser ist eine klare Lösung des Kalkhydrats in 5—600 Teilen Wasser, von stark alkalischer Reaktion und schrumpfend laugenhaftem Geschmacke. Da das Kalkhydrat in heissem Wasser schwerer löslich ist als in kaltem, so trübt sich ein gutes Kalkwasser beim Aufkochen. Aus der Luft zieht das Kalkwasser begierig Kohlensäure an und setzt bei

*) $CaO + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O = Ca \left\{\begin{matrix}HO\\HO.\end{matrix}\right.$

schlechtem Verschlusse allmählich seinen ganzen Kalkgehalt als weissen, kohlensauren Kalk ab. Aus demselben Grunde trübt es sich mit dem kohlensäurehaltigen Brunnenwasser.

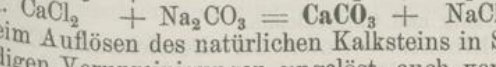
Man prüft das Kalkwasser auf einen Minimalgehalt an Kalkhydrat, indem man 100 *g* mit 3,5—4 *cc* Normalsalzsäure versetzt und blaues Lackmuspapier eintaucht: dieses darf sich nicht röten.

§ 166. Die Calciumsalze. Der Kalk bildet mit Schwefelsäure ein schwerlösliches, mit Kohlensäure, Oxalsäure und Phosphorsäure in reinem Wasser unlösliche, in Säuren lösliche Salze; der salpetersaure Kalk, das Chlorcalcium u. a. lösen sich dagegen in Wasser sehr leicht auf.

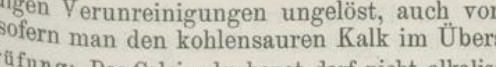
Nachweis des Calciums. Man erkennt die Calciumsalze an den weissen Niederschlägen, welche kohlensaures und phosphorsaures Natron, zumal aber oxalsaures Ammoniak in neutralen (nicht sauren!) Flüssigkeiten erzeugt. Essigsäure löst den oxalsauren Kalk nicht auf, Mineralsäuren dagegen sofort. Aus nicht zu verdünnten Lösungen wird das Calcium in gleicher Weise durch Schwefelsäure und deren Salze ausgeschieden.

a) Der kohlensaure Kalk, das Calciumkarbonat ($CaCO_3$), findet in der Natur sehr bedeutende Verbreitung; nicht allein, dass er in jedem Quellwasser, zufolge der darin vorhandenen freien Kohlensäure, in geringen Mengen aufgelöst ist, woraus er sich beim Abkochen als Kesselstein absetzt; er bildet auch grosse Lager, sogar ganze Gebirge, und zwar im dichten Zustande als Kalkstein, erdig als Kreide, körnig krystallinisch als Marmor. Er krystallisiert aus heissen Flüssigkeiten als Arragonit in rhombischen Säulen, aus kalten Flüssigkeiten als Kalkspat in Rhomboëdern. (Der kohlensaure Kalk ist also dimorph!) Auch das Tierreich liefert ihn bei seinen niederen Organismen als Muscheln, Korallen, Krebssteine, Schneckenhäuser und dgl.; die Vögel bilden aus ihm die Eierschalen. Die Austerschalen, Conchae, sind kohlensaurer Kalk mit etwas phosphorsaurem Kalke.

Calcium carbonicum praecipitatum. Löst man den natürlichen kohlensauren Kalk in verdünnter Salzsäure und versetzt die entstandene Chlorcalciumlösung mit Soda, so scheidet sich reiner, sog. präzipitierter kohlensaurer Kalk ($CaOO_3$), als weisses feines Pulver aus.



$$\text{I. } CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2$$



$$\text{II. } CaCl_2 + Na_2CO_3 = \mathbf{CaCO_3} + NaCl.$$

Beim Auflösen des natürlichen Kalksteins in Salzsäure bleiben die erdigen Verunreinigungen ungelöst, auch vorhandenes Eisenoxyd, sofern man den kohlensauren Kalk im Überschuss anwendet.

Prüfung: Das Calciumkarbonat darf nicht alkalisch reagieren (Rückhalt an *kohlensaurem Natron*); die essigsaure Lösung darf sich nicht trüben

mit Baryumnitrat (*schwefelsaurer Kalk*), noch Silbernitrat (*Chlorcalcium*); die salzsaure Lösung darf sich beim Übersättigen mit Ammoniak nicht trüben (weiss: *Thonerde*), auch nicht bei Zusatz von Schwefelammonium (schwarz: *Eisen*).

b) Der schwefelsaure Kalk, das Calciumsulfat ($CaSO_4$) findet sich, selbst Gebirge bildend, vielfach in der Natur als Gips mit 2 Mol. Krystallwasser, welche beim Erhitzen entweichen.

Der schwefelsaure Kalk löst sich im Wasser nur sehr wenig auf (etwa in 500 Teilen) zu sog. Gipswasser, welches für Baryt- und Strontiansalze als Reagens gebraucht wird, da es in deren Lösungen noch Niederschläge erzeugt. — Alabaster ist schneeweisser, feinkörniger Gips.

Calcium sulfuricum ustum. Der gebrannte Gips ist ein weissliches Pulver, welches, wenn man es mit Wasser anrührt, durch Aufnahme des Krystallwassers erhärtet. Man benutzt ihn deswegen zu Verbänden, Abdrücken, Gipsfiguren, Stukkatur. War die Erhitzung zur Rotglühhitze vorgeschritten, so ist der Gips totgebrannt, d. i. er erhärtet mit Wasser nicht mehr.

c) Mit Phosphorsäure bildet der Kalk mehrere Verbindungen:

Calcium phosphoricum crudum. Der normale phosphorsaure Kalk ($Ca_3 2PO_4$) bildet die Hauptmasse der Wirbeltier-Knochen, bei deren Einäscherung er als Knochenasche (*Ebur ustum album*) zurückbleibt, ein weisses, in Wasser unlösliches, in Säuren lösliches Pulver.

Calcium phosphoricum. Der anderthalb phosphorsaure Kalk ($CaHPO_4$) entspricht in seiner Zusammensetzung dem phosphorsauren Natron; ein weisses, in Salpetersäure ohne Aufbrausen lösliches Pulver (Unterschied von kohlensaurem Kalk), welches aus einer Chlorcalciumlösung auf Zusatz von phosphorsaurem Natron ausgeschieden wird;

$$\underset{\text{Chlorcalcium}}{CaCl_2} + \underset{\text{Natriumphosphat}}{Na_2HPO_4} = \underset{\text{Calciumphosphat}}{CaHPO_4} + \underset{\text{Chlornatrium.}}{2NaCl}$$

Durch Glühen geht der phosphorsaure Kalk über in pyrophosphorsauren Kalk; daher färbt sich das Präparat beim Befeuchten mit Silbernitratlösung gelb (phosphorsaures Silber), nach dem Glühen aber weiss (pyrophosphorsaures Silber).

$$\underset{\text{Calciumphosphat}}{2CaHPO_4} = \underset{\text{Calciumpyrophosphat}}{Ca_2P_2O_7} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O}$$

Das Präparat wird auf seine Reinheit in ähnlicher Weise geprüft wie das Calciumkarbonat.

§ 167. Chlorkalk und Chlorcalcium.

Calcaria chlorata. Unter der Bezeichnung Chlorkalk kommt im Handel ein Präparat vor, welches man durch Überleiten von Chlorgas über gelöschten Kalk gewinnt, den man in dünner Schicht auf den Boden steinerner Kisten streut. Bei der Absorption des Chlors verwandelt sich das Kalkhydrat in ein

Gemenge von Calciumhypochlorit oder unterchlorigsaurem Kalke (Ca2ClO) und Chlorcalcium ($CaCl_2$), zum Teil bleibt es hydratisch diesem Gemenge beigemischt.

$$\begin{matrix} Ca2HO \\ Ca2HO \\ \text{Kalkhydrat} \end{matrix} + 5Cl = \underset{\text{unterchlorigsauer Kalk}}{Ca3ClO} + \underset{\text{Chlorcalcium}}{CaCl_5} + \begin{matrix} H_2O \\ H_2O \\ \text{Wasser.} \end{matrix}$$

Daher besteht der Chlorkalk des Handels aus drei Gemengteilen: unterchlorigsaurem Kalk (Ca2ClO), Chlorcalcium ($CaCl_2$) und Kalkhydrat (Ca2HO). Je mehr von ersterem Bestandteil vorhanden ist, um so besser ist der Chlorkalk, denn nur im unterchlorigsauren Kalke beruht seine Wirksamkeit als Bleichmittel. Vernachlässigen wir das im Chlorkalk enthaltene Kalkhydrat, so können wir demselben die Formel geben: ($Ca2ClO + CaCl_2$) oder kürzer: ($CaCl_2O$)*).

Das Sonnenlicht schädigt den Chlorkalk, indem es seinen unterchlorigsauren Kalk, unter Sauerstoffentwicklung, zu Chlorcalcium reduziert; Erwärmung beeinträchtigt ihn gleichfalls, indem der unterchlorigsaure Kalk dadurch in chlorsauren Kalk und Chlorcalcium, zwei Körper ohne Bleichkraft, verwandelt wird. ($3Ca2ClO = Ca2ClO_3 + 2CaCl_2$.)

Säuren entwickeln aus dem Chlorkalke Chlorgas, nämlich:

$$\underset{\text{Chlorkalk}}{(Ca2ClO + CaCl_2)} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{2H_2SO_4} = \underset{\text{schwefelsaurer Kalk}}{2CaSO_4} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O} + \underset{\text{Chlor.}}{4Cl}$$

Der Chlorkalk ist ein weisses, leicht feucht werdendes und schwach nach Chlor riechendes Pulver, von starkem Bleichvermögen, welches sich nur teilweise in Wasser (unter Zurücklassung des Kalkhydrats) auflöst. Wegen des Gehaltes an Kalkhydrat trübt sich eine klare Chlorkalklösung mit Brunnenwasser, infolge Ausscheidung von kohlensaurem Kalke. Völlig gesättigter Chlorkalk enthält 32% wirksames Chlor; die Pharm. Germ. verlangt mindestens 20%.

Die Prüfung des Chlorkalkes auf seinen Gehalt an wirksamem Chlor geschieht nach der Ph. G. dadurch, dass man durch Zusatz von Jodkalium und Salzsäure eine dem Chlor äquivalente Menge Jod frei macht und dieses Jod durch unterschwefligsaures Natron bestimmt. 0,5 Chlorkalk muss 28,5 *ccm* Zehntelnormal-Natriumthiosulfat verbrauchen.

Das reine Chlorcalcium — nicht zu verwechseln mit dem Chlorkalke — stellt eine Salzmasse dar, welche in ausgezeichnetem Grade Wasser anzieht und zerfliesst. Man gebraucht daher das geschmolzene Chlorcalcium zum Austrocknen von Gasen, Entwässern weingeistiger und ätherischer Flüssigkeiten u. s. f.

Praktische Übungen.

1. Calcium carbonicum praecipitatum. Man löse soviel Kreide-, Marmor- oder Kalksteinstückchen in Salzsäure, welche mit gleichviel Wasser

*) In graphischer Darstellung: $Ca\begin{matrix}-Cl\\-O-Cl,\end{matrix}$

verdünnt worden, dass noch ein Teil ungelöst bleibe. Lässt man das einige Stunden stehen, so scheidet der überschüssige kohlensaure Kalk alles etwa vorhandene Eisenoxyd aus. Der klar abgegossenen Chlorcalciumlösung gebe man dann soviel Sodalösung (11 Teile Soda auf 10 Teile reine Salzsäure) bei, dass rotes Lackmuspapier schwach gebläut wird. Man wäscht den gefällten kohlensauren Kalk wiederholt mit Wasser aus, indem man nach dem Absetzen klar abgiesst, schliesslich ihn auf einen Filter bringt und so lange destilliertes Wasser aufgiebt, bis es geschmacklos abläuft; dann trockne man ihn in der Wärme.

2. Calcium phosphoricum. Man verfährt ebenso, fällt jedoch mit phosphorsaurem Natron.

Fragen und stöchiometrische Aufgaben.

1. Womit ist das Zerfallen des Kalkes an der Luft begleitet? — Antw. Mit einer mehr als doppelten Vermehrung der Masse.

2. Wieviel kohlensauren Kalk liefert 1 *kg* Kalk, wenn er durch Kohlensäure-Aufnahme darin übergeht? — Antw. $CaO : CaCO_3 = (40 + 16)$ $(40 + 12 + 48)$; $x = 1785$ *g*.

3. Woher rührt die starke Wärmeentbindung beim Kalklöschen? — Antw. Durch die eintretende Verdichtung, weil das flüssige Wasser mit dem Kalke festes Kalkhydrat liefert.

---

23. Das Magnesium und seine Salze. Mg = 24

§ 168. Was ist die Magnesia? Die Magnesia (MgO) ist das Oxyd des Magnesiums*), eines silberweissen, leichten Metalles, welches an trockner Luft unverändert bleibt und nur heisses Wasser langsam zerlegt. Es wurde zuerst 1808 von Davy isoliert. Das Magnesium findet sich, wie das Calcium, in der Natur vielfach verbreitet, in Verbindung mit Chlor im Meerwasser, sodann als kohlensaure, schwefelsaure und kieselsaure Magnesia; letztere kommt als Asbest, Talk, Meerschaum, Speckstein, Serpentin u. a. vor.

Magnesia usta. Die gebrannte Magnesia (MgO) wird, ähnlich dem Kalke, durch Erhitzen der kohlensauren Magnesia gewonnen, wobei Kohlensäuregas entweicht. Die Erhitzung geschieht in Tiegeln und braucht weniger stark als anhaltend zu sein, da die Substanz zu den schlechten Wärmeleitern gehört; sie wird so lange fortgesetzt, bis eine herausgenommene Probe mit verdünnter Schwefelsäure nicht mehr aufbraust. Man nennt sie auch Bittererde, da ihre Salze einen bittersalzigen Geschmack zeigen. Sie stellt ein sehr voluminöses, weisses, erdiges, geschmackloses Pulver dar, welches mit Säuren nicht aufbrausen darf, an der Luft begierig Kohlensäure anzieht und in wohlverschlossenen Gefässen aufbewahrt werden muss. Mit Wasser in Berührung verwandelt sie sich allmählich, ohne Temperatur-

*) Magnesium von μάγνης, womit man den Braunstein bezeichnete, der für ein Magnesiumerz galt.

erhöhung, in Magnesiumhydroxyd, Magnesiahydrat (Mg2HO), welches alkalisch reagiert und sich nur sehr wenig in Wasser auflöst. — Mit Wasser angerührt, ist dasselbe als Reagens bei der Prüfung des Bittermandelwassers gebräuchlich (Magnesium hydricum pultiforme).

Prüfung: Die gebrannte Magnesia darf mit Säuren nicht aufbrausen (Rückhalt an *Kohlensäure*); im übrigen wie die kohlensaure Magnesia.

§ 169. Magnesiumsalze. Charakter und Erkennung. Die Magnesiumverbindungen verhalten sich ähnlich den Kalksalzen; wie diese werden sie durch kohlensaures und phosphorsaures Natron niedergeschlagen, unterscheiden sich aber von ihnen durch die Löslichkeit der schwefelsauren Magnesia. Auch werden ihre Lösungen durch kohlensaures Ammoniak nicht gefällt, da sie mit Ammoniak leichtlösliche Doppelsalze bilden. Daher erzeugt auch Ammoniak in den Magnesialösungen keinen Niederschlag, wenn sie mit einer hinreichenden Menge Chlorammonium versetzt sind. Fügt man nun zu dieser ammoniakalischen Flüssigkeit phosphorsaures Natron, so entsteht ein weisser Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia. ($Mg,NH_4,PO_4 + 6H_2O$); derselbe wird aber von Säuren aufgelöst.

a) **Magnesium sulfuricum.** Die schwefelsaure Magnesia, das Magnesiumsulfat ($MgSO_4 + 7$ aq.), wegen des bitterlichen Geschmackes Bittersalz (Sal amarum) und wegen des Vorkommens in einigen englischen Mineralwässern (von Epsom u. a.) englisches Salz (Sal anglicum) genannt, findet sich auch in den deutschen und ungarischen Bitterwässern (Seidlitz, Friedrichshall, Hunyadi-Janos) aufgelöst. Ausserdem gewinnt man das Salz aus Chlormagnesium führenden Salzsolen, deren Mutterlauge man mit Glaubersalz versetzt, wobei Bittersalz auskrystallisiert und Chlornatrium in Lösung bleibt. Auch erzeugt die künstliche Mineralwasserfabrikation aus Magnesit und Schwefelsäure das Bittersalz als Nebenprodukt.

Das Magnesiumsulfat erscheint in farblosen, rhombischen Säulen krystallisiert, welche sich leicht in Wasser, nicht in Weingeist auflösen.

Magnesium sulfuricum siccum. An trockner, warmer Luft verwittert das Magnesiumsulfat unter teilweisem Verlust seines Krystallwassers, und zerfällt zu einem weissen Pulver, dem getrockneten Bittersalze. Von den 7 Mol. Krystallwasser bleibt darin 1 Mol. zurück und entweicht erst in der Glühhitze.

Prüfung: Die wässerige Lösung der schwefelsauren Magnesia darf nicht getrübt werden durch Schwefelwasserstoffwasser (dunkle Trübung: *Kupfer*, *Blei*), noch durch Schwefelammonium (dunkle Trübung: *Eisen*), noch durch Silberlösung (weisse Trübung: *Chloride*). Das Salz darf die Weingeistflamme nicht gelb färben (*Natriumsulfat*).

b) Die kohlensaure Magnesia, das Magnesiumkarbonat, kommt in der Natur als Magnesit ($MgCO_3$), in Verbindung mit kohlensaurem Kalk als Dolomit ($MgCO_3 + CaCO_3$) vor, den man auch Bitterspat nennt. Dagegen erhält man bei der Fällung der Magnesiasalze durch kohlensaure Alkalien nicht neutrale, sondern nur basisch kohlensaure Magnesia.

Magnesium carbonicum. Die basisch kohlensaure Magnesia, sog. weisse Magnesia (Magnesia alba), kann angesehen werden als Doppelverbindung von $4MgCO_3$ mit $Mg2HO$ (Magnesiahydrat). Man gewinnt sie durch Fällung einer heissen Bittersalz- oder Chlormagnesiumlösung mit Soda und bringt sie als weisse, sehr leichte, geschmacklose, vierkantige Stücke in den Handel. In reinem Wasser löst sie sich nicht auf, jedoch zu 1% in kohlensäurehaltigem Wasser (zu Aqua Magnesiae carbonicae).

Prüfung der kohlensauren Magnesia: Sie darf beim Schütteln mit Wasser nichts Lösliches an dasselbe abgeben (kohlensaure *Alkalien*), die essigsaure Lösung trübe sich weder mit Schwefelwasserstoffwasser (*Kupfer*, *Blei*), noch mit Schwefelammonium (dunkle Trübung: *Eisen*), auch nur unbedeutend mit Baryt- und Silbersalzen (*schwefelsaure* Salze und *Chloride*). Die ammoniakalisch gemachte salzsaure Lösung darf sich nicht trüben mit oxalsaurem Ammoniak (*Kalkkarbonat*).

Praktische Übungen.

Magnesia usta. Man fülle einen hessischen Tiegel, den man zwischen glühenden Holzkohlen (in einem Windofen) aufgestellt, mit kohlensaurer Magnesia und glühe ihn, bedeckt, bis eine (mit einem Spatel herausgenommene) Probe mit verdünnter Schwefelsäure nicht mehr aufbraust. Auch kann man sich eines eisernen Grapens über dem Herdfeuer bedienen, alsdann muss die Erhitzung etwas länger andauern. Schliesslich entleere man den Inhalt mit einem eisernen Löffel und fülle den Tiegel mit einer neuen Portion kohlensaurer Magnesia, womit man fortfahre, bis die ganze Menge der letzteren gebrannt ist.

Stöchiometrische Aufgaben.

1. Wieviel Prozente Magnesia hinterlässt die kohlensaure Magnesia ($Mg_5 4CO_3$, $2HO + 4H_2O$) beim Glühen? — Antw. ($Mg_5 4CO_3$, $2HO + 4H_2O$): $5MgO = 466 : 5 \times 40$; $x = 42{,}9\%$.

2. Wieviel Prozente Krystallwasser enthält das Bittersalz? — Antw. $(MgSO_4 + 7H_2O) : 7H_2O = 246 : 126$; $x = 51\%$.

---

§ 170. Baryum und Strontium. Zu den Metallen, deren Oxyde alkalische Erden genannt werden, zählen ausser dem Calcium und Magnesium noch Baryum und Strontium, zwei analoge Metalle von geringerer Verbreitung als Calcium und Magnesium. Ihre Oxyde heissen Baryt (BaO) und Strontian (SrO).

Das Baryum kommt am häufigsten vor als Schwerspat, schwefelsaurer Baryt ($BaSO_4$), ein nicht seltenes Mineral von ziemlicher Schwere und Glasglanz, in Wasser und Säuren unlöslich

*) Daher der Name Baryum (βαρύς, schwer).

lich. Man reduziert es, mit Kohle gemengt, in der Weissglühhitze zu Schwefelbaryum (BaS), aus welchem man die übrigen Baryumverbindungen gewinnt. — Seltener findet sich der kohlensaure Baryt als Witherit ($BaCO_3$), welcher ebenfalls zur Darstellung der Baryumsalze dient; er ist, wie auch alle löslichen Baryumsalze, giftig.

Baryum nitricum. Das Baryumnitrat, der salpetersaure Baryt ($Ba2NO_3$), ist als Reagens auf Schwefelsäure gebräuchlich und wird durch Auflösen von Schwefelbaryum oder kohlensaurem Baryt in Salpetersäure und Abdampfen in farblosen Krystallen gewonnen. In starker Glühhitze verliert er seine Säure und hinterlässt Baryt (BaO) als grauweisses Pulver, das mit Wasser ein Hydrat giebt und sich zu einer stark alkalischen Flüssigkeit, dem Barytwasser, auflöst. Dasselbe zieht, ähnlich dem Kalkwasser, begierig Kohlensäure an und trübt sich alsdann.

Das Chlorbaryum, Baryum chloratum ($BaCl_2 + 2aq.$), krystallisiert in farblosen, luftbeständigen, leichtlöslichen Säulen, welches man aus Schwefelbaryum oder aus kohlensaurem Baryt durch Auflösen in Salzsäure und Abdampfen der Lösung gewinnt. In Weingeist ist es nicht löslich.

Das Strontium ähnelt in seinen Verbindungen völlig dem Baryum, von welchem es sich durch die karminrote Färbung unterscheidet, die seine Verbindungen der Flamme erteilen. Es findet sich teils als Strontianit (kohlensaurer Strontian), teils als Cölestin (schwefelsaurer Strontian). Man gebraucht den salpetersauren Strontian ($Sr2NO_3$) zu bengalischem Rotfeuer.

Erkennung von Baryum und Strontium: Die Baryum- und Strontiumsalze werden aus ihren Lösungen durch verdünnte Schwefelsäure oder schwefelsaure Salze gefällt. Da der schwefelsaure Baryt und Strontian viel weniger löslich ist, als der schwefelsaure Kalk, so erzeugt selbst Gipslösung in den Baryum- und Strontiumlösungen weisse Trübungen. Kohlensaure Alkalien scheiden aus ihnen weisse Karbonate ab.

γ) Die Erdmetalle.
(Aluminium, Beryllium, Yttrium u. a. m.)

24. Das Aluminium und seine Salze. Al = 27.5

§ 171. Thonerde und Thon. Die Thonerde (Al_2O_3) ist das Oxyd des Aluminiums, eines silberweissen, leichten, luftbeständigen Metalles, welches das Wasser in gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzt.

Man gewinnt das Aluminium aus dem Kryolith (Fluoraluminium mit Fluornatrium) durch Schmelzen mit Natrium. Es wurde zuerst von Wöhler (1827) isoliert.

Die Thonerde kommt in der Natur unrein vor als Smirgel

(Lapis Smiridis), rein und krystallisiert als Korund, ein wertvoller Edelstein, dessen blaue Varietät Saphir, dessen rote Rubin genannt wird. Diese Mineralien übertreffen selbst den Quarz an Härte, weshalb man den Smirgel als Schleif- und Poliermittel für Glas benutzt.

In Verbindung mit Kieselsäure ist die Thonerde ein fast nie fehlender Bestandteil der Silikatgesteine. Der Feldspat, ein wesentlicher Gemengteil des Granits und Syenits (sog. Urgebirge), stellt ein Doppelsilikat des Kaliums und des Aluminiums dar ($K_2O,Al_2O_3,6SiO_2$). Durch seine Verwitterung entsteht der Thon; das Kali wird nämlich durch die Kohlensäure der Luft und des Wassers im Laufe der Zeit als kohlensaures Kali der Pflanzenwelt zugeführt, während die kieselsaure Thonerde liegen bleibt. Der Thon ist unreine, wasserhaltige, kieselsaure Thonerde. Lagert er am Orte seiner Entstehung, so stellt er eine weisse, erdige Masse, die Porzellanerde, dar, aus der man das echte Porzellan bereitet. Dasselbe zeichnet sich dadurch aus, dass es infolge einer beim Brennen beginnenden Schmelzung im Bruche glasartig und durchscheinend geworden ist. Man erteilt ihm gewöhnlich eine Glasur aus feinpräpariertem Feldspat. Unglasiertes Porzellan heisst Biskuit-Porzellan.

Wird der Thon aber vom Orte seiner Bildung fortgeschwemmt, so vermengt er sich mit erdigen Teilen und wird unrein. Er stellt dann den gewöhnlichen Thon dar und, mit Sand gemengt, den Lehm. Aus dem gemeinen Thone bereitet man durch Brennen die verschiedenen Thonwaren, mit porösem, erdigem, nicht durchscheinendem Bruch und einer Glasur notwendig bedürfend. Die beste Sorte ist die aus eisenfreiem, weissem Thon bereitete Fayence, welche aus Quarz und Mennige eine Bleiglasur erhält. Das Töpfergeschirr, aus rotem, eisenhaltigem Thone, bekommt ebenfalls Bleiglasur. Das Steingut wird nicht glasiert, da der zur Verwendung gelangende Thon beim Glühen eine dichte, glasige Masse bildet. Dagegen erteilt man den geringeren Steinzeugwaren eine Natronglasur mittelst Kochsalz.

Bolus alba. Weisser, ziemlich reiner Thon ist als weisser Bolus (Argilla) offizinell, eine abfärbende, an der Zunge haftende, angefeuchtet plastische, erdige Masse. Mit braunrotem Eisenoxyd gemengter Thon ist der rote Bolus (Bolus rubra).

§ 172. Alaun und Aluminiumsulfat.

a) **Alumen.** Unter Alaun versteht man zunächst ein Doppelsalz aus Kalium und Aluminiumsulfat, schwefelsaure Kali-Thonerde ($K_2Al_24SO_4 + 24\,aq.$), in wasserhellen, regelmässigen Oktaëdern krystallisiert, von säuerlich herbem Geschmack, in kaltem Wasser schwer-, in heissem leichtlöslich.

Der Alaun findet sich nicht natürlich. Man fabriziert ihn in Deutschland auf eigenen Hütten aus den sog. Alaunerzen, die man je nach ihrer schieferigen oder erdigen Struktur als Alaunschiefer oder Alaunerde bezeichnet. Diese Erze stimmen darin überein, dass sie Gemenge aus Thon, Schwefelkies (FeS_2) und Braunkohle sind. Der Thon liefert bei der Alaunfabrikation die Thonerde, der Schwefelkies die Schwefelsäure, die Braunkohle das Brennmaterial; das Kali muss zugesetzt werden.

Die Hauptzüge der Alaunfabrikation sind folgende: Die Alaunerze werden zu Haufen geschichtet und geröstet, wozu sie in der Braunkohle das Brennmaterial mitbringen. Bei der Röstung oxydiert sich der Schwefelkies (Zweifach-Schwefeleisen) in schwefelsaures Eisenoxydul und freie Schwefelsäure, nämlich:

$$\underset{\text{Eisenbisulfid}}{FeS_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Sauerstoff}}{7O} = \underset{\text{Eisensulfat}}{FeSO_4} + \underset{\text{Schwefelsäure.}}{H_2SO_4}$$

Die entstandene freie Schwefelsäure zersetzt den Thon, scheidet die Kieselsäure aus und löst schwefelsaure Thonerde ($Al_2 3SO_4$) auf. Beim Auslaugen des Rohproduktes wird also schwefelsaure Thonerde und schwefelsaures Eisenoxydul aufgelöst; man entfernt das letztgenannte Salz durch Krystallisation und bringt es als Eisenvitriol in den Handel; die schwefelsaure Thonerde verbleibt, weil sehr löslich, in der Mutterlauge. Nun wird der letzteren schwefelsaures Kali beigegeben, worauf der schwerlösliche Alaun sich ausscheidet, den man durch Auflösen in möglichst wenig heissem Wasser umkrystallisiert.

Prüfung des Alauns: Die wässerige Lösung darf sich nicht trüben durch H_2S (dunkel: *Kupfer, Blei*), nicht bläuen mit Ferrocyankalium (*Eisen*), noch mit Natronlauge *Ammoniak* entwickeln; auch die alkalische Lösung durch H_2S nicht getrübt werden (schwarz: *Eisen*).

Alumen ustum. Der Alaun schmilzt beim Erhitzen in seinem Krystallwasser, bläht sich dann, unter Verlust desselben, stark auf (ähnlich dem Borax) und hinterlässt eine weisse, leichte, poröse Masse, den gebrannten Alaun ($K_2Al_24SO_4$), welcher in Wasser sich nur langsam auflöst. Jetzt stellt man ihn durch Erhitzen des an der Luft verwitterten Alaunpulvers dar.

Es existiert eine grössere Zahl dem Alaun isomorpher Doppelsalze, Doppelsulfate zweier Metalle, eines einwertigen und eines dreiwertigen, sämtlich mit 24 Mol. Krystallwasser und Oktaëderform; man bezeichnet sie alle als Alaune und unterscheidet den Kali-Thonerdealaun als Kalialaun, den Ammoniak-Thonerdealaun (welchen man erhält, wenn man der schwefelsauren Thonerdelösung schwefelsaures Ammoniak zusetzt) als Ammoniakalaun; ist die Thonerde durch Chromoxyd oder Eisenoxyd vertreten, so haben wir den Chromalaun und Eisenalaun. Letzterer ist als Ferrum sulfuricum oxydatum ammoniatum, Ammoniak-Eisenalaun, hier und da gebräuchlich und besitzt die Formel:

$$(NH_4)_2Fe_4 4SO_2 + 24\ aq.$$

b) **Aluminium sulfuricum.** Die schwefelsaure Thonerde, das Aluminiumsulfat ($Al_2 3SO_4 + 18$ aq.), ist ein farbloses, in Wasser leichtlösliches, in Weingeist unlösliches Salz, welches in Säulen krystallisiert und aus dem Kryolith durch Behandlung mit Schwefelsäure gewonnen wird. Es dient zur Darstellung von:

c) **Liquor Aluminii acetici,** essigsaure Thonerdelösung, welche durch Zersetzung des Aluminiumsulfats mit Essigsäure und kohlensaurem Kalk bereitet wird. Dabei entweicht die Kohlensäure des letzteren und schwefelsaurer Kalk scheidet sich ab.

$$\underset{\text{Aluminiumsulfat}}{Al_2 3SO_4} + \underset{\text{Essigsäure}}{4HC_2H_3O_2} + \underset{\text{Calciumkarbonat}}{3CaCO_3} =$$

$$\underset{\text{Aluminiumacetat}}{Al_2\begin{pmatrix}4C_2H_3O_2\\2HO\end{pmatrix}} + \underset{\text{Calciumsulfat}}{3CaSO_4} + \underset{\text{Kohlensäure}}{3CO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

Das Aluminiumacetat befindet sich als basisches Salz gelöst.

§ 173. Thonerdehydrat. Das Thonerdehydrat, Alumina hydrata ($Al_2 6HO$), ist ein weisses, voluminöses, geschmackloses, unlösliches Pulver, welches sich ausscheidet, wenn man eine Alaunlösung mit einem kohlensauren Alkali versetzt; da die Thonerde sich mit der Kohlensäure nicht verbinden kann, scheidet sich Thonerdehydrat ab und die Kohlensäure entweicht unter Aufbrausen.

Das Thonerdehydrat verbindet sich leicht mit organischen Farbstoffen zu sog. Lackfarben. Man gebraucht deshalb den Alaun, häufig auch die essigsaure Thonerde, als Beize in der Färberei. Bringt man nämlich Gespinste zuerst in eine Alaunlösung, darauf in eine Farbbrühe, so verbindet sich der Farbstoff mit der auf der Gespinstfaser haftenden Thonerde und schlägt sich als Lackfarbe darauf nieder.

Erkennung der Thonerde: Das Thonerdehydrat löst sich nicht allein in verdünnten Säuren (zu Thonerdesalzen), sondern auch in Ätzalkalien zu sog. Aluminaten; mit Kali bildet es lösliches Kaliumaluminat ($K_2Al_2O_4$), mit Natron Natriumaluminat u. s. f. Mit Ammoniak vereinigt es sich aber nicht. Daher löst sich der durch Ätzkali (Natron) in einer Alaunlösung hervorgerufene Niederschlag in einem Überschusse des Ätzkalis wieder auf; wird diese Flüssigkeit nun mit einer Chlorammoniumlösung versetzt, so scheidet sich Thonerdehydrat wieder ab, da das Chlorammonium sich mit dem Natronhydrat in Chlornatrium und freies Ammoniak umsetzt.

Stöchiometrische Aufgaben.

1. Wie viel gebrannter Alaun wird aus 1 *kg* Alaun erhalten? — Antw. $(K_2Al_2 4SO_4 + 24H_2O):(K_2Al_2 4SO_4) = 949:517$; $x = 544$ *g*.

δ) Die unedlen Schwermetalle.

Die Eisengruppe: Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel, Chrom, Zink, Kadmium.

25. Das Eisen und seine Salze. $\overset{II}{Fe}$ – 5b

§ 174. Wie gewinnt man das Eisen? Das Eisen, ein altbekanntes Metall, findet sich nur selten gediegen, wie im Meteoreisen, in Verbindung mit Nickel und Kobalt; die gewöhnlichen Eisenerze, welche zur Eisengewinnung dienen, sind:

Roteisenstein (Eisenoxyd),
Brauneisenstein (Eisenoxydhydrat),
Spateisenstein (kohlensaures Eisenoxydul).

Es giebt auch schwefelhaltige Eisenmineralien, wie der Schwefelkies (FeS_2) und Magnetkies, sowie phosphorhaltige, wie das Raseneisenerz (phorphorsaures Eisenoxyduloxyd); jedoch eignen sich dieselben nicht zur Metallbereitung, da schon ½ Proz. Schwefel das Eisen rotbrüchig (in der Glühhitze spröde), Phosphor dasselbe kaltbrüchig (in der gewöhnlichen Temperatur nicht hämmerbar) macht.

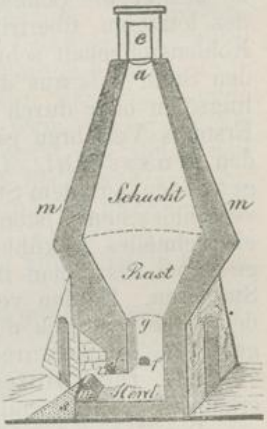


Fig. 58.

Die Eisengewinnung besteht in der Reduktion der genannten oxydischen Erze durch Kohle und wird in sog. Hohöfen (Fig. 58) vorgenommen. Dieselben sind Schachtöfen, an deren oberer Öffnung a (Gicht) abwechselnd die Eisenerze und Kohlen eingetragen werden. Das Mauerwerk (m) verengert sich nach unten in das „Gestell“ g, woselbst der eigentliche Schmelzprozess vor sich geht. Daselbst wirken zwei Gebläse (an den sog. „Formen“ f). Das geschmolzene Metall sammelt sich am Boden des „Gestelles“, dem sog. „Herd“, der nach vorn vom „Tümpelstein“ t und „Wallstein“ w, zwei feuerfesten Steinen, begrenzt ist. Durch eine Rinne neben dem Wallsteine — die sog. „Stichöffnung“ — wird der Herd, wenn er gefüllt ist, entleert.

Die Eisenerze erhalten stets einen Zuschlag bald quarziger, bald kalkiger Gangart, um eine leichtflüssige Schlacke zu erzeugen, welche das abgelassene Metall bedeckt und vor der oxydierenden Wirkung der Luft schützt.

Das Produkt des Hohofenprozesses ist das Roheisen, auch Gusseisen genannt, Eisen mit 3—5 Proz. Kohle, welche zum Teil mit dem Eisen in chemischer Verbindung steht. Es ist leicht

schmelzbar und spröde; beim Auflösen in Säure entweicht der chemisch gebundene Kohlenstoff mit dem entwickelten Wasserstoff als (übelriechendes) Kohlenwasserstoffgas; die mechanisch beigemischte Kohle bleibt dagegen als schwarzer, kohliger Rückstand.

Aus dem Roheisen stellt man durch den sog. Frischprozess das Stabeisen dar, dessen Kohlegehalt nur $^1/_2$ Proz. beträgt. Dieser Frischprozess ist eine Oxydation, indem man das Roheisen, unter Zuschlag oxydischer Eisenverbindungen, z. B. Hammerschlag (Eisenoxyduloxyd), vor der Gebläseluft wiederholt niederschmilzt, bis das Metall zähflüssig geworden ist. Dabei verbrennt der Kohlenstoff. Man nimmt diesen Prozess in Flammenöfen (sog. Puddlingsöfen, früher in offenen sog. Frischherden) vor. Das Stabeisen ist sehr strengflüssig, aber geschmeidig und zähe.

Zwischen Roheisen und Stabeisen hält der Stahl die Mitte; er besitzt die Schmelzbarkeit des ersteren, die Geschmeidigkeit des letzteren, übertrifft aber beide an Härte und Elastizität. Sein Kohlenstoffgehalt schwankt zwischen 1 und 2 Proz. Man gewinnt den Stahl teils aus dem Roheisen durch die Gebläseluft in Puddlingsöfen oder durch Zusammenschmelzen mit oxydischem Eisen. Ersteres Verfahren giebt den sog. deutschen Stahl, letzteres den Gussstahl. Der englische oder Cementstahl wird gewonnen aus dem Stabeisen durch Erhitzen mit Kohlenpulver in verschlossenen Kisten. Nach dem Hämmern erfordert der Stahl ein schnelles Abkühlen, wodurch er seine Härte und Sprödigkeit gewinnt; lässt man ihn langsam erkalten, wird er so weich wie Stabeisen. Zu den verschiedenen technischen Zwecken giebt man dem Stahl dadurch die gewünschte Härte, dass man ihn bis zu gewissen Temperaturen erhitzt, ihn „anlässt", und dann schnell abkühlt. Diese Hitzegrade geben sich durch Farbennüancen zu erkennen, vom Purpurrot bis Tiefblau.

Der Eisendraht (Ferrum in filis) und die Eisenfeile (Ferrum limatum, Limatura Martis) bestehen beide aus Stabeisen. Zum innerlichen Gebrauche dienen:

a) **Ferrum pulveratum**. Das Eisenpulver ist ein schweres, bläulichgraues, feines Pulver, welches durch Stossen und Beuteln der Eisenfeile dargestellt und durch nochmaliges Reiben metallisch glänzend gemacht wird.

Prüfung des Ferrum pulveratum: Es muss sich in Salzsäure völlig auflösen (Rückstand: *Kohle*), das dabei entbundene Wasserstoffgas färbe nicht Silbernitrat (Gelbfärbung resp. Schwärzung: *Schwefel*, *Phosphor*, *Arsen*); die salzsaure Lösung trübe sich nicht mit H_2S (dunkle Trübung: *Kupfer*, *Blei*); mit Salpetersäure höher oxydiert und durch Salmiakgeist ausgefällt, darf Schwefelammonium im Filtrate keine Trübung (weiss: *Zink*) mehr erzeugen. Löst man den Rückstand, den die Salzsäure löst, in Sal-

petersäure, so darf H_2S diese nicht trüben (dunkle Trübung: *Blei, Kupfer*), überschüssiges Ammoniak nicht bläuen (*Kupfer*).

b) **Ferrum reductum.** Das reduzierte Eisen wird durch Reduktion des Eisenoxyds mittelst Wasserstoffgas in rotglühenden Porzellanröhren gewonnen*) und stellt ein dunkelgraues, glanzloses Pulver dar, welches nicht selten infolge unvollendeter Operation durch einen Rückhalt an Eisenoxyduloxyd schwarz erscheint.

Prüfung des Ferrum reductum: Es entwickele beim Lösen in Salzsäure ein Wasserstoffgas, welches Silbernitrat nicht färben darf (gelb oder schwarz: *Arsen-, Schwefeleisen*); sein Gehalt an metallischem Eisen wird durch Kaliumpermanganat bestimmt, nachdem man das metallische Eisen durch Digestion mit Quecksilberchlorid als Eisenchlorür in Lösung übergeführt hat. ($Fe + 2HgCl_2 = FeCl_2 + Hg_2Cl_2$).

§ 175. Eigenschaften des Eisens. Das chemisch reine Eisen besitzt eine glänzend weisse Farbe; der Stahl nimmt nächst dem Silber die schönste Politur an. Das spezifische Gewicht des Roheisens ist 7,1, des Stabeisens 7,7, des Stahles 7,8. An trockner Luft bleibt das Metall unverändert, überzieht sich aber an feuchter Luft mit Rost (Eisenoxydhydrat mit kohlensaurem Eisenoxydul); in der Glühhitze verbrennt es oberflächlich, das entstehende schwarze Eisenoxyduloxyd springt darauf beim Hämmern als Hammerschlag ab. In der Glühhitze zersetzt das Metall den Wasserdampf, Wasserstoffgas entweicht, und Eisenoxyd entsteht. Verdünnte Säuren lösen das Eisen, unter Entbindung ihres Wasserstoffs, auf und bilden Eisenoxydulsalze, welche an der Luft durch Sauerstoffaufnahme allmählich in Oxydsalze übergehen.

Das Eisen ist in seinen Oxydul(Ferro)-Verbindungen zweiwertig, in seinen Oxyd(Ferri)-Salzen vierwertig, wenn aber ein Doppelatom Eisen in ihnen enthalten ist, halten sich 2 Valenzen gebunden und das Doppelatom tritt sechswertig auf. Daher die Formel des Eisenoxyduls FeO, des Eisenoxyds Fe_2O_3. Mit Schwefel verbindet sich das Eisen zu Eisensulfid, FeS (schwarzem Schwefeleisen), und zu Eisenbisulfid, FeS_2 (Schwefelkies); jenes löst sich leicht in verdünnten Säuren, dieses nur in Königswasser.

Erkennung der Eisensalze: Die Salze des Eisens werden durch Schwefelwasserstoff nur unvollständig, aus saurer Lösung gar nicht gefällt (wegen der Löslichkeit des Schwefeleisens in Säuren). Schwefelammonium scheidet jedoch schwarzes FeS aus ihnen aus. — Die Eisenoxydulsalze besitzen meist eine hellgrüne, die Oxydsalze eine braunrote Farbe. Durch Schwefelcyankalium färben sich die Eisenoxydsalze blutrot, ebenso durch essigsaure Salze

*) $Fe_2O_3 + 6H = 2Fe + 3H_2O$.

(Liquor Ferri acetici). Das gelbe Blutlaugensalz (Ferrocyankalium) erzeugt mit den Eisenoxydsalzen, das rote Blutlaugensalz (Ferricyankalium) mit den Eisenoxydulsalzen tiefblaue Niederschläge (Berlinerblau) — Mittel zur Unterscheidung der Oxyd- von den Oxydulsalzen des Eisens!

Als wesentlicher Bestandteil des Blutfarbstoffs dient das Eisen zur besseren Blutbereitung und ist in seinen zahlreichen Präparaten ein geschätztes Mittel gegen Blutarmut, Bleichsucht u. s. w.

§ 176. Die Sauerstoffverbindungen des Eisens. a) Das Ferrosulfat oder schwefelsaure Eisenoxydul ($FeSO_4 + 7$ aq.), gewöhnlich Eisenvitriol oder grüner Vitriol genannt, krystallisiert in hellgrünen, rhombischen, leicht in Wasser, nicht in Weingeist löslichen Säulen, mit dem Bittersalze isomorph.

Ferrum sulfuricum crudum. Der im Handel vorkommende rohe Eisenvitriol ist ein Nebenprodukt bei der Alaunfabrikation, beim Cementkupfer (daher seine Bezeichnung „Kupferwasser", „Kupferrauch"), bei der Schwefel- und Schwefelsäuregewinnung aus dem Schwefelkies, dessen Rückstand (FeS) der Röstung unterworfen ist; es stellt grössere, grünliche, oft weisslich oder gelb bestäubte Krystalle dar.

Ferrum sulfuricum. Das reine Ferrosulfat wird durch Auflösung von Eisen in verdünnter Schwefelsäure gewonnen.

$$\underset{\text{Eisen}}{Fe} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Eisensulfat}}{FeSO_4} + \underset{\text{Wasserstoff.}}{2\,H}$$

Fügt man der Salzlösung Weingeist hinzu, so scheidet dieser das Salz als grünlichweisses Krystallmehl aus.

Prüfung des schwefelsauren Eisenoxyduls. Man erhitzt die konzentrierte Lösung des Salzes mit Salpetersäure zur völligen Oxydierung, verdünnt mit Wasser und fällt das Eisenoxyd mit überschüssigem Salmiakgeist aus; das Filtrat darf weder blau gefärbt erscheinen (*Kupfer*), noch durch Schwefelammonium getrübt werden (schwarzer Niederschlag: *Kupfer*, weisser Niederschlag: *Zink*), auch keinen Glührückstand hinterlassen.

Ferrum sulfuricum siccum. Im Wasserbade trocknet das Ferrosulfat zu einem weisslichgrauen Pulver, dem entwässerten schwefelsauren Eisenoxydul ($FeSO_4 + aq$), welches noch 1 Mol. Krystallwasser zurückbehält.

An der Luft oxydiert sich der Eisenvitriol leicht zu basisch schwefelsaurem Eisenoxyd, eine gelbliche Farbe annehmend*). Um ihn davor zu schützen, wäscht man die Krystalle mit Weingeist ab und trocknet sie im direkten Sonnenlichte. Oxydierende Mittel, wie Salpetersäure, Chlor (infolge Salzsäurebildung durch Wasserzersetzung), übermangansaures Kali u. a., führen das

*) $\begin{matrix} FeSO_4 \\ FeSO_4 \end{matrix} + H_2O + O = Fe_2 \left\{ \begin{matrix} 2SO_4 \\ 2HO. \end{matrix} \right.$

schwefelsaure Eisenoxydul in neutrales Oxydsalz über, sofern freie Schwefelsäure zugegen ist. Nämlich:

$$\underset{\text{schwefelsaures Eisenoxydul}}{2FeSO_4} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} = \underset{\text{schwefelsaures Eisenoxyd}}{Fe_2 3SO_4} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O}$$

b) **Liquor Ferri sulfurici oxydati.** Das Ferrisulfat oder schwefelsaure Eisenoxyd ($Fe_2 3SO_4$) stellt in 10proz. Lösung eine braune, schwere Flüssigkeit dar, welche durch Erhitzen einer Eisenvitriollösung mit reiner Schwefelsäure, unter Zugabe von Salpetersäure, gewonnen wird. Die Salpetersäure führt das Oxydulsalz in Oxydsalz über, sich zu Stickoxyd reduzierend, welches Gas anfänglich von dem noch vorhandenen Oxydulsalze mit dunkelbrauner Farbe zurückgehalten wird, bis gegen Ende der Oxydation sämtliches Stickoxydgas entweicht und an der Luft in braunrote Untersalpetersäure übergeht.

$$\underset{\text{Ferrosulfat}}{6Fe_2SO_4} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{3H_2SO_4} + \underset{\text{Salpetersäure}}{2HNO_3} = \underset{\text{Ferrisulfat}}{3Fe_2 3SO_4} + \underset{\text{Wasser}}{4H_2O} + \underset{\text{Stickoxydgas.}}{2NO}$$

Zur Vertreibung der überflüssigen Salpetersäure dampft man dann die Flüssigkeit zu einer dicken Masse ein und verdünnt sie mit Wasser bis zum spec. Gew. 1,428—1,430, mit 10 Proz. Fe.

Prüfung: Die *Abwesenheit jedweder freien Säure* wird dadurch konstatiert, dass man einige Tropfen mit unterschwefligsaurer Natronlösung erhitzt, wobei einige braune Eisenoxyd-Flocken sich ausscheiden müssen. Mit Wasser verdünnt, darf der Liquor weder durch Ferridcyankalium (blau: *Eisenoxydulsalz*), noch durch Silbernitrat (weiss: Eisen*chlorid*) getrübt werden; mit Ammoniak ausgefällt, darf das Filtrat mit Schwefelsäure und Eisenvitriol keine *Salpetersäure* anzeigen, noch angesäuert durch Ferrocyankalium getrübt werden (braunrot: *Kupfer*).

Man gebraucht den Liquor zu Antidotum Arsenici, und muss in jeder Apotheke $^1/_2$ *kg* Liq. Ferri sulf. oxyd. vorrätig sein.

c) **Ferrum carbonicum saccharatum.** Versetzt man eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul mit einem kohlensauren Alkali, so fällt Ferrokarbonat oder kohlensaures Eisenoxydul ($FeCO_3$) als anfangs weisser, sehr bald graugrünlicher Niederschlag, während schwefelsaures Alkali in Lösung bleibt. An der Luft oxydiert sich das kohlensaure Eisenoxydul mit grösster Begierde, unter Abgabe von Kohlensäure, zu braunrotem Eisenoxydhydrat. Ein Zusatz von Zucker verzögert diese Zersetzung, weshalb das Salz in Mischung mit 80 Proz. Zucker vorrätig gehalten wird. Ist dieses Präparat braun geworden, so ist es durch Kohlensäureverlust und Sauerstoffaufnahme verdorben. Das kohlensaure Eisenoxydul findet sich auch (ähnlich dem kohlensauren Kalke) aufgelöst in den sog. Stahlwässern, von überschüssiger Kohlensäure in Lösung gehalten; beim Abdunsten derselben scheidet es sich, unter Oxydierung, als braunrotes Oxydhydrat ab.

d) Versetzt man eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd mit einem kohlensauren oder ätzenden Alkali, so fällt Eisen-

oxydhydrat ($Fe_2 6HO$) = ($Fe_2O_3, 3H_2O$) als braunroter Niederschlag, während die Kohlensäure entweicht, da kein kohlensaures Eisenoxyd besteht. Beim Trocknen verliert dieses Terhydrat des Eisenoxyds den dritten Teil des Wassers und wird zu Bihydrat ($Fe_2O_3, 2H_2O$), dem Ferrum oxydatum fuscum.

$$\underset{\text{schwefels. Eisenoxyd}}{F_2 3SO_4} + \underset{\text{Ammoniak}}{6NH_3} + \underset{\text{Wasser}}{6H_2O} = \underset{\text{Eisenoxydterhydrat}}{Fe_2O_3 3H_2O} + \underset{\text{schwefels. Ammoniak}}{3(NH_4)_2SO_4}$$

Bei 100° getrocknet geht das Bihydrat in Monohydrat (Fe_2O_3, H_2O), in der Glühhitze in Eisenoxyd (Fe_2O_3) über. Das Terhydrat verbindet sich mit schwächeren Säuren, z. B. Essigsäure, Citronensäure, arseniger Säure, mit denen das getrocknete Bihydrat sich nicht vereinigt; daher bereitet man das als Gegengift des Arseniks dienende Eisenoxydterhydrat — Antidotum Arsenici — vorkommenden Falles frisch durch Zersetzung der schwefelsauren Eisenoxydflüssigkeit mittelst gebrannter Magnesia.

Das Eisenoxyd findet sich in der Natur weit verbreitet als Roteisenstein, dessen faserige Modifikation der Blutstein (Lapis Haematitis) darstellt; bei der Destillation der Nordhäuser Schwefelsäure bleibt es als Totenkopf (Caput mortuum), ein rotes Farbmaterial, zurück.

e) **Ferrum oxydatum saccharatum solubile.** Der Eisenzucker ist Eisensaccharat, d. i. eine chemische Verbindung des Rohrzuckers mit Eisenoxyd, die sich in Wasser leicht auflöst und entsteht, wenn man feuchtes Eisenoxydhydrat mit Zuckerpulver eintrocknet. Daher scheidet ein ätzendes oder kohlensaures Alkali aus einer mit Zucker versetzten Eisenoxydlösung kein Eisenoxydhydrat aus, weil dasselbe als Eisenzucker in Lösung verbleibt. — Das offizinelle Präparat enthält 3 Proz. Eisen und muss sich in Wasser klar lösen zu einer rotbraunen Flüssigkeit, die beim Sieden Eisenoxydhydrat abscheidet.

f) Das phosphorsaure Eisenoxydul, Ferrum phosphoricum, fällt beim Versetzen einer Eisenvitriollösung mit phosphorsaurem Natron als weisser Niederschlag ($3Fe2PO_4$), welcher beim Trocknen bläulich wird, durch Sauerstoffanziehung in phosphorsaures Eisenoxyduloxyd übergehend.

g) Das pyrophosphorsaure Eisenoxyd ($2Fe_2 3P_2O_7$) entsteht als eine weisser Niederschlag, wenn man eine Eisenoxydsalzlösung mit pyrophosphorsaurem Natron versetzt. Dieses Eisensalz löst sich in einem Überschuss des pyrophosphorsauren Natrons zu einem leichtlöslichen Doppelsalze, dem pyrophosphorsauren Eisenoxyd-Natron, Natrum pyrophosphoricum ferratum, welches aus seiner Lösung durch Weingeistzusatz als weissliches Pulver ausgeschieden wird; es löst sich auch in citronensaurem Ammoniak zu einer grünlichen Flüssigkeit, die man auf Glasplatten oder Porzellantellern zu Lamellen eintrocknet: Ferrum pyrophosphoricum Ammonio citrico. Ätzalkalien scheiden aus dessen Lösung kein Eisenoxydhydrat, zerlegen es aber beim Sieden: Ammoniak entweicht, und gelbliches phosphorsaures Eisenoxyd setzt sich ab.

h) **Liquor Ferri acetici.** Löst man frischgefälltes Eisenoxydhydrat in verdünnter Essigsäure, so erhält man die essigsaure Eisenoxydflüssigkeit, welche das Ferriacetat als basisches Salz, $Fe_2(4C_2H_3O_2)$ (2HO), enthält. Beim Erhitzen zersetzt sie sich, unter Abscheidung von Eisenoxydhydrat; in gewöhnlicher Temperatur lässt sie sich indessen eintrocknen. Sie enthält, beim spez. Gew. 1,082, 5 Proz. Fe. Das essigsaure Eisenoxyd zeichnet sich durch eine blutrote Färbung aus, verliert sie aber (zum Unterschied vom Schwefelcyaneisen) auf Salzsäurezusatz.

§ 177. Haloidsalze des Eisens. a) Löst man Eisen in verdünnter Salzsäure auf, so bildet sich unter Wasserstoffentwicklung eine grünliche Flüssigkeit, welche, zur Trockne eingedampft, grünliches Eisenchlorür, Ferrum chloratum ($FeCl_2$), liefert. Dasselbe zieht aus der Luft begierig Sauerstoff an, wird später gelb, und trübe löslich.

b) **Ferrum sesquichloratum.** Eisenchlorid ($Fe_2Cl_6 + 12aq.$) krystallisiert in gelben, zerfliesslichen Massen, welche sich leicht in Wasser, Weingeist und Äther lösen. Seine wässerige Lösung ist Eisenchloridflüssigkeit, **Liquor Ferri sesquichlorati,** eine safrangelbe Flüssigkeit, welche bei dem spez. Gew. 1,23 10% Fe enthält. Man gewinnt sie entweder durch Einleiten von Chlorgas in eine Eisenchlorürlösung:

$$\underset{\text{Eisenchlorür}}{2FeCl_2} + \underset{\text{Chlor}}{2Cl} = \underset{\text{Eisenchlorid.}}{Fe_2Cl_6}$$

oder durch Eintragen von Salpetersäure in die mit Salzsäure versetzte Eisenchlorürlösung, wobei die Salpetersäure sich zu Stickoxydgas reduziert und aus der Salzsäure Chlor frei macht. Hierbei wird das Stickoxydgas anfangs mit braunschwarzer Farbe gelöst gehalten, später entweicht es, und die Flüssigkeit klärt sich auf.

$$\underset{\text{Eisenchlorür}}{6FeCl_2} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{6HCl} + \underset{\text{Salpetersäure}}{2HNO_3} = \underset{\text{Eisenchlorid}}{3Fe_2Cl_6} + \underset{\text{Wasser}}{4H_2O} + \underset{\text{Stickoxydgas.}}{2NO}$$

Prüfung der Eisenchloridflüssigkeit: Ein mit Ammoniak befeuchteter Glasstab darf beim Darüberhalten keine weissen Nebel bilden (*freie Salzsäure*), auch mit Jodzinkstärkelösung benetztes Papier darf sich nicht bläuen (*freies Chlor*); einige Tropfen des Liquor, mit unterschwefligsaurer Natronlösung erhitzt, müssen einige braune Flocken Eisenoxyd abscheiden (verlangte Neutralität). Mit Wasser verdünnt und angesäuert, darf sie sich durch Ferridcyankalium nicht bläuen (Eisen*chlorür*); nach dem Ausfällen mit Ammoniak darf das Filtrat keinen Glührückstand lassen, auch mittelst Schwefelsäure und Eisenvitriollösung keine *Salpetersäure* anzeigen und angesäuert weder durch Baryumnitrat (weiss: *schwefelsaures* Eisenoxyd), noch durch Ferrocyankalium getrübt werden (braunrot: *Kupfer*).

c) **Liquor Ferri oxychlorati.** Löst man frisch gefälltes Eisenoxydhydrat in wenig Salzsäure auf, so gewinnt man das Eisenoxychlorid, eine dunkelrotbraune Flüssigkeit mit 3,5 Proz. Fe, welches als sehr basisches Eisenchlorid darin aufgelöst ist. Silbernitrat fällt aus derselben kein Chlorsilber aus. Man

hat das gleiche Präparat auch durch Dialyse dargestellt und Ferrum dialysatum genannt.

Zur Darstellung des dialysierten Eisens wird eine Eisenchlorid-lösung portionenweise mit Ammoniak versetzt, so lange sich der anfangs entstehende Niederschlag (Eisenoxydhydrat) beim Stehen wieder auflöst. Schliesslich bringt man die klare Flüssigkeit, welche neben dem gebildeten Chlorammonium Eisenoxychlorid (basisches Eisenchlorid) enthält, auf einen Dialysator (vgl. S. 5); das Chlorammonium tritt allmählich in das äussere Wasser über, das Eisenoxychlorid bleibt auf dem Dialysator zurück.

d) **Ammonium chloratum ferratum,** der Eisensalmiak, ist ein orangegelbes Doppelsalz aus Salmiak und Eisenchlorid.

e) **Ferrum jodatum.** Lässt man Eisen mit Jod und Wasser in Berührung, so verbinden sie sich zu Eisenjodür (FeJ_2), solange noch freies Jod zugegen ist, erscheint die Lösung rotbraun, wird aber grünlich, wenn die nötige Menge Eisen aufgelöst ist. Dieses Salz nimmt mit grösster Begierde Sauerstoff aus der Luft an und scheidet Jod aus. Dagegen hält es sich in Mischung mit Zucker länger in guter Beschaffenheit, teils trocken als Ferrum jodatum saccharatum (8 Teile Milchzucker — 2 Teile Eisenjodür), teils in Lösung als **Syrupus Ferri jodati** (mit 5 Proz. Eisenjodür). Ähnlich wie der Zucker, wirkt das Sonnenlicht auf die Eisenoxydulsalze konservierend, auf die Eisenoxydsalze reduzierend, weshalb die letzteren in geschwärzten Gläsern, die ersteren möglichst im Lichte aufzubewahren sind.

Eisenjodür wird *ex tempore* bereitet aus 3 Teilen Eisen und 8 Teilen Jod; Summa 10 Teile Eisenjodür.

---

§ 178. Mangan. Das Mangan*) ist ein, gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts entdecktes Schwermetall, welches sich im Braunstein befindet. Mit Sauerstoff verbindet es sich zu zwei Oxyden, einem Superoxyde und zwei Säuren, nämlich zu

Manganoxydul	MnO		
Manganoxyd	Mn_2O_3	Mangansäure	(MnO_3)
Mangansuperoxyd	MnO_2	Übermangansäure	$HMnO_4$

a) Der Braunstein, Manganum hyperoxydatum, MnO_2, ist Mangansuperoxyd und das hauptsächlichste Manganerz; er findet sich zerstreut in Europa (z. B. bei Giessen), bald in spiessigen Krystallen (Pyrolusit), die sternförmig gruppiert sind, bald in derben Massen, oft gemengt mit kalkigen und thonigen Erdarten. Grauschwarz, metallglänzend, abfärbend; giebt in der Glühhitze den dritten Teil seines Sauerstoffs ab, zu Manganoxyduloxyd sich reduzierend; mit Salzsäure erwärmt, löst er sich zu Manganchlorür und liefert freies Chlor. (Vgl. § 120.)

*) Mangan, früher Mangnesium, abgeleitet von magnes, womit man den Braunstein bezeichnete. Isoliert 1775 von Gahn.

b) **Manganum sulfuricum.** Das schwefelsaure Manganoxydul, Mangansulfat ($MnSO_4 + 4H_2O$), entsteht beim Erhitzen von Braunstein mit konz. Schwefelsäure, wobei Sauerstoff entweicht:

$$\underset{\text{Mangan-superoxyd}}{MnO_2} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{schwefelsaures Manganoxydul}}{MnSO_4} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O}$$

Der Rückstand wird mit Wasser ausgelaugt; die Lösung liefert in lauer Wärme das Salz in rötlichen Krystallen, welche leicht verwittern und in Wasser sich leicht lösen. In der Kälte krystallisiert das Salz mit $7H_2O$, zerfliesst aber schon bei 18°.

c) **Kalium permanganicum.** Erhitzt man Braunstein mit chlorsaurem Kali und Ätzkali, so giebt das chlorsaure Kali seinen Sauerstoff an das Mangansuperoxyd ab, und es entsteht neben Chlorkalium mangansaures Kali, K_2MnO_4, sog. Chamäleon, welches sich mit grüner Farbe in Wasser auflöst; bei vorsichtiger Sättigung mit Kohlensäure oder Salpetersäure wird diese Lösung purpurrot, indem das mangansaure Kali in übermangansaures Kali, Kaliumpermanganat ($KMnO_4$), übergeht, unter Abscheidung von Mangansuperoxyd*). Das Kaliumpermanganat krystallisiert in stahlgrauen Säulen, welche sich mit purpurner Farbe in Wasser auflösen. In hohem Grade durch oxydierende Eigenschaften ausgezeichnet, wird es durch oxydierbare Substanzen unter Entfärbung zu Mangansuperoxyd, bei Gegenwart von Säure zu einem Manganoxydulsalz**) reduziert. Man verwendet es daher zur Desinfektion, sowie als Reagens zum Nachweis oxydierbarer Substanzen. Nicht allein, dass es Oxydulsalze (z. B. Eisenvitriol) in Oxydsalze, schweflige und phosphorige Säure in Schwefel- und Phosphorsäure überführt, oxydiert es die organischen Materien, z. B. Oxalsäure zu Kohlensäure ($H_2C_2O_4 + O = H_2O + 2CO_2$).

§ 179. Chrom. Das Chrom ist ein im Chromeisenstein (FeO,Cr_2O_3) enthaltenes, nicht häufig vorkommendes Schwermetall, welches mit Sauerstoff Chromoxyd (Cr_2O_3) und Chromsäure (CrO_3) bildet.

Kalium bichromicum. Man stellt aus dem Chromeisenstein durch Glühen mit Salpeter das Kaliumbichromat, das doppeltchromsaure Kali ($KCrO_4$, CrO_3) = ($K_2Cr_2O_7$), fabrikmässig dar***). Das Kaliumbichromat krystallisiert in gelbroten Säulen, die sich in Wasser mit derselben Farbe auflösen. Mit kohlensaurem Kali liefert es gelbes einfach chromsaures Kali (K_2CrO_4), Kalium chromicum.

---

*) $3K_2MnO_4 + 2CO_2 = \mathbf{2KMnO_4} + MnO_2 + 2K_2CO_3$.
**) $2KMnO_4 + 3H_2SO = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O + 5O$.
***) $Cr_2O_3 + 2KNO_3 = K_2Cr_2O_7 + 2NO$.

Acidum chromicum. Versetzt man Kaliumbichromatlösung mit konz. Schwefelsäure, so krystallisiert wasserfreie Chromsäure (CrO_3) in roten, an der Luft zerfliesslichen Nadeln aus. Die Chromsäure, wie ihre Kalisalze, zeichnen sich durch oxydierende Eigenschaften aus, wobei sie sich zu Chromoxyd reduzieren. Doppeltchromsaures Kali mit Schwefelsäure giebt an oxydierbare Substanzen Sauerstoff ab und wird dabei zu violettrotem Chromalaun (schwefelsaurem Kali-Chromoxyd):

$$\underset{\text{doppeltchroms. Kali}}{K_2Cr_2O_7} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{4H_2SO_4} = \underset{\text{Chromalaun}}{K_2Cr_24SO_4} + \underset{\text{Wasser}}{4H_2O} + \underset{\text{Sauerstoff}}{3O}$$

Mit Salzsäure erwärmt, liefert die Chromsäure, wie das doppeltchromsaure Kali Chlorgas und grünes Chromchlorid:

$$\underset{\text{doppeltchroms. Kali}}{K_2Cr_2O_7} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{14HCl} = \underset{\text{Chlorkalium}}{2KCl} + \underset{\text{Chromchlorid}}{Cr_2Cl_6} + \underset{\text{Wasser}}{7H_2O} + \underset{\text{Chlor}}{6Cl}$$

Die Chromverbindungen zeichnen sich durch gelbe, rote oder grüne Färbung aus — daher der Name des Elementes (χρῶμα, Farbe), welches 1797 zuerst von Vauquelin isoliert wurde. Chromsaures Bleioxyd dient in der Färberei als Chromgelb, basisch chromsaures Blei als Chromrot — zwei giftige Farbmittel.

Praktische Übungen.

1. Ferrum sulfuricum purum. Man verdünne 3 Teile englische Schwefelsäure mit 12 Teilen Wasser, füge 3 Teile metallisches Eisen — Nägel, Draht oder Feilspäne — hinzu und erwärme gelinde; wenn die Gasentbindung nachlässt, filtriere man schnell. Beim Erkalten krystallisiert das schwefelsaure Eisenoxydul in grünen Säulen aus. Rührt man aber die verkühlende Lauge anhaltend um, so scheidet sich das Salz als hellgrünes, feinkörniges Krystallmehl aus, ebenso wenn die Flüssigkeit mit dem dritten Teil Weingeist versetzt und umgerührt wird. Die Krystalle trockne man auf Fliesspapier an der Luft, womöglich im Sonnenschein.

2. Liquor Ferri sesquichlorati. Man erwärme 11 Teile Eisen — Nägel, Draht, Feilspäne — mit 52 Teilen reiner Salzsäure, filtriere nach vollendeter Lösung und beendigter Gasentwicklung die grünliche Flüssigkeit schnell von dem geringen Rückstand ab und gebe 26 Teile reine Salzsäure und (12 Teile) Salpetersäure hinzu; die Mischung wird dann in einem Kolben über gelindem Feuer erhitzt, bis alles Stickoxydgas entbunden und die Flüssigkeit rotgelb geworden ist. (Eine kleine Probe, mit Wasser verdünnt, darf mit einem Tropfen rotem Blutlaugensalz keine blaue Farbe erzeugen.) Nun dampft man die Flüssigkeit zur Vertreibung der freien Säure bis auf 49 Teile ab (worauf an einem kühlen Orte wasserhaltiges Eisenchlorid auskrystallisieren würde), und verdünnt sie mit Wasser zu 100 Teilen.

3. Ferri jodati Syrupus. Man übergiesse in einem Kölbchen 2 Teile Eisenpulver mit 30 Teilen Wasser und gebe nach und nach 4 Teile Jod hinzu, anfänglich schwach erwärmend. Das Jod löst sich in dem entstehenden Eisenjodür mit braunroter Farbe auf, bis schliesslich das Ganze in grünliche Eisenjodürflüssigkeit übergegangen ist. Dann filtriere man dieselbe schnell vom restierenden Eisen ab in eine Schale, worin sich 65 Teile Zuckerpulver befinden, wasche das Filter mit wenigem Wasser aus und erhitze die Masse zum Aufkochen.

4. Ferrum oxydatum fuscum. Man verdünne 40 Teile schwefelsaure Eisenoxydlösung (oder Eisenschloridflüssigkeit) mit 160 Teilen destilliertem Wasser und giesse unter kräftigem Umrühren eine Mischung aus 40 Teilen Salmiakgeist und 80 Teilen Wasser hinzu, so dass alkalische Reaktion eintritt. Nach dem Absetzen giesse man die klare Salzlauge ab und wasche den Niederschlag durch wiederholtes Aufgeben destillierten Wassers, Absetzenlassen und Dekantieren gut aus, bis das Ablaufende keinen Geschmack mehr zeigt. Alsdann sammle man das Eisenoxydhydrat auf ein leinenes Tuch, lasse wohl abtröpfeln, schlage das Tuch zusammen und presse den Inhalt langsam trocken, worauf man ihn in sehr gelinder Wärme völlig trockne.

5. Ammonium chloratum ferratum. Man mische 16 Teile Chlorammonium mit 4,5 Teilen Eisenchloridflüssigkeit in einer Porzellanschale und dampfe im Wasserbad unter stetem Umrühren mit einem Glasstabe zur Trockne ein.

Stöchiometrische Aufgaben.

1. Wieviel Eisenvitriol gewinnt man durch Auflösen von 1 *kg* Eisen in verdünnter Schwefelsäure? — Antw. Fe : ($FeSO_4 + 7H_2O$) = 56 : 278; x = 5 *kg*.

2. Wieviel entwässertes Salz erhält man aus 100 *g* Eisenvitriol? — Antw. ($FeSO_4 + 7H_2O$) : ($FeSO_4 + H_2O$) = 278 : 170; x = 61 *g*.

3. Wieviel Eisenjodür liefern 100 *g* Jod? — Antw. 2J : FeJ_2 = (2 × 127) : (56 + 2 + 127); x = 122 *g*.

---

26. Zink und seine Salze.

§ 180. Wie gewinnt man das Zink? Das Zink, bereits im 16. Jahrhundert dem berühmten Paracelsus bekannt, findet sich nicht gediegen in der Natur. Seine Erze sind: der Galmei (kohlensaures Zinkoxyd) und Kieselgalmei (kieselsaures Zinkoxyd), sowie die Zinkblende (Schwefelzink).

Den Galmei reduziert man direkt mit Kohle, die Blende bedarf jedoch zuvor der Röstung, um in Zinkoxyd überzugehen und dann mit Kohle reduziert zu werden. Da das Zink in der Weissglühhitze flüchtig ist, gestaltet sich der Reduktionsprozess zu einer Destillation, welche man teils in horizontalliegenden thönernen Röhren (belgisches Verfahren), teils in Tiegeln (englisches Verfahren), teils in Muffeln (schlesisches Verfahren) vornimmt.

In Belgien beschickt man eine Anzahl reihenweise neben einander in einem Ofen liegender Röhren aus feuerfestem Thon mit Zinkerz und Kohle; ihre vorderen Enden sind mit Vorlagen zur Ansammlung kondensierten Zinkes verbunden und diese wieder mit wagerechten offenen Röhren, sog. Allongen, worin sich die verbrannten Zinkdämpfe als Zinkblumen (Oxyd) ansetzen.

In England benutzt man Tiegel mit durchbohrtem Boden, dessen Loch mit einem hölzernen Pfropf verschlossen wird; der letztere verkohlt in der Glühhitze und lässt die Zinkdämpfe durch-

treten, welche sich in einem System von Röhren verdichten und abfliessen.

Die in Schlesien gebräuchlichen Muffeln bestehen aus feuerfestem Thon, werden von der Flamme des Ofens umspielt und lassen durch ein oberseits angesetztes Rohr, welches sich senkrecht herab verlängert, die Zinkdämpfe in den Kondensationsraum treten.

Die Reduktion des Zinkoxyds durch Kohle beruht auf der Gleichung:

$$\underset{\text{Zinkoxyd}}{ZnO} + \underset{\text{Kohle}}{C} = \underset{\text{Zink}}{Zn} + \underset{\text{Kohlenoxyd.}}{CO}$$

§ 181. Eigenschaften des Zinks. Das Zink ist ein bläulichweisses Metall mit krystallinischem Gefüge, in der Kälte spröde, zwischen 120° und 150° hämmerbar, in beginnender Rotglühhitze schmelzend, in der Weissglühhitze siedend. Wo sein Dampf mit der Luft in Berührung gelangt, verbrennt es zu Zinkoxyd, welches sich als sog. Zinkblüten, Flores Zinci, an kalte Körper ansetzt. An trockner Luft hält sich das Metall unverändert, an feuchter überzieht es sich allmählich mit einer weissen Oxydschicht. In verdünnten Säuren löst es sich, wie das Eisen, unter Wasserstoffentwicklung zu einem Zinksalz auf. — Spez. Gew. 7,0.

Das Zink ist ein zweiwertiges Element, welches sich direkt mit Sauerstoff zu Zinkoxyd (ZnO), mit Schwefel zu Zinksulfid (ZnS) verbindet; mit Chlor vereinigt es sich zu Zinkchlorid ($ZnCl_2$), mit Jod zu Zinkjodid (ZnJ_2).

Erkennung des Zinks: Die Zinksalze werden aus ihren Lösungen durch Schwefelwasserstoff nur unvollständig, durch Schwefelammonium vollständig als weisses Schwefelzink gefällt; mit Salzsäure oder Schwefelsäure angesäuert, werden sie jedoch durch H_2S nicht getrübt. Essigsaures Zinkoxyd wird aber durch H_2S vollständig ausgefällt. — Ätzende Alkalien, auch Ammoniak, fällen aus den Zinklösungen weisses Zinkoxydhydrat (Zn2HO); ein Überschuss des Alkalis löst aber dasselbe mit Leichtigkeit wieder auf. Schwefelwasserstoffwasser oder Schwefelammonium scheidet aus dieser Lösung weisses Schwefelzink aus.

Die Zinksalze wirken äusserlich ätzend, innerlich giftig.

§ 182. Zinkoxyd. Das Zinkoxyd (ZnO) ist ein weisses, beim Erhitzen vorübergehend gelb werdendes Pulver, nicht in Wasser, leicht aber in verdünnten Säuren, wie auch in Ätzalkalien löslich. Es ist in unreiner und in reiner Form offizinell:

Zincum oxydatum crudum. Durch Verbrennen des Zinkdampfes wird das käufliche Zinkoxyd erzeugt, im Handel

Zinkweiss benannt und an Stelle von Bleiweiss zu Ölfarben und Lacken benutzt, da es sich durch Schwefelwasserstoff nicht schwärzt. Man gewinnt es im Grossen, indem man Zink in irdenen Retorten erhitzt und seine Dämpfe mit einem erhitzten Luftstrom zusammenführt, worin sie verbrennen; das gebildete Oxyd wird von dem Luftstrom in Kammern fortgeführt, an deren Wände es sich absetzt.

Prüfung des käuflichen Zinkoxyds: Es löse sich völlig und ohne Aufbrausen in Essigsäure und werde durch überschüssige Natronlauge nicht daraus ausgeschieden (Trübung: *Magnesia*); Jodkalium darf die essigsaure Lösung nicht trüben (gelb: *Bleiweiss*).

Zincum oxydatum (purum), das reine Zinkoxyd, ausschliesslich zum inneren Gebrauche bestimmt, wird ähnlich der gebrannten Magnesia gewonnen. Zunächst fällt man Zinkvitriol mit Soda, wäscht und trocknet das ausgeschiedene basisch kohlensaure Zinkoxyd und glüht es in Tiegeln bis zur Vertreibung der Kohlensäure.

Prüfung des reinen Zinkoxyds: Es darf keine löslichen Stoffe (zufolge mangelhaften Auswaschens) enthalten; schüttelt man es daher mit Wasser, so darf das Filtrat weder mit Baryt-, noch mit Silberlösung getrübt werden (weiss: *schwefelsaures* Natron resp. *Chlor*natrium). Das Zinkoxyd muss sich ohne Aufbrausen *(Kohlensäure)* in Essigsäure lösen, werde daraus durch überschüssiges Ammoniak nicht und dann durch Schwefelwasserstoffwasser weiss ausgeschieden — ein dunkler Niederschlag zeigt *Eisen*, *Blei* an; die ammoniakalische Lösung darf sich nicht trüben durch oxalsaures Ammoniak und phosphorsaures Natron (weiss: *Kalk* resp. *Magnesia*).

§ 183. Zinksalze. a) **Zincum sulfuricum.** Das Zinksulfat oder schwefelsaure Zinkoxyd ($ZnSO_4 + 7aq.$) krystallisiert in leichtlöslichen, farblosen, nadelförmigen Säulen, von gleicher Form wie Bittersalz und Eisenvitriol, saurer Reaktion und metallischem Geschmack. Man stellt den sog. Zinkvitriol durch Auflösung von käuflichem Zinkoxyd oder von metallischem Zink in verdünnter Schwefelsäure dar; im letzteren Falle entweicht Wasserstoffgas.

$$\text{I.}\quad ZnO + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2O$$
$$\text{II.}\quad Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + 2H.$$

Da das metallische Zink selten eisenfrei ist und das Eisensulfat vom Zinksulfat durch Krystallisation nicht getrennt werden kann (als isomorphe Salze), so sättigt man die gewonnene Salzlösung mit Chlorgas, zur Überführung des schwefelsauren Eisenoxyduls in Eisenoxydsalz, dann setzt man etwas Zinkoxyd zu, welches das Eisenoxyd ausscheidet; die filtrierte Flüssigkeit wird schliesslich zur Krystallisation eingedampft.

In unreinem Zustande gewinnt man den Zinkvitriol durch geeignetes Rösten der Zinkblende und bringt ihn in entwässerten Klumpen ($ZnSO_4 + aq.$) in den Handel als weissen Vitriol (Galitzenstein).

Prüfung des Zinkvitriols: Die Lösung bleibe mit überschüssigem Salmiakgeist klar und gebe darauf mit Schwefelwasserstoffwasser einen weissen Niederschlag (ein dunkelfarbiger Niederschlag zeigt *Eisen* oder *Kupfer* an); phosphorsaures Natron trübe nicht die ammoniakalische Lösung (weiss: *Magnesia*). Die wässerige Salzlösung trübe sich nicht mit Silbernitrat (weiss: *Chlor*zink); mit Chlorwasser und Salzsäure erhitzt, verändere sie sich nicht durch Schwefelcyankalium (Rötung: *Eisen*), noch durch H_2S (dunkle Trübung: *Blei*, *Kupfer*). Das Salz darf, mit Natronlauge erhitzt, (kein *Ammoniak* abgeben, auch keine *Salpetersäure* verraten durch Bläuung nach Zusatz von Schwefelsäure, Zink und Jodzinkstärkelösung. (Durch die Wasserstoffentwicklung wird die Salpetersäure zu Untersalpetersäure und diese macht aus dem Jodzink das Jod frei, welches die Stärke bläut.)

b) **Zincum aceticum**, das essigsaure Zinkoxyd, Zinkacetat ($Zn2C_2H_3O_2 + 3aq.$), krystallisiert aus der Auflösung des käuflichen Zinkoxyds in verdünnter Essigsäure als farblose Säulen, welche sich in Wasser leicht auflösen.

Prüfung: Die Lösung muss mit Schwefelwasserstoff einen weissen Niederschlag geben (dunkelfarbig: *Eisen*, *Kupfer*, *Blei*) und das Filtrat beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlassen (*fremde Salze*).

c) **Zincum chloratum**, das Chlorzink ($ZnCl_2$), ist ein stark hygroskopisches und zerfliessliches Salzpulver, welches man durch Auflösen von Zinkoxyd in Salzsäure und Abdampfen zur Trockne gewinnt; leicht löslich in Wasser und Weingeist, stark ätzend. Beim Abdampfen über freiem Feuer entweicht stets etwas Salzsäure und bleibt basisches Zinkchlorid übrig, welches sich in Wasser nicht mehr klar löst.

Das Chlorzink wird auf seine Reinheit ähnlich geprüft wie der Zinkvitriol.

Versuche und praktische Übungen.

1. Zinkblüten. Man erhitze ein kleines Zinkstück in einem bedeckten hessischen Tiegel zwischen glühenden Kohlen. Nachdem der Tiegel glühend geworden, hebe man ihn heraus; nach dem Erkalten findet man die Wandung des Tiegels, wie die Unterfläche des Deckels, dicht bedeckt mit schneeweissem, sehr lockerem Oxyde.

2. Zincum sulfuricum. Man löse 1 Teil Zinkweiss in 7,5 Teilen verdünnter Schwefelsäure, lasse einige Stunden mit einem Zinkstückchen digerieren (zur Ausscheidung vorhandenen Bleies) und das Filtrat zum Krystallisieren abdampfen. Die Krystalle trockne man auf Fliesspapier, ohne Wärme.

3. Zincum oxydatum purum. Man löse 40 *g* Zinkvitriol in 120 Teilen Wasser, giesse sie in eine Lösung von 50 *g* reiner Soda in 600 *g* Wasser unter kräftigem Umrühren und lasse einige Stunden digerieren. Den Niederschlag sammle man auf einem leinenen Tuche, übergiesse ihn wiederholt mit heissem Wasser, bis dasselbe geschmacklos abläuft, lasse es gut abtröpfeln, presse den Niederschlag aus, trockne ihn in der Wärme und erhitze ihn in einer Porzellanschale, bis 11 *g* übrig bleiben.

Stöchiometrische Aufgaben.

1. Wie viel Zinkvitriol liefert 1 *kg* Zink beim Auflösen in Schwefelsäure? — Antw. $Zn : (ZnSO_4 + 7H_2O) = 65 : 287$; $x = 4415$ *g*.

2. Wie viel englische Schwefelsäure verlangt 1 *k* Zinkoxyd zur Lösung? — Antw. $ZnO : H_2SO_4 = 81 : 98$; $x = 1210$ *g*.

§ 184. Kadmium. Das Kadmium*) ist ein zinnweisses, dehnbares Metall, welches sich dem Zink eng anschliesst und, wie dieses, in verdünnten Säuren unter Wasserstoffentwicklung auflöst. Es begleitet die schlesischen Zinkerze und wird, da es flüchtiger ist als das Zink, bei deren Destillation zuerst gewonnen. Sein Dampf verbrennt an der Luft zu braunem Kadmiumoxyd (CdO).

Das schwefelsaure Kadmiumoxyd, Cadmium sulfuricum ($CdSO_4 + 4$ aq.), krystallisiert aus der Lösung des Kadmiums in verdünnter Schwefelsäure in Form farbloser, leichtlöslicher Säulen, welche an der Luft leicht verwittern. Aus ihrer Lösung scheidet Schwefelwasserstoff gelbes Schwefelkadmium (CdS) aus, welches sich von dem ihm ähnlichen Schwefelzinn und Schwefelarsen durch seine Unlöslichkeit in Ammoniakflüssigkeit unterscheidet.

Die Blei-Kupfergruppe: Blei, Zinn, Kupfer.

27. Das Blei und seine Verbindungen.

§ 185. Wie gewinnt man das Blei? Das Blei, seit den ältesten Zeiten bekannt, findet sich nicht gediegen in der Natur, sondern an Sauerstoff, mehr aber noch an Schwefel gebunden. So ist der Bleiglanz (Schwefelblei, PbS) das wichtigste Bleierz, ein bleigraues, in Würfeln krystallisiertes, metallglänzendes Mineral.

Die Gewinnung des Metalls aus dem Bleiglanz geschieht hauptsächlich nach zwei Methoden: entweder man schmilzt das Erz mit Eisen zusammen — sog. Niederschlagsarbeit, wobei metallisches Blei sich ausscheidet und Schwefeleisen als Schlacke darauf schwimmt; oder man röstet den Bleiglanz, wobei der Schwefel als schwefligsaures Gas entweicht, das Blei aber sich zu Bleioxyd oxydiert. Das Röstprodukt wird schliesslich nicht durch Kohle reduziert, sondern mit ungeröstetem Bleiglanz eingeschmolzen; dabei vereinigt sich der Sauerstoff des Bleioxyds mit dem Schwefel des Schwefelbleies zu Schwefeldioxyd, während das gesamte Blei metallisch niederschmilzt, nämlich:

$$\underset{\text{Bleioxyd}}{2PbO} + \underset{\text{Schwefelblei}}{PbS} = \underset{\text{Blei}}{3Pb} + \underset{\text{Schwefeldioxyd.}}{SO_2}$$

§ 186. Eigenschaften des Bleies. Das Blei ist ein bläulichweisses, sehr weiches und dehnbares Metall, schwerer als Eisen, Zink und Kupfer, denn sein spez. Gew. = 11,3. Es schmilzt bei beginnender Rotglühhitze leichter wie Zink, etwas schwieriger als Zinn; geschmolzen überzieht es sich an der Luft mit einer Haut aus Bleisuboxyd (Pb_2O), oxydiert sich aber unter der Einwirkung der Gebläseluft zu Bleioxyd (PbO). Angesäuertes

*) Kadmium, abgeleitet von καδμεία (Galmei), wurde 1818 zuerst isoliert.

Wasser greift das Blei nicht an, aber lufthaltiges veranlasst, wenn mal bei Gegenwart von Kohlensäure, eine allmähliche Oxydation, daher eignet sich das Blei nicht für Brunnenröhren. Schwefelsäure greift das Metall wenig an (wegen der Unlöslichkeit des schwefelsauren Bleioxyds), weshalb man in der Technik bei Verwendung der Schwefelsäure die Behälter mit Bleiplatten auschlägt. Salpetersäure löst das Blei, unter Stickoxydentwicklung, leicht zu salpetersaurem Bleioxyd auf. In Berührung mit organischen Säuren, vorzugsweise Essigsäure, oxydiert sich das Blei allmählich durch den Sauerstoff der Luft und bildet mit der Säure ein Salz.

Das Blei ist ein zweiwertiges Metall, welches sich mit Sauerstoff in mehreren Verhältnissen verbindet, aber nur ein basisches Oxyd, das gelbe Bleioxyd (PbO), bildet, dessen Hydrat (Pb2HO) weiss ist. Sauerstoffärmer ist das Bleisuboxyd (Pb_2O), sauerstoffreicher das Bleisuperoxyd (PbO_2), ein dunkelbraunes Pulver, welches Salpetersäure aus der Mennige abscheidet. Mit Schwefel verbindet sich das Blei zum unlöslichen, braunschwarzen Schwefelblei (PbS).

Von den Bleisalzen, die meistens farblos sind, lösen sich sehr viele, wie das schwefelsaure Bleioxyd ($PbSO_4$), das kohlensaure und phosphorsaure Bleioxyd in Wasser nicht auf; das Chlorblei ($PbCl_2$) löst sich leicht in heissem, sehr schwer in kaltem Wasser auf. Sie sind sämtlich innerlich giftig, aber geschätzte äusserliche Mittel, da sie auf die Gewebteile eintrocknend wirken.

Erkennung der Bleisalze: Die Lösungen der Bleisalze werden durch verdünnte Schwefelsäure und schwefelsaure Salze weiss gefällt (Bleisulfat), ebenso durch kohlensaure Alkalien (Bleikarbonat); mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium scheiden sie schwarzes Schwefelblei ab.

§ 187. Was sind Bleiglätte und Mennige?

a) **Lithargyrum.** Die Bleiglätte ist halbgeschmolzenes Bleioxyd (PbO), welches beim sog. Abtreiben des silberhaltigen Bleies als Nebenprodukt gewonnen wird. Man setzt nämlich das silberhaltige Blei im geschmolzenen Zustande auf dem sog. Treibherd der oxydierenden Wirkung der Gebläseluft aus, wobei alles Blei, zu Bleioxyd oxydiert, als Bleiglätte abfliesst, während das Silber metallisch zurückbleibt, weil es als edles Metall nicht direkt oxydierbar ist.

Die Glätte bildet eine kleinschuppige, gelbe, mehr oder weniger ins Rötliche (Silberglätte oder Goldglätte, je nachdem sie etwas Mennige enthält) spielende Masse, die feinpräpariert ein schweres Pulver ist. An der Luft zieht sie allmählich Kohlensäure an, lässt sie aber bei nochmaligen schwachen Erhitzen wieder entweichen.

Prüfung der Bleiglätte: Die salpetersaure Lösung der Bleiglätte wird mit Schwefelsäure versetzt, so lange noch ein Niederschlag entsteht, worauf man filtriert und das Filtrat mit Ätzammoniak übersättigt; erscheint dann die Flüssigkeit blau, so ist die Glätte *kupfer*haltig; entstehen braune Flocken, so ist sie *eisen*haltig. Kocht man Bleiglätte wiederholt mit Essigsäure, so löst sie sich völlig auf, etwa vorhandenes *metallisches Blei* bleibt dabei zurück.

b) **Minium.** Die Mennige, (Pb_3O_4), gewinnt man aus der Glätte durch länger dauerndes, vorsichtiges Erhitzen unter der Einwirkung der Gebläseluft in eigenen Mennigbrennereien, wobei das Bleioxyd noch Sauerstoff aufnimmt und zu Mennige wird. Ein orangerotes, schweres Pulver, dessen charakteristische Eigenschaft in seinem Verhalten zur Salpetersäure besteht. Diese Säure trennt sie nämlich in Bleioxyd und Bleisuperoxyd; ersteres wird als salpetersaures Salz gelöst, letzteres als braunschwarzes Pulver abgeschieden.

$$\underset{\text{Mennige}}{Pb_3O_4} = \underset{\text{Bleioxyd}}{2PO} + \underset{\text{Bleisuperoxyd.}}{PbO_2}$$

Bei Gegenwart von Zucker oder Oxalsäure reduziert sich jedoch die Mennige zu Bleioxyd, welches sich in der Säure auflöst, während Kohlensäuregas entweicht.

$$\underset{\text{Mennige}}{Pb_3O_4} + \underset{\text{Oxalsäure}}{H_2C_2O_4} = \underset{\text{Bleioxyd}}{3PbO} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Kohlendioxyd.}}{2CO_2}$$

Hinterlässt die Mennige bei der Behandlung mit Salpetersäure und Zucker einen Rückstand, so ist die Mennige mit *Ziegelmehl, Ocker, Bolus* u. dgl. verfälscht.

§ 188. Was ist Bleiweiss? **Cerussa.** Das Bleiweiss, ist basisch kohlensaures Bleioxyd, Bleisubkarbonat, ein schweres, weisses Pulver, welches sich nicht in Wasser, aber unter (schwachem) Aufbrausen in Säuren, ohne Aufbrausen in ätzender Alkalilauge löst. — Neutrales kohlensaures Bleioxyd ($PbCO_3$) findet sich natürlich (Weissbleierz).

Bleiweissfabrikation. Nach der holländischen Methode werden spiralig aufgerollte Bleiplatten (Fig. 58 b) in Töpfe (A) über etwas Essig (a) aufgestellt und eine grössere Zahl so beschickter Töpfe in Behälter (Loggen = Mistbäder) reihenweise neben und über einander geordnet. Unter jedem Topfe lagert eine Schicht Pferdedünger oder gährende Lohe, darüber zunächst Bleiplatten (d), dann auf Brettern (h) abermals Pferdedünger. Letzterer liefert die Kohlensäure, welche sich mit dem durch die Essigdämpfe angegriffenen und in Oxyd übergegangenen Blei zu Bleiweiss verbindet. Nach etwa einem Monat klopft man dasselbe ab.

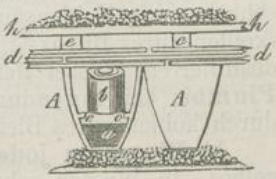


Fig. 58.

Nach der französischen und englischen Methode leitet man Kohlensäuregas in Bleiessig resp. über ein feuchtes Gemenge von Bleizucker mit Bleiglätte; dabei entsteht neben dem Bleiweiss neutrales essigsaures Bleioxyd, welches abermals mit Bleiglätte behandelt und der Kohlensäure ausgesetzt wird.

Prüfung des Bleiweisses auf Reinheit: Beim Auflösen in Salpetersäure bleiben Beimengungen, wie *Schwerspat, schwefelsaures* Bleioxyd, *Gips*, zurück; wird die essigsaure Lösung durch Schwefelsäure völlig ausgefällt, so zeigt Ferrocyankalium im Filtrate einen *Zinkweiss*gehalt, überschüssiges Ammoniak *Thonerde* durch weisse Trübung an. Die salpetersaure Lösung giebt mit Natronlauge einen Niederschlag (Pb2HO), der sich in überschüssigem Natron völlig lösen muss (Rückstand: *Kalk*).

§ 189. Die offizinellen Salze des Bleis.

a) **Plumbum aceticum.** Das essigsaure Bleioxyd, Bleiacetat ($Pb2C_2H_3O_2 + 3$ aq.), wegen seines süsslichen Geschmackes auch Bleizucker (Saccharum Saturni) genannt, aber innerlich giftig, wie alle Bleiverbindungen, bildet als rohes Bleiacetat farblose Salzklumpen, die sich in Wasser meist trübe auflösen. Man stellt es dar durch Auflösen von Bleiglätte in Essig bis zur neutralen Reaktion; nach dem Eindampfen krystallisiert das Salz aus. Durch Umkrystallisieren vereinigt man das Salz und gewinnt das reine Bleiacetat in kleinen, spiessigen Säulen. An der Luft verwittert das Salz oberflächlich, zugleich Kohlensäure anziehend und sich mit weissem Pulver bedeckend, welches beim Auflösen zurückbleibt. Bei Erhitzen schmilzt der Bleizucker in seinem Krystallwasser, verliert aber in höherer Temperatur seine Essigsäure.

Prüfung des Bleizuckers auf *Kupfer:* seine Lösung darf sich durch überschüssigen Salmiakgeist nicht bläuen und muss mit Ferrocyankalium einen rein weissen (keinen rötlichen) Niederschlag geben.

Mit Bleiglätte digeriert oder zusammen geschmolzen, löst sich der Bleizucker zu basisch essigsaurem Salz, sog. Bleiessig, **Liquor Plumbi subacetici,** Acetum plumbicum, auf. Eine farblose, schwere Flüssigkeit von alkalischer Reaktion, an der Luft sehr begierig Kohlensäure anziehend und einen weissen Bodensatz (kohlensaures Bleioxyd) abscheidend. In 50facher Verdünnung mit destilliertem Wasser liefert der Bleiessig das Bleiwasser, **Aqua Plumbi**; bei Anwendung von Brunnenwasser wird die Mischung durch kohlensaures Bleioxyd weisslich trübe (Aqua Goulardi).

b) **Plumbum jodatum.** Das Jodblei (PbJ_2) ist ein hochgelbes, in Wasser sehr schwer lösliches Pulver, welches durch Fällung einer Bleiacetatlösung durch Jodkalium dargestellt wird.

$$\underset{\text{Bleiacetat}}{Pb2(C_2H_3O_2)} + \underset{\text{Jodkalium}}{2KJ} = \underset{\text{Jodblei}}{PbJ_2} + \underset{\text{Kaliumacetat.}}{2KC_2H_3O_2}$$

Beim Erhitzen zerlegt sich das Jodblei und stösst violette Joddämpfe aus.

§ 190. Das Zinn. Das altbekannte Zinn kommt in der Natur nur oxydiert vor, als sog. Zinnstein (Zinkoxyd), vorzugsweise auf der Insel Banka (Ostindien) und in Cornwall (England). Man reduziert das Erz mit Kohle. ($SnO_2 + 2C = Sn + 2CO$.) Es ist ein weisses, glänzendes, weiches und hämmerbares Metall, welches bei 200° schmilzt und in der Glühhitze sich mit einer Oxydschicht bedeckt. Spez. Gew. 7,29. Das Zinn löst sich nicht in verdünnten Säuren, auch nicht unter Sauerstoffanziehung aus der Luft (wie das Blei). Man verfertigt wegen dieser Unangreifbarkeit gegen saure Speisen u. dgl. die Kochgerätschaften aus Zinn oder verwendet verzinnte Eisengeschirre. Starke Salzsäure löst aber in der Hitze das Zinn unter Wasserstoffentbindung zu Zinnchlorür auf; Salpetersäure oxydiert es mit Lebhaftigkeit zu Zinnoxyd, löst dieses aber nicht.

I. $\underset{\text{Zinn}}{Sn} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{2HCl} = \underset{\text{Zinnchlorür}}{SnCl_2} + \underset{\text{Wasserstoff.}}{2H}$

II. $\underset{\text{Zinn}}{3Sn} + \underset{\text{Salpetersäure}}{4HNO_3} = \underset{\text{Zinnoxyd}}{3SnO_2} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O} + \underset{\text{Stickoxydgas}}{4NO}$

Das in der Technik gebräuchliche Zinn wird mit (20%) Blei legiert, dessen Gehalt nicht ein Viertel übersteigen darf. Feingewalztes Zinn (Zinnfolie) heisst Stanniol (unechtes Blattsilber).

Das Zinn ist ein zwei- und vierwertiges Metall, welches mit Sauerstoff zwei Oxyde bildet: weisses Zinnoxydul (SnO) sowie Zinnoxyd (SnO_2), letzteres ein weisses, in Säuren unlösliches Pulver. Mit Schwefel vereinigt es sich zu braunem Zinnsulfür (SnS) und zu gelbem Zinnsulfid (SnS_2), das als Musivgold zum Bronzieren gebraucht wird.

Das Zinnchlorür, Stannum chloratum ($SnCl_2 + 2$ aq.), stark in der Färberei gebraucht, krystallisiert aus der heissen, salzsauren Lösung des Zinns in weissen Säulen aus, löst sich leicht in Wasser, zieht aber begierig Sauerstoff aus der Luft an und geht dann in weisses, unlösliches, basisches Chlorid ($SnCl_2O$) über. Letzteres scheidet sich aus der Zinnchlorürlösung mit der Zeit aus. Das Zinnchlorür besitzt ein grosses Bestreben, durch Aufnahme von Chlor in Zinnchlorid ($SnCl_4$) überzugehen, und vermag den höheren Chloriden Chlor zu entreissen; so reduziert es das Quecksilberchlorid zu Quecksilberchlorür, in Zinnchlorid übergehend.

$\underset{\text{Zinnchlorür}}{SnCl_2} + \underset{\text{Quecksilberchlorid}}{2HgCl_2} = \underset{\text{Zinnchlorid}}{SnCl_4} + \underset{\text{Quecksilberchlorür}}{Hg_2Cl_2}$

Versuche und praktische Übungen.

1. Der Bleibaum. Man löse einige *g* Bleizucker in einem Pfunde destilliertem Wasser auf und stelle einen Streifen Zinkblech in die mit der Flüssigkeit gefüllte Flasche. Nach wenigen Stunden hat der Zinkstreifen sich völlig mit grauglänzenden Bleikrystallen überdeckt, die ihn nach einem Tage baumartig verästelt umhüllen, während essigsaures Zinkoxyd in Lösung übergegangen ist.

2. Liquor Plumbi subaceti. Man mische genau 3 Teile zerriebenes essigsaures Bleioxyd und 1 Teil feingepulverte Bleiglätte, erhitze dann das Gemenge in einer Porzellanschale im Wasserbad wohlbedeckt zum Schmelzen und füge schliesslich 10 Teile heisses destilliertes Wasser portionenweise hinzu. Nach dem Erkalten werde die Flüssigkeit filtriert, wobei man den Trichter mit einer Glasplatte bedeckt halte.

Fragen und stöchiometrische Aufgaben.

1. Wodurch erkennt man die Mennige von ähnlich gefärbten Stoffen? — Antw. Dadurch, dass sie durch Salpetersäure braun wird.

2. Wie viel Bleizucker gewinnt man beim Auflösen von 1 *kg* Bleiglätte in Essig? — Antw. $PbO : (Pb2C_2H_3O_2 + 3H_2O) = 223 : 379$; $x = 1700$ *g*.

3. In welchen Verhältnissen zerlegen sich Bleizucker und Zinkvitriol vollständig? — Antw. Zu gleichen Molekülen: $(Pb2C_2H_3O + 3H_2O) = 379$ und $(ZnSO_4 + 7H_2O) = 287$. Daher kommen auf 379 Teile Bleizucker 287 Teile Zinkvitriol.

---

28. Kupfer und seine Salze.

§ 191. Wie gewinnt man das Kupfer? Das Kupfer, ein altbekanntes Metall, findet sich zwar hier und da gediegen, aber überwiegend vererzt, teils in Sauerstoffverbindung, wie der Malachit und die Kupferlasur (beide kohlensaures Kupferoxyd), vorzugsweise jedoch an Schwefel gebunden als Kupferkies und Buntkupfererz (beide aus Schwefeleisen und Schwefelkupfer bestehend).

Das wichtigste Kupfererz ist der Kupferkies, worin sich Kupfer und Eisen an Schwefel gebunden befinden. Man röstet das Erz unvollständig und schmilzt es für sich ein; dabei tritt der noch vorhandene Schwefel an das Kupfer zu leichtschmelzbarem Schwefelkupfer — dem sog. „Stein", während der bei der Röstung aufgenommene Sauerstoff sich mit dem Eisen vereinigt und dasselbe mit dem in der Gangart vorhandenen Quarz als Silikat in die Schlacke führt. Durch wiederholtes unvollständiges Rösten des „Steines" und Einschmelzen gelingt es schliesslich, reines Schwefelkupfer (sog. Konzentrationsstein) zu erhalten, aus welchem alles Eisen entfernt ist. Diese Trennung der beiden Metalle beruht darauf, dass das Kupfer eine grössere Verwandtschaft zum Schwefel, das Eisen eine solche zum Sauerstoff hat.*) Durch vollständiges Rösten des Konzentrationssteines führt man ihn in Kupferoxyd über und reduziert dieses mittelst Kohle.

Ein sehr reines Kupfer, das sog. Cementkupfer, wird aus Kupfervitriollösungen durch Hineinlegen metallischen Eisens gewonnen, welches sich an die Stelle jenes Metalles setzt und zu Eisenvitriol auflöst: $CuSO_4 + Fe = FeSO_4 + \mathbf{Cu}$.

---

*) $Fe + Cu + S + O = FeO + \mathbf{CuS}$.

§ 192. Eigenschaften des Kupfers. Das Kupfer ist ein hartes, sehr zähes und dehnbares Metall von rötlicher Farbe und vorzüglichem Leitungsvermögen für Elektrizität und Wärme. Sein spezifisches Gewicht = 8,95. Es schmilzt erst in der Weissglühhitze und bedeckt sich in der Rotglühhitze bei Luftzutritt mit einer Oxydschicht. An feuchter Luft oxydiert es sich allmählich, Grünspan (kohlensaures Kupferoxyd) ziehend; die Gegenwart verdünnter Säuren oder Salze begünstigt die Oxydation des Kupfers, infolge dessen saure Speisen beim Stehen in kupfernen Geräten sehr bald kupferhaltig werden; jedoch ist keine Verunreinigung zu befürchten, wenn man die Speisen sofort nach dem Garkochen entleert. Weder Salzsäure, noch verdünnte Schwefelsäure wirken bei Luftabschluss auf das Kupfer ein, dagegen leicht Salpetersäure und heisse englische Schwefelsäure. Die Salpetersäure löst das Kupfer mit Heftigkeit unter Stickoxydgasentwicklung zu blauem salpetersaurem Kupferoxyd, nämlich:

$$\underset{\text{Kupfer}}{3Cu} + \underset{\text{Salpetersäure}}{8HNO_3} = \underset{\text{salpetersaures Kupferoxyd}}{3(Cu2NO_3)} + \underset{\text{Stickoxydgas}}{2NO} + \underset{\text{Wasser.}}{4H_2O}$$

Konz. Schwefelsäure löst in der Hitze Kupfer auf zu schwefelsaurem Kupferoxyd, während ein Teil von ihr in Schwefeldioxyd reduziert wird und entweicht.

$$\underset{\text{Kupfer}}{Cu} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{2H_2SO_4} = \underset{\text{schwefelsaures Kupferoxyd}}{CuSO_4} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O} + \underset{\text{schwefligsaures Gas.}}{SO_2}$$

Das Kupfer ist ein zweiwertiges Metall, welches jedoch auch, infolge gegenseitiger Bindung zweier Kupferatome, einwertig auftreten kann. Es bildet daher mit Sauerstoff zwei salzbildende Oxyde: rotes Kupferoxydul (Cu_2O) und schwarzes Kupferoxyd (CuO); mit Schwefel zwei schwarze Sulfide: Kupfersubsulfid (Cu_2S) und Kupfersulfid (CuS) oder Halb- und Einfach-Schwefelkupfer. Mit den Salzbildnern in ähnlicher Weise Kupferchlorür (Cu_2Cl_2) und Kupferchlorid ($CuCl_2$) u. s. f. Die Kupferoxydulsalze sind meist unlöslich und ziehen an der Luft begierig Sauerstoff an, in Oxydsalze übergehend. Die Kupferoxydsalze zeichnen sich durch blaue oder grüne Färbung aus und wirken alle innerlich giftig.

Erkennung der Kupfersalze: Charakteristisch ist die tiefblaue Färbung, mit welcher sich Kupferoxyd in Ammoniak auflöst. Die Kupferlösungen werden daher leicht daran erkannt, dass sie mit überschüssigem Salmiakgeist eine tiefblaue Flüssigkeit geben. Schwefelwasserstoff scheidet aus ihnen, selbst bei Gegenwart freier Säure, schwarzes Schwefelkupfer aus. Ein blanker Eisenspatel überzieht sich in ihnen kupferrot (mit einer Kupferschicht).

§ 193. Technische Verwendung des Kupfers. Wegen seiner Zähigkeit, Dehnbarkeit und Schwerschmelzbarkeit findet das Kupfer in der Technik, zu Gerätschaften u. dgl. ausgedehnte Verwendung. Diese vorzüglichen Eigenschaften überträgt es auf seine Legierungen. Legierungen nennt man Metallgemische; von denen des Kupfers sind hervorzuheben:

das Messing, aus Kupfer (c. 70%) und Zink (c. 30%);
der Tombak, kupferreicher als das Messing;
die Bronze, aus Kupfer, Zinn, Zink und Blei;
das Neusilber (Argentan), aus Kupfer, Zink und Nickel.

Ausserdem sind noch zu nennen das Kanonen- und Glockenmetall, aus Kupfer und Zinn.

Zu den Kupfermünzen benutzt man Kupfer mit etwas Zinn (4%) und Zink (1%); zu den Nickelmünzen des deutschen Reiches Kupfer (75%) und Nickel (25%).

§ 194. Offizielle Kupferverbindungen.

a) **Cuprum oxydatum.** Das Kupferoxyd (CuO) stellt ein schwarzes, in Wasser unlösliches Pulver dar, welches man durch Erhitzen des aus Kupfervitriol durch Soda gefällten kohlensauren Kupferoxyds gewinnt.

$$\text{I.}\quad \underset{\text{Kupfersulfat}}{CuSO_4} + \underset{\text{Natriumkarbonat}}{Na_2CO_3} = \underset{\text{Kupferkarbonat}}{CuCO_3} + \underset{\text{Natriumsulfat.}}{Na_2SO_4}$$

$$\text{II.}\quad \underset{\text{Kupferkarbonat}}{CuCO_3} \text{ zerfällt in } \underset{\text{Kupferoxyd}}{CuO} + \underset{\text{Kohlensäure.}}{CO_2}$$

Versetzt man die Lösung eines Kupfersalzes mit ätzendem Alkali, so scheidet sich blaugrünes Kupferoxydhydrat (Cu2HO) aus, welches bei 100°, selbst in siedendem Wasser, in schwarzes Kupferoxyd übergeht: $Cu2HO = CuO + H_2O$.

Das Kupferoxyd muss sich ohne Aufbrausen (*Kohlensäure*) in Salpetersäure lösen; auf fremde Salze wird es wie der Kupfervitriol geprüft; beim Erhitzen auf Platinblech darf es keine gelbroten Dämpfe (*salpetrige Säure*) abgeben — herrührend von ungenügendem Erhitzen des Kupfernitrats.

b) **Cuprum sulfuricum.** Das schwefelsaure Kupferoxyd, Kupfersulfat ($CuSO_4 + 5aq.$) krystallisiert in lasurblauen Säulen, weshalb man es auch blauen Vitriol, Kupfervitriol, nennt. Das reine Salz gewinnt man durch Auflösung von Kupfer in erhitzter englischer Schwefelsäure; das rohe Salz wird durch Auslaugen verwitterten Kupferkieses zugleich mit Eisenvitriol erhalten und von demselben durch Krystallisation getrennt, bleibt aber gewöhnlich damit verunreinigt. Der Kupfervitriol löst sich leicht in Wasser, nicht in Weingeist auf. Versetzt man seine Lösung mit Honig oder Zucker, so scheiden Ätzalkalien kein Kupferoxydhydrat aus; wird die alkalische Flüssigkeit aber erhitzt, so reduziert der Zucker das Oxyd zu Kupferoxydul, welches als rotes Pulver niederfällt. (Trommers Zuckerprobe.)

Prüfung des Kupfervitriols auf Reinheit: Man fällt seine Lösung mit Schwefelwasserstoffwasser völlig aus (bis die Mischung stark nach H_2S riecht) und filtriert. Das Filtrat darf beim Abdampfen keinen Rückstand hinterlassen.

Versetzt man eine Kupfervitriollösung mit Ätzammoniak, so erfolgt die Ausscheidung von Kupferoxydhydrat, welches sich in einem Ueberschuss des Ammoniaks wieder löst. Dann befindet sich neben dem entstandenen schwefelsauren Ammoniak auch Kupferoxyd-Ammoniak ($CuO2HN_3$) in der tiefblauen Flüssigkeit. Ein Weingeistzusatz entzieht beiden Verbindungen das Lösungsmittel und scheidet ein dunkelblaues Krystallmehl, schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak, Cuprum sulfuricum ammoniatum, aus, dem man die Formel $[(NH_4)_2SO_4+CuO2NH_3]$ geben kann.

c) Das essigsaure Kupferoxyd, Cuprum aceticum, ($Cu2C_2H_3O_2$+aq.), krystallisiert aus der Auflösung von Grünspan in verdünnter Essigsäure als blaugrüne Säulen; man nannte daher dieses Salz krystallisierten Grünspan (Aerugo crystallisata). Es löst sich klar und völlig in Wasser auf.

Im Handel existieren zwei Arten Grünspan, Aerugo: der blaue und der grüne. Beide sind basische Verbindungen der Essigsäure mit Kupferoxyd. Der grüne Grünspan bildet sich, wenn man Kupferblech mit Essig benetzt und an einen warmen Ort stellt. Der blaue Grünspan entsteht bei der Schichtung von Kupferplatten mit gährenden Weintrebern, welche Essigsäure aushauchen; eine blaugrüne Masse in Broten oder Kugeln, völlig in Essig, in Ammoniaklösung, aber nur unvollständig in Wasser löslich.

d) Der Kupferalaun, Cuprum aluminatum, ist ein zusammengeschmolzenes Gemenge von Kupfervitriol, Alaun und Salpeter, mit kleinem Kampferzusatz. Es wird zu Augenwässern (als Lapis divinus) gebraucht.

Versuche.

Kupferreduktion durch Wasserstoffgas. (Fig. 59.) Man verbinde eine ziemlich weite Glasröhre beiderseits durch Kork- oder Kautschukstopfen luftdicht mit zwei engeren Röhren, von denen eine gerade verläuft, während die andere, rechtwinklig gebogen, einer Flasche luftdicht angepasst wird, worin man aus Zink und verdünnter Schwefelsäure Wasserstoffgas entwickelt. In die weite Röhre bringe man eine Messerspitze voll schwarzes Kupferoxyd und erhitze dasselbe, sobald das Wasserstoffgas alle Luft aus dem Apparate verdrängt hat, zum schwachen Glühen; es verwandelt sich allmählich in rotes, pulveriges Metall, welches unter dem Hammer zu kleinen Kupferblättchen zuzammengeht.

Fig. 59.

Praktische Übungen.

1. Cuprum sulfuricum ammoniatum. Man träge 1 Teil zer-
riebenen Kupfervitriol in 3 Teile Salmiakgeist ein und rühre um; es ent-
steht eine tiefblaue Lösung, zu der 6 Teile Weingeist gemischt werden.
Den entstehenden dunkelblauen Niederschlag sammle man auf einem Filter,
ohne ihn auszuwaschen, lasse ihn abtropfen und trockne ihn zwischen
einigen Lagen Fliesspapier, ohne Anwendung von Wärme.

2. Cuprum aceticum. Man löse 6 Teile Grünspan in 40 Teilen
heissem Wasser, unter Zugabe von 6—8 Teilen verdünnter Essigsäure,
filtriere heiss und stelle an einen kühlen Ort. Beim Erkalten krystallisiert
das Salz aus; es werde auf einem Trichter gesammelt und in gewöhnlicher
Temperatur getrocknet.

Stöchiometrische Aufgaben.

1. Wie viel Kupfervitriol gewinnt man aus 1 *kg* Kupfer? — Antw.
$Cu : (CuSO_4 + 5H_2O) = 63{,}5 : 249{,}5 : x = 3929\ g$.

2. Woran erkennt man das schwarze Kupferoxyd vor ähnlichen
Stoffen? — Antw. Es löst sich in verdünnter Schwefelsäure zur bläulichen
Flüssigkeit, die durch überschüssiges Ammoniak tiefblau wird.

3. Wie viel Prozente metallisches Kupfer hinterlässt das Kupferoxyd
bei seiner Reduktion? — Antw. $CuO : Cu = 79{,}5 : 63{,}5;\ x = 80\%$.

Die Antimongruppe: Wismut, Antimon, Arsen.

29. Das Wismut und seine Salze.

§ 194. Wismutmetall. Das Wismut, bereits im 15. Jahr-
hundert bekannt, findet sich in der Natur meist gediegen und
wird durch gelindes Glühen in schwach geneigten Röhren, welche
neben einander in einem Ofen (Saigerofen) liegen, von der Gang-
art abgeschmolzen (gesaigert). Das Metall ist rötlichweiss, von
krystallinischem Gefüge, zerspringt unter dem Hammer und lässt
sich leicht pulvern. Sein spez. Gew. = 9,8. Es schmilzt bei be-
ginnender Rotglühhitze und verflüchtigt sich in der Weissglüh-
hitze, dabei zu gelbem Oxyd verbrennend, wenn seine Dämpfe
an die Luft treten. In trockner Luft hält es sich unverändert,
löst sich nicht in verdünnten Säuren, leicht aber in
Salpetersäure, auch in heisser konzentr. Schwefelsäure, ähnlich
dem Kupfer. Ausgezeichnet ist es durch die Eigenschaft, mit
anderen Metallen leicht flüssige Legierungen zu bilden;
so schmilzt das sog. Rosesche Metall, aus Wismut, Blei und
Zinn bestehend, schon in kochendem Wasser.

Das Wismut ist ein dreiwertiges Metall, welches sich
mit dem Sauerstoff zu gelbem Wismutoxyd (Bi_2O_3), mit dem
Schwefel zu schwarzem Wismutsulfid (Bi_2S_3) verbindet. Das
weisse Wismutoxydhydrat scheidet sich als Niederschlag ab,
wenn man ein Wismutsalz mit einem ätzenden Alkali versetzt;
beim Erhitzen verliert es Wasser und wird zu gelbem Wismutoxyd.

§ 195. Wismutsalze. Alle Wismutsalze zeichnen sich dadurch aus, dass sie Wasser milchig trüben; sie scheiden nämlich darin weisses basisches Salz ab, während ein saures Salz in Lösung geht. Je mehr und je heisseres Wasser angewendet wird, um so basischer ist der Niederschlag.

Bismuthum subnitricum. Das Wismutsubnitrat ist basisch salpetersaures Wismutoxyd, früher Magisterium Bismuthi genannt. Zu seiner Darstellung löst man Wismut in Salpetersäure auf, wobei Stickoxydgas entweicht und neutrales salpetersaures Wismutoxyd ($Bi3NO_3$) in Lösung geht:

$$\underset{\text{Wismut}}{Bi} + \underset{\text{Salpetersäure}}{4HNO_3} = \underset{\text{salpeters. Wismutoxyd}}{Bi3NO_3} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O} + \underset{\text{Stickoxyd.}}{NO}$$

Nach dem Abdampfen schiesst dieses Salz in wasserhellen Säulen mit 5 Mol. Krystallwasser an. Es wird mit der 25fachen Menge heissem Wasser gemischt und scheidet basisch salpetersaures Wismutoxyd als schweres, weisses, in Wasser unlösliches, in Salpetersäure lösliches Pulver ab, ein Gemenge von $Bi(NO_3)(2HO)$ mit BiO,NO_3. Um aus dem oft arsenhaltigen Wismut ein arsenfreies Subnitrat zu gewinnen, schreibt die Ph. Germ. II vor, das gepulverte Wismut mit Natronsalpeter zu erhitzen, wobei neben Wismutoxyd arsenige Säure entsteht; letztere wird durch nachfolgendes Auskochen mit Natronlauge als arsenigsaures Natron aufgelöst und entfernt, während das Wismutoxyd ungelöst bleibt.

Prüfung: Bismuthum subnitricum löse sich ohne Aufbrausen (*Kohlensäure*) und völlig in Schwefelsäure (Rückstand: *Schwerspat, Bleisulfat, Gips* u. dgl.); diese Lösung trübe sich weder mit salpetersaurem Baryt, noch mit Silberlösung (weisse Niederschläge: *Schwefelsäure* resp. *Chlor, Blei*); mit Ammoniak ausgefällt, darf das Filtrat durch H_2S sich nicht trüben (schwarz: *Kupfer*); wird durch überschüssiges Schwefelwasserstoffwasser alles Wismut als Schwefelwismut ausgefällt, so darf das Filtrat nach dem Abdampfen keinen Rückstand (*Kalk, Magnesia*) hinterlassen. Mit Natronlauge erhitzt, gebe es kein *Ammoniak* ab.*) Auf *Arsen* prüft man, indem man das Präparat in Salzsäure löst, Zink und Wasser beigiebt und in das entweichende Wasserstoffgas einen mit Silberlösung betupften Streifen Papier hineinhängt: wird die Silberlösung gelb oder schwarz, so ist das Wasserstoffgas arsenhaltig, zufolge eines Arsengehalts des Präparates.

Praktische Übungen.

Bismuthum subnitricum. Man übergiesse gepulvertes Wismut in einem Kolben mit der $4\frac{1}{2}$fachen Menge Salpetersäure; es entweicht mit Lebhaftigkeit Stickoxydgas, an der Luft gelbrot werdend, während das Metall sich langsam auflöst. Nach beendigter Lösung, die man zuletzt durch Erwärmen unterstützt, gebe man so lange Wasser zu, bis ein weisser Nieder-

*) Die saure Mutterlauge, die von dem ausgeschiedenen Wismutsubnitrat abfiltriert worden, enthält noch Wismut als saures Salz; neutralisiert man sie mit Ammoniak, so wird nochmals ein Quantum Subnitrat gewonnen, dieses ist aber ammoniakhaltig.

schlag entstehen will, giesse nach dem Absetzen die klare Flüssigkeit ab, dampfe sie zum dreifachen Gewicht des angewendeten Metalles ab und lasse an einem kühlen Orte krystallisieren. Die gewonnenen, mit etwas angesäuertem Wasser abgespülten Krystalle zerreibe man, löse sie in der vierfachen Wassermenge auf und giesse in die 21fache Menge heissen destillierten Wassers ein. Den entstehenden weissen Niederschlag sammle man nach dem Erkalten auf einem Filter, wasche ihn mit etwas Wasser aus und trockne ihn in sehr lauer Wärme.

Fragen und stöchiometrische Aufgaben.

1. Wie unterscheidet man das Wismutmetall vom Blei, Zink und Antimon? — Antw. Das Wismut unterscheidet sich vom Blei und Zink durch eine Sprödigkeit, vom Antimon durch seine rötliche Farbennüance.

2. Wie viel 30prozentige (offizinelle) Salpetersäure verlangt 1 Pfd. Wismut zur völligen Lösung? — Antw. $Bi : 4HNO_3 = 210 : 4 \times 63$; $x = {}^{300}/_{30} \times 600\ g = 4$ Pfd.

---

30. Das Antimon und seine Verbindungen.

§ 197. Gewinnung des Antimons. Das Antimon oder der Spiessglanz, bereits im 15. Jahrhundert bekannt, findet sich nicht gediegen in der Natur, sondern vorzugsweise in Verbindung mit Schwefel als Grauspiessglanzerz, Antimonium crudum (Dreifach-Schwefelantimon), einem stahlgrauen, metallglänzenden, spiessig-krystallinischen Mineral. Man trennt das Erz von der Gangart durch gelindes Erhitzen in schwach geneigten Röhren (Saigerung) und schmilzt es entweder mit Eisen ein oder röstet es und reduziert den Rückstand mit Kohle.

Beim Zusammenschmelzen des Spiessglanzerzes mit metallischem Eisen gewinnt man metallisches Antimon und eine Schlacke aus Schwefeleisen, nämlich:

$$\underset{\text{Schwefelantimon}}{Sb_2S_3} + \underset{\text{Eisen}}{3Fe} = \underset{\text{Antimon}}{2Sb} + \underset{\text{Schwefeleisen.}}{3FeS}$$

Röstet man dagegen das Spiessglanzerz, so verbrennt der Schwefel zu schwefliger Säure und das Antimon zu Antimonoxyd (sog. Spiessglanzasche); letzteres bleibt zurück und liefert mit Kohle eingeschmolzen, Antimonmetall.

Da das Grauspiessglanzerz gewöhnlich Arsen und Blei enthält, so ist auch das Antimon sehr häufig arsen- und bleihaltig.

§ 198. Eigenschaften des Antimons. Das Antimon ist ein silberweisses Metall, von blätterig krystallinischem Gefüge, unter dem Hammer zerspringend und leicht pulverisierbar. Es ist leichter wie Zinn, Zink und Eisen, denn das spez. Gewicht = 6,7. In schwacher Rotglut schmilzt es, verflüchtigt sich in der Weissglühhitze und verbrennt dann an der Luft zu weissem Antimonoxyd. An trockner Luft hält sich das Metall unverändert, zerlegt in keiner Weise das Wasser, noch verdünnte Säuren; dagegen

verwandelt es sich, mit heisser englischer Schwefelsäure behandelt, unter Entbindung schwefliger Säure, in schwefelsaures Antimonoxyd. Salzsäure greift das Metall nicht an, Salpetersäure oxydiert es zu Antimonoxyd, ohne dieses zu lösen — gleiches Verhalten wie beim Zinn!

Das Antimon ist ein Bestandteil des Lettern- oder Schriftmetalls, auch des sog. Britanniametalls.

§ 199. Charakter der Antimonverbindungen. Das Antimon ist ein dreiwertiges Metall, welches auch fünfwertig auftreten kann. Mit dem Sauerstoff verbindet es sich zu

Antimonoxyd (Sb_2O_3) und
Antimonsäure („wasserfreie", Sb_2O_5);

mit dem Schwefel in ähnlicher Weise zu

Antimonsulfür (Dreifach-Schwefelantimon, Sb_2S_3) und
Antimonsulfid (Fünffach- Schwefelantimon, Sb_2S_5).

Die Verbindungen des dreiwertigen Antimons sind teils basischer Natur — so bildet das Antimonoxyd mit Säuren Antimonoxydsalze, zu denen der Brechweinstein gehört —, teils saurer Natur, insofern das Antimonoxyd mit den Alkalien, das Antimonsulfür mit den Schwefelalkalien antimonigsaure Salze (Antimonite resp. Sulfantimonite) bilden. Die Antimonsäure ist eine Sauerstoffsäure, und das Antimonsulfid eine Sulfosäure; jene bildet Antimoniate, dieses Sulfantimoniate.

Erkennung des Antimons: Aus den Salzlösungen des Antimons scheidet Schwefelwasserstoff orangerotes Schwefelantimon aus. Mit Wasserstoffgas vermag sich das Antimon *in statu nascenti*, d. i. im Momente, wo beide Elemente aus ihren Verbindungen ausgeschieden werden, zu vereinigen. Versetzt man ein Antimonsalz mit Zink und verdünnter Säure, so wird einerseits das Antimon vom Zink metallisch niedergeschlagen, andrerseits durch die Einwirkung der Säure auf das Zink Wasserstoffgas entwickelt. Antimon und Wasserstoff verbinden sich alsdann zu Antimonwasserstoffgas (SbH_3), einem farblosen Gas, welches angezündet mit grünlicher Flamme zu Wasser und Antimonoxyd verbrennt, in der Glühhitze schwarzes Antimon absetzt.

§ 200. Offizinelle Antimonpräparate. a) Das Antimonchlorür, Liquor Stibii chlorati ($SbCl_3$), auch Spiessglanzbutter (Butyrum Antimonii) genannt, weil es im wasserfreien Zustande eine butterweiche, weisse Masse darstellt, ist eine farblose, stark ätzende, destillierbare Flüssigkeit, welche sich mit Salzsäure mischen lässt, von Wasser aber ähnlich den Wismutsalzen zerlegt wird und Antimonoxychlorür ($SbClO = \frac{1}{3}(SbCl_3 + Sb_2O_3)$ als weisses, unlösliches Pulver (Algarotpulver) abscheidet.

Man stellt das Antimonchlorür durch Auflösung von Grauspiessglanzerz (Sb_2S_3) in heisser Salzsäure dar; dabei entweicht Schwefelwasserstoffgas.

$$\underset{\text{Antimonsulfür}}{Sb_2S_3} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{6HCl} = \underset{\text{Antimonchlorür}}{2SbCl_3} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{3H_2S}$$

War das Erz bleihaltig, so krystallisiert Chlorblei beim Erkalten als schwerlösliches Salz aus. Vom begleitenden Arsen befreit man die Flüssigkeit durch Eindampfen, da das Arsenchlorür bedeutend flüchtiger ist als das Antimonchlorür. Der Rückstand wird schliesslich mit Salzsäure bis zum spez. Gew. 1,34—1,36 verdünnt. Man gebraucht die Antimonbutter äusserlich als starkes Ätzmittel.

b) **Tartarus stibiatus.** Das weinsaure Antimonoxyd-Kali, gewöhnlich Brechweinstein (Tartarus emeticus) genannt, ist ein Doppelsalz, hervorgegangen aus dem Weinstein, dessen Wasserstoff durch die einwertige Atomgruppe (SbO) aus dem Antimonoxyd vertreten ist, ähnlich wie dieser Wasserstoff im Seignettesalz durch Natrium substituiert ist. Die Formel des Brechweinsteins ist mithin: $K(SbO)C_4H_4O_6 + aq$. Wir bereiten ihn durch Digestion des reinen Antimonoxyds mit Weinstein.

Er krystallisiert in farblosen Rhomboëdern, welche sich in Wasser ohne Zersetzung, aber etwas schwierig — in 15 Teilen — auflösen. Weinstein fällt den Brechweinstein aus seiner Lösung unverändert aus, starke Säuren scheiden Weinstein ab, Kalksalze (auch kalkhaltiges Brunnenwasser) weinsauren Kalk, Gerbsäure und gerbstoffhaltige Flüssigkeiten (Chinadekokt, Thee, Kaffee) gerbsaures Antimonoxyd. Deshalb bedient man sich der letzteren als Gegengift des giftigen Brechweinsteins. Organische Säuren, ätzende und kohlensaure Alkalien zersetzen ihn nicht, auch Schwefelwasserstoff fällt nur bei Säurezusatz orangerotes Schwefelantimon.

In kleinen Gaben dient der Brechweinstein als Reizmittel zur Schleimabsonderung der Luftwege; als Brechmittel wird er bis 0,20 *g*, in gebrochenen Gaben bis 0,5 *g* gegeben.

Zur Darstellung eines reinen Brechweinsteins ist reines Antimonoxyd (Sb_2O_3) nötig. Man löst zu diesem Zwecke Grauspiessglanzerz in heisser Salzsäure, giesst nach dem Erkalten die Flüssigkeit vom auskrystallisierten Chlorblei klar ab, dampft sie ein, giesst sie in die 20fache Wassermenge und digeriert das abgeschiedene Algarotpulver mit Soda, wobei, unter Entweichung der Kohlensäure, Chlornatrium und Antimonoxyd entstehen: jenes löst sich auf, dieses wird ausgewaschen und getrocknet, ein weissliches, unlösliches Pulver. Etwa vorhandenes Arsen wird als arsenigsaures Natron hierbei mit der Lösung entfernt. Arsenhaltiger Brechweinstein lässt sich durch Umkrystallisieren nicht reinigen, da die arsenige Säure mit dem Weinstein ein dem

Brechweinstein isomorphes Doppelsalz (weinsaures Arsenigsäure Kali) erzeugt.

Der ganze Prozess der Brechweinsteinbildung lässt sich in folgenden vier Gleichungen zusammenfassen:

I. $Sb_2S_3 + 6HCl = 2SbCl_3 + 3H_2S$
Antimonsulfür, Salzsäure, Antimonchlorür, Schwefelwasserstoff.

II. $SbCl_3 + H_2O = SbClO + 2HCl$
Antimonchlorür, Wasser, Antimonoxychlorür, Salzsäure.

III. $2SbClO + Na_2CO_3 = Sb_2O_3 + 2NaCl + CO_2$
Antimonoxychlorür, Soda, Antimonoxyd, Chlornatrium, Kohlensäure.

IV. $Sb_2O_3 + 2KH\overline{T} = 2KSbO\overline{T} + H_2O$
Antimonoxyd, Weinstein, Brechweinstein, Wasser.

Prüfung des Brechweinsteins auf Arsen: Seine Lösung in Salzsäure darf durch einige Tropfen Schwefelwasserstoffwasser nicht gelb gefärbt oder getrübt werden: *Schwefelarsen*, welches sich in der Salzsäure nicht löst; — Schwefelantimon löst sich in der Salzsäure.

c) **Stibium sulfuratum nigrum.** Das Dreifach-Schwefelantimon, Antimonsulfür (SbS_3), findet sich als Grauspiessglanz natürlich, jedoch vielfach verunreinigt, zumal mit Blei und Arsen. Durch Zusammenschmelzen von (12 Teilen) reinem Antimonmetall mit (5 Teilen) Schwefel wird es rein dargestellt und durch Schlämmen in ein höchst feines, schweres, schwarzes Pulver verwandelt.

Das amorphe Antimonsulfür (Dreifach-Schwefelantimon), wie es aus Antimonoxydsalzlösungen durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen wird, ist von derselben orangeroten Färbung wie der Goldschwefel.

Ein Gemenge dieses amorphen Antimonsulfürs mit Antimonoxyd stellt der Mineralkermes, Stibium sulfaratum rubeum, dar, ein bräunlichrotes Pulver, welches unter der Lupe die beigemengten weissen Antimonoxydkryställchen erkennen lässt.

Dieses Präparat scheidet sich aus einer mit schwarzem Schwefelantimon gekochten Sodalösung beim Erkalten ab. Die Soda löst nämlich einen Theil des Antimonsulfürs zu Natriumantimonit (Antimonoxyd-Natron) und Natriumsulfantimonit auf:

$2Na_2O + 2Sb_2S_3 = NaSbO_2 + 3NaSbS_2$
Natron, Antimonsulfür, Natriumantimonit, Natriumsulfantimonit.

Beide Salze lassen beim Abkühlen einen Teil des Antimonoxyds und Antimonsulfürs fallen.

d) **Stibium sulfuratum aurantiacum.** Das Antimonsulfid (Sb_2S_5), ist ein orangerotes Pulver und trägt den Trivialnamen Goldschwefel (Sulfur auratum Antimonii). Es löst sich nicht in Wasser und verdünnten Säuren, leicht aber (als Sulfosäure) in ätzenden und Schwefel-Alkalien. Salzsäure zersetzt es, unter Abscheidung von Schwefel und Entbindung von Schwefelwasserstoff, zu Antimonchlorür.

Mit Schwefelalkalien bildet das Antimonsulfid lösliche Schwefel-

salze, sog. Sulfantimoniate. Löst man es in ätzender Alkalilauge, so entsteht durch Umtausch von S und O antimonsaures Alkali neben dem Sulfantimoniat.*)

Erhitzt man den Goldschwefel für sich in einer Glasröhre, so sublimiert gelber Schwefel, und schwarzes Schwefelantimon bleibt zurück — einfachstes Erkennungszeichen desselben!

Bereitung des Goldschwefels. Geschlämmtes schwarzes Schwefelantimon wird mit Ätznatronlauge und Schwefel gekocht; aus letzteren entsteht unterschwefligsaures Natron und Schwefelnatrium, welches das Antimonsulfür auflöst und bei dem Überschuss an Schwefel in Antimonsulfid überführt. Aus der erkalteten Lauge krystallisiert dann Natriumsulfantimoniat ($Na_3SbS_4 + 9$ aq.), das nach dem Entdecker Schlippesches Salz genannt wird, in farblosen Tetraëdern aus, während die übrigen Stoffe, unterschwefligsaures Natron und Mehrfach-Schwefelnatrium, in Lösung bleiben. Man löst das Schlippesche Salz in Wasser und zerlegt es durch verdünnte Schwefelsäure wobei Schwefelwasserstoff entweicht und Antimonsulfid niederfällt, während schwefelsaures Natron in Lösung bleibt.

Die Vorgänge lassen sich in folgenden Gleichungen darstellen:

$$\text{I.}\quad \underset{\text{Natronhydrat}}{6NaHO} + \underset{\text{Schwefel}}{4S} = \underset{\text{Schwefelnatrium}}{\mathbf{2Na_2S}} + \underset{\text{unterschwefligsaures Natron}}{Na_2S_2O_3} + \underset{\text{Wasser.}}{3H_2O}$$

$$\text{II.}\quad \underset{\text{Schwefelnatrium}}{3Na_2S} + \underset{\text{Antimonsulfür}}{Sb_2S_3} + \underset{\text{Schwefel}}{2S} = \underset{\text{Natriumsulfantimoniat.}}{\mathbf{2Na_3SbS_4}}$$

$$\text{III.}\quad \underset{\text{Natriumsulfantimoniat}}{2Na_3SbS_4} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{3H_2SO_4} = \underset{\text{Antimonsulfid}}{\mathbf{Sb_2S_5}} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{3H_2S} + \underset{\text{schwefelsaures Natron.}}{3Na_2SO_4}$$

Die Krystallisierbarkeit des Schlippeschen Salzes erlaubt nicht allein die Befreiung des Goldschwefels vom Arsen, welches in der Mutterlauge bleibt, sondern auch von überschüssigem, freiem Schwefel, der sich stets beimengt, wenn man die Lauge, welche zugleich Mehrfach-Schwefelnatrium enthält, direkt mit der Säure fällt.

Prüfung des Goldschwefels: Er muss sich völlig in Salmiakgeist auflösen (Rückstand: *Schwefel*), ebenso in Schwefelammonium (Rückstand: *erdige* Beimengungen); aus der ammoniakalischen Lösung durch Salzsäure ausgeschieden und dann mit kohlensaurem Ammoniak geschüttelt, darf er an dasselbe kein *Arsen* abgeben, welches sich mit gelber Farbe (*Schwefelarsen*) wieder ausscheiden würde, wenn das Filtrat mit Salzsäure übersäuert wird, oder auch erst auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser (wenn es als *arsenige Säure* zugegen ist).

Praktische Übungen.

1. Liquor Stibii chlorati. 1 Teil feingepulverter schwarzer Schwefelspiessglanz werde in einem Kolben im Sandbad mit 5 Teilen reiner Salzsäure erhitzt, so lange noch Schwefelwasserstoffgas entweicht; dann lasse man absetzen und giesse klar ab, den Rest durch einen Trichter filtrierend, in den man ein Päuschchen Asbest eingedrückt. Man dampfe

*) $18KHO + 4Sb_2S_5 = 3KH_2SbO_4 + 5K_3SbS_4 + 6H_2O$.

die saure Flüssigkeit in einer Porzellanschale unter freiem Himmel zu $1\frac{1}{2}$ Teilen ab, stelle sie (zum Auskrystallisieren vorhandenen Chlorbleies) einen Tag beiseite und erhitze das klar abgegossene Liquidum in einer Retorte mit lose vorgelegtem Kolben, worin sich etwas Wasser befindet, so lange, bis das Überdestillierende im vorgeschlagenem Wasser eine milchige Trübung hervorruft — herrührend von übergehendem Chlorantimon. Alsdann lasse man erkalten und verdünne den Rückstand in der Retorte mit verdünnter Salzsäure (aus gleichen Teilen reiner Salzsäure und destillierten Wassers) zum spez. Gew. 1,34—1,35.

2. Stibium sulfuratum rubeum. Man koche in einem eisernen Kessel 1 Teil feingepulverten schwarzen Schwefelspiessglanz zwei Stunden lang mit einer Lösung von 25 Teilen Soda in 250 Teilen Wasser, unter Ersatz des verdampfenden Wassers. Alsdann werde die Flüssigkeit siedend heiss in einen Topf filtriert, worin sich schon etwas heisses Wasser befindet, und nach völligem Erkalten von dem inzwischen abgesetzten roten Kermes dekantiert und filtrirt. Letzteren wasche man mit Wasser solange aus, als das Ablaufende noch rotes Lackmuspapier bläut; nach dem Abtropfen presse man das Filter mit dem Inhalte zwischen Fliesspapier und trockne an einem dunklen, lauwarmen Orte.

Stöchiometrische Aufgaben.

1. Wie viel Weinstein erfordert 1 Pfd. Antimonoxyd zur Auflösung? — Antw. $Sb_2O_3 : 2(KHC_4H_4O_6) = 292 : 2 \times 188$; $x = 644\ g$.

2. Wieviel Brechweinstein gewinnt man dabei? — Antw. $Sb_2O_3 : 2(KSbOC_4H_4O_6 + H_2O) = 292 : 2 \times 343$; $x = 1175\ g$.

31. Das Arsen.

§ 201. Was ist das Arsen und der Arsenik? In der Natur finden sich nicht selten gewisse Eisen-, Kobalt- und Nickelerze, in denen diese Metalle mit Arsen verbunden sind; zuweilen kommt das Arsenmetall auch gediegen vor: Scherbenkobalt, Fliegenstein.*) Die wichtigsten Erze sind: der Mispickel ($FeAsS$), Speiskobalt ($CoAs_2$) und Kupfernickel ($NiAs_2$). Der Mispickel, auch Arsenkies genannt, begleitet häufig den Schwefelkies und macht dann den von letzterem gewonnenen Schwefel resp. Schwefelsäure arsenhaltig.

Das Arsen ist ein stahlgraues Metall von krystallinischem Gefüge und dem spez. Gew. = 5,7. Es verflüchtigt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, und verbrennt dann bei Luftzutritt mit bläulicher Flamme zu arsenige Säure. Charakteristisch für das Arsen ist der bei seinem Verbrennen auftretende Knoblauchgeruch. Streut man ein Körnchen Arsenik auf glühende Kohlen, so verbreitet der an der Luft sich wieder oxydierende Arsendampf sofort diesen Geruch. Erhitzt man etwas Arsenik mit Holzkohlenstückchen in einer Glasröhre, so beschlägt der Arsendampf den kälteren Teil der Röhre als glänzend schwarzer Metallspiegel.

Das Arsen ist ein dreiwertiges Metall, welches aber auch

*) Das metallische Arsen war schon Paracelsus (im 16. Jahrh.) bekannt.

fünfwertig auftreten kann, ähnlich dem Antimon, dem es sich in vielen Stücken anschliesst. Seine Verbindungen sind alle flüchtig resp. sublimierbar. Es bildet mit Sauerstoff zwei dreibasische Säuren:

1. die arsenige Säure, nur als (As_2O_3) bekannt;
2. die Arsensäure, anhydrisch = As_2O_5, hydratisch = H_3AsO_4, in ihren Salzen der Phosphorsäure isomorph.

Acidum arsenicosum. Bei der Röstung der oben genannten Arsenerze verbrennt das Arsen zu arsenige Säure (As_2O_3), welche sublimiert und sich in grossen Kammern als weisses Pulver, sog. Giftmehl, an die Wandungen absetzt. Dieses Giftmehl wird in eisernen Gefässen umsublimiert und kommt als eine farblose, glasige Masse, weisser Arsenik, Arsenicum album, in den Handel.

Die arsenige Säure ist wasserfrei (anhydrisch), frisch sublimiert glasartig durchsichtig (amorph), später porzellanartig undurchsichtig (krystallinisch); benetzt sich schwer mit Wasser, löst sich auch nur schwierig darin auf, da sie 15 Teile siedendes Wasser verlangt, beim Erkalten sich aber grösstenteils krystallinisch wieder abscheidet. Salzsäure löst sie reichlicher auf, am leichtesten ätzende und kohlensaure Alkalien, mit ihr arsenigsaure Salze (Arsenite) bildend.

Der Arsenik und seine Salze sind heftige Gifte. Sie wirken ätzend auf tierische Gewebe. Als Gegenmittel gebraucht man frischgefälltes (!) Eisenoxydhydrat, da nur das Terhydrat (Fe_2 $6HO$) des Eisens sich mit der arsenigen Säure zu unschädlichem arsenigsauren Eisenoxyd verbindet. Zu diesem Behufe gebraucht man als Antidotum Arsenici eine bei der Dispensation vollzogene Mischung aus 100 Teilen Eisensulfatflüssigkeit mit 15 Teilen gebrannter Magnesia.

Liquor Kalii arsenicosi. Das arsenigsaure Kali, durch Kochen von 1 Teil arseniger Säure mit 1 Teil kohlensaurem Kali und Wasser bereitet und mit Melissengeist parfümiert, stellt die sog. Fowlersche Arsenlösung (Solutio arsenicalis Fowleri) dar, welche 1% arsenige Säure enthält.

Von den Salzen der arsenigen Säure ist das grüne arsenigsaure Kupferoxyd in Verbindung mit essigsaurem Kupferoxyd die beliebte, aber höchst giftige, grüne Farbe, das Schweinfurter oder Scheelsche Grün. Dasselbe löst sich mit Leichtigkeit in Ätzammoniak zu einer tiefblauen Flüssigkeit auf.

§ 202. Nachweis des Arsens: 1. Durch Schwefelwasserstoff. Die Sulfide des Arsens lösen sich nicht in Wasser oder Salzsäure, leicht aber in Ätzalkalien, Schwefelalkalien, Ätzammoniak und kohlensauren Alkalien. Das arsenige Sulfid (As_2S_3) scheidet

sich als gelber Niederschlag aus, wenn man eine Arseniklösung mit Schwefelwasserstoff versetzt.

$$\underset{\text{arsenige Säure}}{As_2O_3} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{3H_2S} = \underset{\text{arseniges Sulfid}}{As_2S_3} + \underset{\text{Wasser.}}{3H_2O}$$

Das arsenige Sulfid findet sich als gelber Arsenik (Arsenicum citrinum) oder Operment (Auripigmentum) natürlich, wird auch künstlich bereitet durch Zusammenschmelzen von Arsenik mit Schwefel*), wobei Schwefeldioxyd entweicht.

Es giebt 3 Sulfide des Arsens:

1. Zweifach-Schwefelarsen, unterarseniges Sulfid (As_2S_2), eine rubinrote Masse (Arsenicum rubrum), welche als Farbmittel, Realgar, Rauschrot, benutzt wird.

2. Dreifach-Schwefelarsen, arseniges Sulfid (A_2S_3), eine citronengelbe Masse (Arsenicum citrinum), als Farbmittel, Auripigment, Operment, Rauschgelb, benutzt, diente früher auch zum äusserlichen Arzneigebrauche.

3. Fünffach-Schwefelarsen, Arsensulfid (As_2S_5), gelb.

Man findet das Realgar wie das Operment öfters natürlich, gewinnt es aber auch ebenso künstlich durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit arseniger Säure, wobei schweflige Säure entweicht.

2. Ähnlich dem Antimon verbindet sich das Arsen mit dem Wasserstoff zu Arsenwasserstoffgas (AsH_3), wenn man zu einer arsenige Säure**) enthaltenden Flüssigkeit Zink und Säure (oder Alkalilauge) bringt. Das Zink entwickelt dann Wasserstoffgas und reduziert zugleich das Arsen, worauf diese beiden Elemente sich *in statu nascenti* vereinigen. Das Arsenwasserstoffgas ist farblos, nach Knoblauch riechend, höchst giftig, verbrennt beim Anzünden mit bläulicher Flamme zu arseniger Säure und Wasser, scheidet in der Glühhitze das Arsen als schwarzen Metallspiegel ab und reduziert aus den Silbersalzen schwarzes, feinverteiltes Silber. In seiner Erzeugung beruht die empfindlichste Prüfung auf Arsen (Marshsche Probe). Ist ein Körper arsenhaltig, so löst man ihn in Säure, fügt ein Stück Zink (arsenfreies!) hinzu und verschliesst den Glascylinder mit Fliesspapier, welches mit einem Tropfen Silberlösung betupft worden. Bei Gegenwart von Arsen bildet sich Arsenwasserstoffgas, welches eine verdünnte Silberlösung sofort schwärzt. Konzentrierte Silberlösung erzeugt zuerst einen gelben Fleck (eine Verbindung von Arsensilber mit Silbernitrat), der sich vom Rande aus allmählich schwärzt. (Man überzeuge sich zuvor in gleicher Weise, dass das Zinkstück arsenfrei ist; auch darf nicht Schwefelwasserstoff zugleich entwickelt werden, welcher auf die Silberlösung ebenso einwirkt, wie Arsenwasserstoff.)

*) $2As_2O_3 + 9S = 2As_2S_3 + 3SO_2$.

**) Wohl zu beachten ist, dass das Arsen in Sauerstoffverbindung, nicht aber als Schwefelarsen zugegen ist, auch darf kein Ammoniak zugleich entwickelt werden (aus Salpetersäure in alkalischer Lösung), weil dieses die Wirkung des Arsenwasserstoffes auf Silberlösung stören würde.

Versuche.

(Nachweis des Arsens.)

1. Arsenreduktion. In einen engen Probiercylinder oder eine einerseits zugeschmolzene Glasröhre bringe man auf einige Körnchen Arsenik mehrere kleine Kohlensplitter (kein Kohlenpulver!) und erhitze (Fig. 60) zuerst die Kohle zum Glühen, dann auch den Arsenik; es entsteht oberhalb der Kohle ein schwarzer Ring (Arsenspiegel).

Fig. 60.

Man benutzt zur Arsenanalyse besondere, in eine feine Spitze ausgezogene, sog. Arsenröhrchen. (Fig. 61 zeigt ein solches; a der Ort für den Arsenik, k für die Kohle, bei S bildet sich der Spiegel.)

2. Marshsche Probe. a) Die einfachste Form

Fig. 61.

derselben ist, wie sie Fig. 62 darstellt. In ein Medizinglas oder Kölbchen bringe man die arsenhaltige Flüssigkeit, z. B. Fowlersche Tropfen, mit einem Stückchen Zink und Salzsäure oder Schwefelsäure, verschliesse dann die Öffnung mit einem Stopfen, durch welchen luftdicht eine kurze, enge, in eine feine Spitze ausgezogene Glasröhre geführt ist, und zünde das entweichende Gas an, sobald dasselbe die Luft aus dem Apparate verdrängt hat. Hält man eine Porzellanplatte quer in die Flamme, so setzen sich glänzend schwarze Arsenflecken darauf an. Es unterscheiden sich diese Arsenflecke durch den Glanz von den ähnlichen, matten Antimonflecken; ausserdem noch durch folgende Reaktionen:

Fig. 62.

Betupft man einen Arsenfleck mit Liquor Natri chlorati (Bleichflüssigkeit), so löst er sich auf; Antimonflecke verschwinden nicht.

Betupft man einen Arsenfleck mit Schwefelammonium und trocknet bei 100° ein, so wird er gelb, nicht orangerot, wie die Antimonflecken.

Hält man die Porzellanplatte über die Flamme, so beschlägt sie sich mit weisser, sublimierter, arseniger Säure, welche durch Schwefelwasserstoff zu gelbem Schwefelarsen wird.

b) In vollständigerer Form zeigt Fig. 63 den Marshschen Apparat. Die Entwickelungsflasche p enthält Zink mit verdünnter Schwefelsäure; sie ist verschlossen mit einem Kork, durch welchen sowohl eine gerade Trichterröhre t, als eine gebogene Röhre k luftdicht geführt ist; letztere steht in Verbindung mit einem Glasrohr b, worin sich Baumwolle befindet, um die fortgeführte Feuchtigkeit zurückzuhalten. Sobald durch die Trichterröhre t die Arsenlösung eingegossen worden, erhitzt man die Ableitungsröhre durch eine Lampe zum Glühen; der Arsen setzt sich dann hinter dieser Stelle, bei a, ab. Entzündet man das Gas bei f, so kann man auch Arsenflecke auf Porzellanplatten erzeugen, wenn man sie quer in die Flamme hält.

Fig. 64 stellt einen Marshschen Apparat ohne Trockenröhre dar.

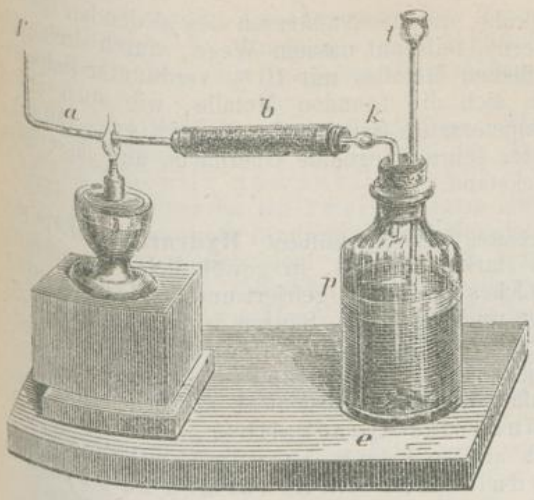


Fig. 63.

Fig. 64.

Praktische Übungen.

Liquor Kalii arsenicosi. Man erhitze in einem Reagiercylinder je 1 *g* gepulverte arsenige Säure, kohlensaures Kali und Wasser, bis die Lösung eingetreten ist, dann gebe man 40 *g* Wasser hinzu, lasse erkalten, versetze mit 15 *g* Karmelitergeist und ergänze das Ganze im tarierten Gefässe mit Wasser auf 100 *g*, die man nach einigen Tagen filtriere.

ε) Die edlen Metalle.
(Quecksilber, Silber, Gold, Platin u. a.)

32. Quecksilber und seine Salze.

§ 123. Wie findet sich das Quecksilber? Das seit den ältesten Zeiten bekannte Quecksilber findet sich in der Natur teils gediegen, teils an Schwefel gebunden als Zinnober. Hauptfundorte sind Almadén in Spanien, Idria in Krain, Kalifornien u. a. Man gewinnt das Metall aus dem Zinnober durch Rösten, wobei der Schwefel zu schwefligsaurem Gase verbrennt, das Quecksilber sich aber nicht oxydiert. Man kondensiert die Quecksilberdämpfe zu Idria in gemauerten Kammern, zu Almadén in thönernen Vorlagen (sog. Aludeln).

Das käufliche Quecksilber ist gewöhnlich mit kleinen Mengen Blei, Zinn u. a. legiert und zieht ein (sich stets erneuerndes) Häutchen — das Amalgam genannter Metalle.

Man reinigt das Quecksilber von den metallischen Beimengungen teils durch Destillation (aus irdenen Retorten mit

eingelegtem Eisendraht, um das Aufstossen des siedenden Quecksilbers zu verhindern), teils auf nassem Wege, durch dreitägige Digestion des käuflichen Metalles mit 10 % verdünnter Salpetersäure; dabei lösen sich die fremden Metalle, wie auch etwas Quecksilber, als salpetersaure Salze auf. Gereinigtes Quecksilber bewahrt stets seine spiegelnde Oberfläche und lässt beim Glühen keinen Rückstand.

§ 204. Eigenschaften des Quecksilbers. **Hydrargyrum.***) Das Quecksilber ist ein starkglänzendes, in gewöhnlicher Temperatur flüssiges Metall, welches bei — 40° gefriert und 360° siedet. Spez. Gew. 13,5. Wasser und verdünnte Säuren wirken nicht auf das Metall ein, auch oxydiert es sich nicht an der Luft**), sein Oxyd verliert sogar in der Glühhitze den Sauerstoff. Salzsäure greift es ebenfalls nicht an, selbst nicht im Kochen, dagegen löst Salpetersäure das Quecksilber, unter Stickoxydentwicklung, leicht auf und zwar in gewöhnlicher Temperatur zu Oxydulsalz, beim Erwärmen zu Oxydsalz.

$$\text{I.}\quad \underset{\text{Quecksilber}}{6\,Hg} + \underset{\text{Salpetersäure}}{8HNO_3} = \underset{\text{salpetersaures Quecksilberoxydul}}{3(Hg_2 2NO_3)} + \underset{\text{Stickoxyd}}{2NO} + \underset{\text{Wasser}}{4H_2O}$$

$$\text{II.}\quad 3\,Hg + 8HNO_3 = \underset{\text{salpetersaures Quecksilberoxyd}}{(3Hg2NO_3)} + 2NO + 4H_2O$$

Konz. Schwefelsäure verwandelt das Quecksilber beim Erhitzen in schwefelsaures Quecksilberoxyd, unter Entbindung schwefligsauren Gases:

$$\underset{\text{Quecksilber}}{Hg} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{2H_2SO_4} = \underset{\text{schwefelsaures Quecksilberoxyd}}{HgSO_4} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{schweflige Säure.}}{SO_2}$$

Das Quecksilber lässt sich durch anhaltendes Reiben mit pulverigen Materien in feinste Kügelchen zerteilen, wie z. B. mit Zucker, Weinstein, Graphit, Kreide. Solches Gemisch nannte man Aethiops und die Operation das „Töten des Quecksilbers". Man verreibt es mit Fett zur grauen Quecksilbersalbe, **Unguentum Hydrargyri cinereum**, sowie mit Terpentin zur Bereitung des Quecksilberpflasters, **Emplastrum Hydrargyri**. In beiden darf man mit blossem Auge keine Metallkügelchen erkennen. — Mit den meisten Metallen legiert sich das Quecksilber leicht, jedoch nicht mit Eisen. Ein goldener Ring überzieht sich bei Berührung mit Quecksilbersalbe sofort weiss. Man nennt die

---

*) Hydrargyrum von ὕδωρ (Wasser) und ἄργυρος (Silber) abgeleitet, also = flüssiges Silber.

**) Eine direkte Oxydation erleidet das Quecksilber nur dann, wenn es längere Zeit einer hohen, dicht unter seinem Siedepunkte gelegenen Temperatur ausgesetzt wird. Man nannte das solcherweise gewonnene Quecksilberoxyd Mercurius praecipitatus per se.

Quecksilberlegierungen Amalgame. Das Zinnamalgam benutzt man zum Belegen der Glasspiegel; man schüttet Quecksilber auf Stanniol und schiebt die Spiegelscheibe darüber.

§ 205. Die Verbindungen des Quecksilbers. Sämtliche Verbindungen des Quecksilbers sind, wie das Metall selbst, beim Erhitzen flüchtig und sublimierbar.

Das Quecksilber ist ein zweiwertiges Metall, welches aber auch durch gegenseitige Bindung zweier Metallatome einwertig auftreten kann, ähnlich dem Kupfer. Es erzeugt daher zwei Oxyde: das schwarze Quecksilberoxydul (Hg_2O) und das rote Quecksilberoxyd (HgO), sowie zwei Reihen Salze: Mercuro- oder Quecksilberoxydulsalze mit einem Doppelatom Quecksilber, und Mercuri- oder Quecksilberoxydsalze. Mit den Salzbildnern vereinigt sich das Metall direkt zu analogen Salzen: Chlorür und Chlorid, Jodür und Jodid u. s. f.

Die Quecksilbersalze sind giftig und von altersher angesehene Arzneimittel; man gab dem Quecksilber das Zeichen und den Namen des Merkur. (So hiess z. B. das metallische Quecksilber Mercurius vivus.) Die Oxydulverbindungen (Chlorür und Jodür) wirken milder als die Oxydsalze (Chlorid und Jodid). Sie gehen in alle Sekrete des Tierkörpers über und erzeugen bei längerem Gebrauche Speichelfluss.

Mit dem Schwefel vereinigt sich das Quecksilber beim Verreiben direkt zu Quecksilbersulfid (HgS), welches wegen seiner Unlöslichkeit in Wasser und in verdünnten Säuren nicht giftig wirkt.

Erkennung des Quecksilbers: Aus den Quecksilberlösungen scheidet der Schwefelwasserstoff schwarzes Schwefelquecksilber (Hg_2S- und HgS) aus, welches sich weder in sauren, noch in alkalischen Flüssigkeiten auflöst und nur von Königswasser gelöst wird. Zink, Eisen, Kupfer reduzieren aus ihnen metallisches Quecksilber; zum Nachweis benutzt man gewöhnlich Kupferblech, welches sich in ihnen alsbald weiss überzieht.

§ 206. Sauerstoffverbindungen des Quecksilbers. Löst man Quecksilber in gewöhnlicher Temperatur in Salpetersäure auf, so ensteht das salpetersaure Quecksilberoxydul (Mercuronitrat), Hydrargyrum nitricum oxydulatum ($Hg_2 2NO_3 + 3\,aq$), ein ätzendgiftiges Salz, welches in farblosen Säulen krystallisiert. Es löst sich nur unter Zersetzung in Wasser, basisches Salz abscheidend, dagegen leicht und völlig in Salpetersäure enthaltendem Wasser. Diese Lösung (Liquor Hydrargyri nitrici oxydulati) zieht an der Luft allmählich Sauerstoff an, Oxydsalze bildend, muss daher zur Abgabe stets frisch bereitet werden. Ätz-

alkalien scheiden aus ihr schwarzes Quecksilberoxydul (Hg_2O), Chlorverbindungen weisses Quecksilberchlorür (Hg_2Cl_2) aus.

Das salpetersaure Quecksilberoxyd (Mercurinitrat) bildet sich beim Auflösen von Quecksilber in heisser Salpetersäure. Es verliert in schwacher Glühhitze seine Säure und hinterlässt rotes Quecksilberoxyd.

Hydrargyrum oxydatum. Das Quecksilberoxyd (HgO), früher roter Quecksilberpräzipitat (Mercurius praecipitatus ruber) genannt, ist ein gelbrotes, schweres, in Wasser unlösliches Pulver, welches in der Glühhitze in Sauerstoffgas und Quecksilberdampf zerfällt. Man gewinnt es durch Auflösen von Quecksilber in Salpetersäure und Verjagung der Säure durch Erhitzen.

Prüfung des Quecksilberoxyds: Es darf mit Schwefelsäure und Eisenvitriollösung keine braune Zone bilden (*Salpetersäure*); die salpetersaure Lösung darf durch Silbernitrat nur leicht getrübt werden (weisses *Quecksilberchlorid*).

Hydrargyrum oxydatum via humida paratum. Wird das Quecksilberoxyd auf nassem Wege aus dem Quecksilberchlorid mittelst Ätznatronlauge ausgeschieden, so besitzt es feinere Verteilung und eine mehr gelbe Farbe. Dieses Präparat ist in Aufschwemmung enthalten im Aqua phagedaenica, einer Mischung aus Quecksilberchlorid mit überschüssigem Kalkwasser (3000 Teile), welche zu Umschlägen eiteriger Geschwüre gebraucht wird. Die dabei stattfindende Zersetzung erklärt folgende Gleichung:

$$\underset{\text{Quecksilberchlorid}}{HgCl_2} + \underset{\text{Kalk}}{CaO} = \underset{\text{Quecksilberoxyd}}{HgO} + \underset{\text{Chlorcalcium.}}{CaCl_2}$$

Das durch Fällung dargestellte Quecksilberoxyd verbindet sich mit der Oxalsäure direkt zu weissem oxalsaurem Salze, während das auf trocknem Wege dargestellte Oxyd gegen Oxalsäure indifferent ist.

Aqua phagedaenica nigra ist ein Gemisch aus Quecksilberchlorür mit Kalkwasser (60 Teilen) und enthält das schwarze Quecksilberoxydul (Hg_2O) aufgeschwemmt.

§ 207. Haloidsalze des Quecksilbers. a) **Hydrargyrum bichloratum.** Das Quecksilberchlorid ($HgCl_2$) ist bekannt als ätzender Quecksilbersublimat (Mercurius sublimatus corrosivus) und ein sehr giftiger Körper; es erscheint als ein Sublimat in Form weisser, gewichtiger Stücke, von strahlig-krystallinischem Gefüge, welche beim Ritzen einen weissen Strich geben. (Unterschied vom Quecksilberchlorür.) — Es löst sich etwas schwierig in kaltem Wasser (16 Teilen), leicht in heissem Wasser, in Weingeist und Äther. Seine wässerige Lösung wird durch Eiweiss, Gerbstoff und

gerbstoffhaltige Getränke (Kaffee, Thee) gefällt, weshalb man diese Mittel als Gegengift gebraucht.

Die Bereitung des Ätzsublimats im grösseren Betriebe besteht aus zwei Prozessen: zunächst wird das metallische Quecksilber durch Erhitzen mit englischer Schwefelsäure in schwefelsaures Quecksilberoxyd übergeführt:

$$\text{I.}\quad \underset{\text{Quecksilber}}{Hg} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{2H_2SO_4} = \underset{\text{schwefels. Quecksiberoxyd}}{HgSO_4} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O} + \underset{\text{schweflige Säure,}}{SO_2}$$

sodann wird das gewonnene schwefelsaure Salz mit Chlornatrium der Sublimation unterworfen:

$$\text{II.}\quad \underset{\text{schwefels. Quecksilberoxyd}}{HgSO_4} + \underset{\text{Chlornatrium}}{2NaCl} = \underset{\text{Quecksilber-chlorid}}{HgCl_2} + \underset{\text{schwefels. Natron.}}{Na_2SO_4}$$

Dabei bleibt schwefelsaures Natron zurück, und Quecksilberchlorid sublimiert. Man nimmt diese Operation in Glasretorten vor und zwar, wegen der Giftigkeit der Dämpfe, in festverschlossenen Räumen.

Prüfung des Quecksilberchlorids: Es muss sich in Wasser klar lösen (Rückstand: *Kalomel*). Man fällt die Lösung mit Schwefelwasserstoffgas ganz aus; das Filtrat darf keinen Rückstand (*Alkalisalze*) beim Verdampfen hinterlassen; Ammoniak, geschüttelt mit dem Schwefelquecksilber, darf nach dem Ansäuern mit H_2S keine gelbe Trübung geben (*Arsen*).

b) **Hydrargyrum chloratum.** Das Quecksilberchlorür (Hg_2Cl_2), auch Kalomel, versüsstes Quecksilber (Mercurius dulcis), mildes Chlorquecksilber (Hydrargyrum muriaticum mite) wegen der milderen Wirkung genannt, ist ein Sublimat in Form weisser, schwerer, strahlig-krystallinischer Stücke, die beim Ritzen einen gelblichen Strich geben. Feinzerrieben und mit Wasser geschlämmt, bildet es ein weisses Pulver, mit einem Stich ins Gelbliche; es ist unlöslich in Wasser, Weingeist und verdünnten Säuren.

Man gewinnt das Quecksilberchlorür durch Sublimation eines innigen Gemenges von (3 Teilen) Quecksilber mit (4 Teilen) Quecksilberchlorid:

$$HgCl_2 + Hg = Hg_2Cl_2.$$

Man nimmt die Operation in Glaskolben vor, welche im Sandbade stehen und mit Kreidestopfen lose verschlossen sind. Die später folgende Schlämmung mit Wasser nimmt jegliche Beimengung von Sublimat hinweg.

Wird bei der Sublimation der Kalomeldampf zugleich mit einem Strome Wasserdampf in eine geräumige seitliche Kammer geleitet, so verdichtet sich der erstere in höchst feiner Zerteilung. Dieses **Hydrargyrum chloratum vapore paratum** besitzt eine rein weisse Farbe und grössere Feinheit, aber auch stärkere Wirkung als das präparierte Kalomel.

Noch heftiger wirkend, weil noch feiner verteilt, ist das auf

nassem Wege, durch Fällung einer salpetersauren Quecksilber-oxydullösung mit Chlornatrium oder Salzsäure gewonnene Quecksilberchlorür.

Das Quecksilberchlorür wird am Licht grau, infolge einer teilweisen Zersetzung in Quecksilberchlorid und metallisches Quecksilber. Man bewahrt es deshalb in schwarzen Gläsern auf.

Prüfung des Kalomels: Auf Platinblech erhitzt, muss es sich ohne Rückstand (*erdige Beimengungen*) verflüchtigen; mit Ätznatronlauge werrieben es schwarz (zu Hg_2O), ohne Ammoniak abzugeben (Unterschied vom weissen Quecksilberpräzipitat); auf blankem Eisen gebe es keinen schwärzlichen Fleck (*Quecksilberchlorid*).

c) **Hydrargyrum praecipitatum album.** Der weisse Quecksilberpräzipitat ist Mercurammoniumchlorid d. i. die Chlorverbindung eines Ammoniums, worin 1 Hg-Atom an die Stelle von 2 H-Atomen getreten ist = (NH_2HgCl). Man gewinnt ihn als weissen, in Wasser unlöslichen Niederschlag, wenn eine Quecksilberchloridlösung mit Ätzammoniak übersättigt wird; Chlorammonium bleibt dabei in Lösung:

$$\underset{\text{Quecksilber-chlorid}}{HgCl_2} + \underset{\text{Ammoniak}}{2NH_3} = \underset{\text{Mercurammonium-chlorid}}{NH_2HgCl} + \underset{\text{Ammonium-chlorid.}}{NH_4Cl}$$

Der Quecksilberpräzipitat scheidet beim Erhitzen mit Kalilauge gelbes Quecksilberoxyd ab und entwickelt Ammoniak.

Prüfung auf Reinheit: Das Präparat muss sich in heisser Salpetersäure leicht auflösen (Rückstand: *erdige Beimengungen*) und darf an Wasser oder Weingeist beim Schütteln nichts abgeben (*fremde Salze*). Beim Erhitzen auf Platinblech verflüchtige es sich ohne Rückstand und ohne dabei zu schmelzen.

d) **Hydrargyrum jodatum.** Das Quecksilberjodür (Hg_2J_2) ist ein unlösliches, grünlich gelbes Pulver, welches man durch anhaltendes Zusammenreiben von (8 Teilen) Quecksilber mit (5 Teilen) Jod darstellt. Da es am Licht sich allmählich in Jodid und metallisches Quecksilber spaltet, so bewahrt man es in schwarzen Gläsern auf.

Um das Jodür von dem zugleich entstandenen Jodid zu befreien, wäscht man es mit Weingeist aus, worin sich letzteres auflöst. Man prüft es auf einen *Jodid*gehalt, indem man das Präparat mit Weingeist schüttelt und das Filtrat mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt: es darf keine schwarze Trübung entstehen.

e) **Hydrargyrum bijodatum.** Das Quecksilberjodid (HgJ_2) wird als scharlachroter Niederschlag beim Vermischen einer Quecksilberchloridlösung mit Jodkalium gewonnen. Es löst sich nicht in Wasser, aber in Weingeist, wie auch in Jodkaliumlösung farblos auf.

$$\underset{\text{Quecksilberchlorid}}{HgCl_2} + \underset{\text{Jodkalium}}{2KJ} = \underset{\text{Quecksilberjodid}}{HgJ_2} + \underset{\text{Chlorkalium.}}{2KCl}$$

Prüfung des Quecksilberjodids: Es muss sich beim Erhitzen völlig verflüchtigen und in Weingeist völlig auflösen (Rückstand: *fremde Beimischungen* z. B. Zinnober, Mennige); an Wasser darf es beim Schütteln

nichts abgeben, das Filtrat sich weder durch H_2S, noch durch Silbernitrat trüben (*Quecksilberchlorid*).

§ 208. Schwefelquecksilber. Verreibt man Quecksilber mit Schwefelblumen anhaltend, so vereinigen sich beide Elemente zu Quecksilbersulfid (HgS). Eine derartige Verreibung gleicher Teile stellt das Hydrargyrum sulfuratum nigrum (Aethiops mineralis, Quecksilbermohr) dar und ist ein Gemenge von schwarzem Schwefelquecksilber mit vielem überschüssigen Schwefel, da zur Bildung des Sulfids auf 100 Teile Quecksilber nur 16 Teile Schwefel erforderlich sind. — Eine Mischung gleicher Teile Hydr. sulfur. nigr. und Stib. sulf. nigr. wurde als Aethiops antimonialis früher gebracht.

Sublimiert man das amorphe, schwarze Schwefelquecksilber, so geht es in die krystallinische Modifikation, in den roten Zinnober, Cinnabaris, Hydrargyrum sulfuratum rubrum, über. Man kann diesen Übergang auch auf nassem Wege bewirken, wenn man schwarzes Schwefelquecksilber mit Schwefelleberlösung digeriert. Der Zinnober findet sich natürlich (zu Idria, Almadén u. a. O.).

Versuche.

Quecksilberreduktion. (Vgl. Fig. 60.) Man zerreibe eine Messerspitze voll ungelöschten Kalk mit gleich viel Zinnober und erhitze das Gemenge in einem trockenen Probiercylinder über der Weingeistflamme. Es entsteht im oberen Teile der Röhre ein glänzender, grauer Metallspiegel feinster, unter der Lupe wahrnehmbarer Quecksilberkügelchen. Die rückständige Masse wird grau (Schwefelcalcium und schwefelsaurer Kalk). Vor dem Einatmen des Quecksilberdampfes sei gewarnt!

Praktische Übungen.

1. Hydrargyrum nitricum oxydulatum. Man übergiesse 1 Teil Quecksilber mit 1 Teil reiner Salpetersäure in einer Porzellanschale und lasse während zweier Tage in gewöhnlicher Temperatur stehen. Es hat sich alsdann eine weisse Krystallmasse von salpetersaurem Quecksilberoxydul gebildet, die man durch gelinde Erwärmung zum Schmelzen bringt, vom rückständigen Metalle abgiesst und zur abermaligen Krystallisation zur Seite stellt.

2. Hydrargyrum jodatum. Man verreibe 8 Teile Quecksilber und 5 Teile Jod anhaltend in einer porzellanenen Reibschale, unter Befeuchten mit einigen Tropfen Weingeist, bis die gelbgrünliche Masse keine Metallkügelchen mehr zeigt. Zugleich gebildetes Quecksilberjodid werde durch kalten Weingeist ausgewaschen und das Pulver an einem dunklen lauwarmen Orte getrocknet.

3. Hydrargyrum bijodatum. Man löse 5 Teile Jodkalium in 16 Teilen Wasser und giesse die Flüssigkeit unter Umrühren in eine filtrierte Lösung von 4 Teilen Quecksilberchlorid in 72 Teilen destilliertem Wasser. Den entstehenden roten Niederschlag sammle man auf einem Filter, wasche ihn mit Wasser wohl aus, bis das Ablaufende auf Platinblech ohne Rückstand verdampft, lasse ihn dann abtropfen und trockne ihn auf Fliesspapier, ohne Wärme anzuwenden.

4. Hydrargyrum oxydatum via humida paratum. Man löse

1 Teil Quecksilberchlorid in 6 Teilen heissem destillierten Wasser und giesse dies unter starkem Umrühren in eine Mischung aus 1 Teil Ätznatronlauge und 6 Teilen destilliertem Wasser. Den entstehenden rotgelben Niederschlag sammle man auf einem Filter und wasche ihn so lange mit warmem Wasser aus, bis das Ablaufende auf Platinblech ohne Rückstand verdampft. Nach dem Abtropfen trockne man das Filter mit seinem Inhalte auf Fliesspapier in gelinder Wärme.

5. Hydrargyrum praecipitatum album. Man löse 2 Teile Quecksilberchlorid in 40 Teilen warmem destillierten Wasser, filtriere und giesse unter Umrühren 3 Teile Salmiakgeist hinzu, sodass alkalische Reaktion eintrete. Den weissen Niederschlag sammle man auf einem Filter, gebe nach dem Abfliessen der Flüssigkeit zweimal je 18 Teile destilliertes Wasser auf und trockne ihn schliesslich auf Fliesspapier an einem dunklen Orte.

Stöchiometrische Aufgaben.

1. Wieviel Jodkalium verlangt 1 Pfd. Quecksilberchlorid zur Zersetzung? — Antw. $HgCl_2 : 2KJ = 271 : 2 \times 166$; $x = 612{,}5\ g$.

2. Wieviel Quecksilberjodid liefert es dabei? — Antw. $HgCl_2 : HgJ_2 = 271 : 454$; $x = 837{,}5\ g$.

3. Wieviel Quecksilberoxyd geben 100 Teile Quecksilberchlorid bei Fällung durch Ätzalkalien? — Antw. $HgCl_2 : HgO = 271 : 216$; $x = 100$ Teile.

---

33. Silber und Gold.

§ 210. Gewinnung und Eigenschaften des Silbers. Das altbekannte Silber findet sich sowohl gediegen, wie (an Schwefel gebunden) vererzt. Das meiste Silber wird aus silberhaltigen Blei- und Kupfererzen gewonnen. Aus dem silberhaltigen Bleiglanze resultiert ein silberhaltiges Blei, welches man auf dem sog. Treibherde vor der Gebläseluft niederschmilzt und der oxydierenden Wirkung der letzteren aussetzt. Dabei fliesst das sich bildende Bleioxyd als Bleiglätte ab, während das Silber metallisch zurückbleibt. (Die Beendigung dieses „Abtreibens“ zeigt das in Regenbogenfarben schillernde Aufleuchten des rückständigen Silbers, der sog. Silberblick.) Aus den Kupfererzen wird in Amerika das Silber mittelst Quecksilber extrahiert, das entstandene Silberamalgam durch Erhitzen in eisernen Röhren zerlegt und das angewendete Quecksilber überdestilliert. (Amalgamationsverfahren.)

Das Silber ist ein sehr glänzendes, reinweisses Metall, mit dem spez. Gew. = 10,5. Es schmilzt in der Weissglühhitze, zerlegt das Wasser in keiner Temperatur, hält sich an der Luft unverändert und verhält sich gegen Säuren wie das Kupfer; es wird weder von Salzsäure, noch verdünnter Schwefelsäure angegriffen; dagegen wirkt die Salpetersäure heftig auf das Silber ein, dasselbe unter Stickoxydentwicklung als salpetersaures Salz auflösend. Ebenso verwandelt heisse konzentrierte Schwefelsäure das Metall in schwefelsaures Oxyd.

Argentum foliatum. Das Silber ist ziemlich weich und sehr dehnbar; feingeschlagen stellt es das Blattsilber dar, wovon 1000 *qcm* 0,15 *g* wiegen. (Unechtes Blattsilber ist Zinnfolie, Stanniol.)

Wegen seiner Weichheit wird das Silber mit Kupfer legiert. Die Silbermünzen des deutschen Reiches enthalten 10% Kupfer. Gewöhnlich berechnet man den Silbergehalt des Werksilbers nach der Zahl der Lote, welche ein halbes Pfund (16 Lot) enthält. 16 Lot reines Silber nennt man eine feine Mark, 16 Lot legiertes Silber eine rauhe Mark. Das meiste Werksilber ist 13lötig, d. h. es enthält auf 13 Lot Silber 3 Lot Kupfer.

§ 211. Die Verbindungen des Silbers. Das Silber ist ein einwertiges Metall, welches sich mit dem Sauerstoff indirekt zu Silberoxyd (Ag_2O), mit dem Schwefel direkt zu Silbersulfid (Ag_2S) vereinigt. In Berührung mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelalkalien überzieht sich metallisches Silber sofort mit einer schwarzen Schicht von Schwefelsilber. Ausgezeichnet sind die Haloidsalze des Silbers durch ihre Unlöslichkeit in Wasser und verdünnten Säuren. Salzsäure, wie alle Chlormetalle, scheiden aus den Silbersalzen unlösliches weisses Chlorsilber ($AgCl$), Brommetalle gelblich-weisses Bromsilber ($AgBr$), Jodmetalle gelbliches Jodsilber (AgJ) aus. Das Chlorsilber löst sich in Salmiakgeist leicht auf, das Bromsilber nur schwierig, das Jodsilber gar nicht.

Die Unlöslichkeit des Chlorsilbers erlaubt es, auf leichtem und sicherem Wege chemisch reines Silber darzustellen. Man löst gewöhnliches Werk- oder Münzsilber in Salpetersäure, fällt aus der Flüssigkeit durch Chlornatrium das Silber als Chlorsilber aus, wobei das Kupferchlorid in Lösung bleibt, und reduziert das Chlorsilber. Diese Reduktion kann auf nassem Wege geschehen durch Zink, welches man auf das feuchte Chlorsilber legt, oder durch Glühen des getrockneten Niederschlages mit trockner Soda (resp. Kreide) und Kohle.

Erkennung des Silbers: Man erkennt die Silbersalze daran, dass sie selbst in angesäuerter Lösung mit Schwefelwasserstoff einen schwarzen, mit Salzsäure oder Chlornatrium einen weissen Niederschlag geben, der in Ammoniak leicht löslich ist (Unterschied des Silbers vom Quecksilber und Blei).

§ 212. Was ist der Höllenstein? **Argentum nitricum fusum.** Höllenstein (Lapis infernalis) wird das in Stangenform gebrachte Silbernitrat oder salpetersaure Silberoxyd ($AgNO_3$) genannt, ein häufig gebrauchtes Ätzmittel. Es stellt weisse, auf dem Bruch strahlig krystallinische Stängelchen dar,

welche sich sehr leicht in Wasser und in Weingeist auflösen. Am Lichte werden sie durch beginnende Silberreduktion grau, endlich schwarz. Wenn man organische Materien mit Höllensteinlösung bestreicht, so scheidet sich Silber aus, und die Materie wird unter Schwärzung durch Oxydation zerstört. (Ätzung durch Höllenstein.)

Auf der Reduktion der Silbersalze durch das Sonnenlicht beruht die Photographie.*) Innerlich gebraucht man den Höllenstein bei Magen- und Darmgeschwüren. Er besitzt einen sehr widrigen metallischen Geschmack und wirkt giftig.

Man gewinnt den Höllenstein durch Auflösen von reinem Silber in Salpetersäure, wobei Stickoxydgas entweicht:

$$\underset{\text{Silber}}{3Ag} + \underset{\text{Salpetersäure}}{4HNO_3} = \underset{\text{salpetersaures Silberoxyd}}{3AgNO_3} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O} + \underset{\text{Stickoxydgas.}}{NO}$$

Die Lösung wird zur Verjagung der überschüssigen Säure eingedampft, das rückständige Salz in einer Porzellanschale über der Lampe geschmolzen und in Stangenform gegossen.

Prüfung des Silbernitrats: Es muss sich in Salmiakgeist völlig und farblos auflösen (blaue Färbung: *Kupfer*); seine wässerige Lösung darf, nach dem Ausfällen mit überschüssiger Salzsäure, Abfiltrieren und Eindampfen, keinen Rückstand hinterlassen (*Salpeter* u. dergl.); verdünnte Schwefelsäure darf die wässerige Lösung nicht trüben (*Blei*).

Argentum nitricum cum Kalio nitrico. Setzt man dem Höllenstein sein doppeltes Gewicht salpetersaures Kali zu und giesst es geschmolzen in Stangenform, so erhält man den salpeterhaltigen Höllenstein, weisse Stängelchen ohne krystallinisches Gefüge, die sich völlig in Wasser lösen; Weingeist lässt den Salpeter zurück ($^2/_3$ Teile).

Scheidet man aus der Lösung das Silber durch Salzsäure aus, so muss das Chlorsilber getrocknet mindestens 27% betragen. Die Pharm. Germ. II. prüft den Silbergehalt massanalytisch durch Kochsalzlösung.

Das krystallisierte salpetersaure Silberoxyd, Argentum nitricum crystallisatum, besitzt kein Krystallwasser. Man gewinnt es in Form farbloser, 4—6seitiger Tafeln, wenn man eine konzentrierte Höllensteinlösung zur Krystallisation eindampft.

---

*) In einer geschlossenen Kammer (Camera obscura) werden die vom erleuchteten Gegenstande reflektierten Lichtstrahlen durch eine Sammellinse auf eine Glasplatte geworfen, welche mit einer Jodsilber enthaltenden Kollodiumschicht überzogen ist; die am stärksten erleuchteten Partieen derselben erleiden dabei die stärkste Reduktion. Darauf folgt ein Bad in Eisenvitriollösung, welche die begonnene Silberreduktion vollendet und ein negatives Bild des Gegenstandes hervorruft. Das überschüssige Silbersalz wird später durch unterschwefligsaures Natron entfernt. Vom gewonnenen Negativ erhält man positive Bilder, indem man mit Chlorsilber imprägniertes Papier durch die Glasplatte bescheinen lässt. Dabei reduzieren die dunklen Partieen durch die Beschattung wenig, die hellen stärker, wodurch das, was auf der Glasplatte dunkel ist, auf dem Papiere hell erscheint und umgekehrt.

Die Höllensteinlösung zersetzt sich mit den meisten Körpern. Ätzende Alkalien scheiden braunes Silberoxydhydrat (AgHO) aus, welches beim Trocknen in schwarzes Silberoxyd (Ag_2O) übergeht; Ätzammoniak löst im Überschuss den Niederschlag mit grosser Leichtigkeit wieder auf. Salzsäure, sowie Chlormetalle fällen weisses Chlorsilber, leichtlöslich in Ammoniak.

---

§ 213. Gewinnung und Eigenschaften des Goldes. Das altbekannte Gold findet sich meistens gediegen in der Natur, vorzugsweise in Kalifornien, Australien u. a. O., im Sande der Flüsse und Bäche, woraus man es als Goldkörnchen auswäscht.

Das Gold stellt ein glänzendes, gelbes, höchst dehnbares Metall dar, welches in der Weissglühhitze schmilzt und ein sehr hohes spez. Gew. (nämlich 19,5) besitzt. Wegen seiner Weichheit legiert man es mit Silber oder Kupfer; in jenem Falle erhält es einen blasseren, in diesem Falle einen höheren Farbenton. Die Goldmünzen des deutschen Reiches bestehen aus 90 Prozent Gold und 10 Prozent Kupfer.*) Blattgold, Aurum foliatum, ist höchst fein geschlagenes, reines Gold, welches mit grünem Lichte durchschimmert.

Das Gold oxydiert sich nicht an der Luft und löst sich weder in verdünnten Säuren, noch in Salpetersäure, konzentrierter Schwefelsäure oder Salzsäure. Das einzige Lösungsmittel des Goldes ist Salpeter-Salzsäure, sog. Königswasser, welches es als Goldchlorid aufnimmt. (Vergl. § 126.)

§ 214. Verbindungen des Goldes. Das Gold ist ein dreiwertiges Metall, welches mit Sauerstoff nur indirekt Goldoxyd (Au_2O_3) bildet, welches sich in ätzenden Alkalien zu goldsauren Salzen (Auraten) auflöst. Ebenso ist das Goldsulfid (Au_2S_3) eine Sulfosäure und bildet mit Schwefelalkalien Sulfosalze.

Das Goldchlorid ($AuCl_3$) entsteht durch Auflösen des Goldes in Königswasser; dabei entweicht Stickoxydgas:

$$\underset{\text{Gold}}{Au} + \underset{\text{Salzsäure}}{3HCl} + \underset{\text{Salpetersäure}}{HNO_3} = \underset{\text{Goldchlorid}}{AuCl_3} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O} + \underset{\text{Stickoxyd}}{NO}$$

Reines Chlorgold ist rot und an der Luft zerfliesslich, in Wasser löst es sich mit gelber Farbe auf. Mit Eisenvitriollösung versetzt, scheidet es metallisches Gold pulverig aus: Darstellung des chemisch reinen Goldes! Bei dieser Reduktion entsteht Eisenchlorid und schwefelsaures Eisenoxyd.**) Erhitzt man Gold-

---

*) Man giebt den Goldgehalt des verarbeiteten Goldes gewöhnlich in Karaten an. Ein Mark Gold (1/2 Pfund) wird in 24 Karate eingeteilt; hiernach besteht 21 karätiges Gold (frühere preussische Friedrichsd'or) aus 21 Teilen Gold und 3 Teilen resp. Kupfer.

**) $2AuCl_3 + 6FeSO_4 = 2Au + 2Fe_23SO_4 + Fe_2Cl_6$.

chlorid, so verliert es Chlor und wird zu Goldchlorür ($AuCl$), in der Glühhitze lässt es reines Gold zurück.

Auro-Natrium chloratum. Das Chlorgoldnatrium ist ein Gemenge von Goldchlorid mit gleichviel Chlornatrium; es stellt ein orangegelbes, in Wasser völlig lösliches Pulver dar. Man gewinnt es durch Auflösen von (65 Teilen) reinem Golde in Königswasser, Eindampfen und Zumischung von (100 Teilen) Chlornatrium. Weingeist löst aus dem Präparat nur das Goldchlorid auf.

Den Goldgehalt des Präparates prüft man durch Glühen und Auswaschen des Rückstandes; hierbei muss 30% metallisches Gold restieren.

Die Goldsalze werden durch Zinnchlorür purpur-violett bis -braun gefällt; dieser Niederschlag (zinnsaures Goldoxydul) dient als sog. Cassiusscher Purpur in der Porzellanmalerei.

Versuche.

1. Silberreduktion. Man löse eine kleine Silbermünze in einer Porzellanschale in der dreifachen Menge reiner Salpetersäure durch gelindes Erwärmen auf; zu der durch den Kupfergehalt bläulich erscheinenden Flüssigkeit gebe man, nachdem sie stark mit Wasser verdünnt worden, so lange Salzsäure, als noch ein weisser, käsiger Niederschlag (Chlorsilber) entsteht. Man filtriere denselben ab und wasche ihn mit Wasser aus.

Das noch feuchte Chlorsilber wird in kurzer Zeit reduziert, wenn man einige Tropfen verdünnte Salzsäure und ein Stückchen (reines) Zink dazu bringt. Der Niederschlag gehe allmählich in graues, pulveriges Silber über, welches beim Drucke im Mörser Metallglanz annimmt.

Fig. 65.

Sehr lehrreich ist die Reduktion durch den galvanischen Strom. Man bringt das Chlorsilber noch feucht in einen unten mit Tierblase oder Pergamentpapier zugebundenen Glascylinder (Fig. 65), stellt diesen in ein grösseres Glas derartig, dass er nicht auf dem Boden aufsitze, und füllt beide gleichhoch mit Wasser, welches mit etwas Salzsäure versetzt ist. Darauf wird in das äussere Gefäss ein Stückchen Zink gelegt und mit etwas Silberdraht umwickelt, dessen anderes Ende in den Niederschlag hinein reiche. So stellt das Ganze eine geschlossene einfache galvanische Kette (Zink-Chlorsilber) dar, da die Blase für den Strom durchgängig ist. Es tritt Elektrolyse des Chlorsilbers ein, welche nach einigen Tagen die Reduktion des Silbers beendigt; das Chlor verbindet sich mit dem Zink.

Stöchiometrische Aufgaben.

1. Wieviel 30prozentige Salpetersäure verlangt 1 Teil Silber zur Lösung? — Antw. $3Ag : 4HNO_3 = 3 \times 108 : 4 \times 63$; $x = 2{,}6$ Teile.

2. Wieviel Höllenstein wird daraus erzielt? — Antw. $Ag : AgNO_3 = 108 : 170$; $x = 1{,}57$ Teile.

3. Wieviel Chlorgold liefern 65 Teile Gold? — Antw. $Au : AuCl_3 = 197 : 303{,}5$; $x = 100$ Teile.

4. Warum lässt sich die Echtheit einer Goldmünze an ihrem absoluten Gewichte erkennen? — Antw. Zufolge der bekannten Grösse der Münzen schliesst die einfache Wägung eine Bestimmuug des spez. Gew. in sich; bei dem hohen spez. Gew. des Goldes giebt dasselbe sofort Aufschluss über etwa vorhandene fremde Metalle.

§ 125. Das Platin. Dem Golde schliesst sich das schon im vorigen Jahrhundert bekannte, seltene und teure Platin*) enge an. Auch dieses Metall findet sich meist gediegen in der Natur, z. B. am Ural, in Südamerika, häufig legiert mit den selteneren edlen Metallen: Iridium, Osmium, Rhodium, Ruthenium, Palladium — als sog. Platinerz.

Das Platin ist ein grauweisses, sehr dehnbares Metall, welches nur im Knallgasgebläse schmilzt, sich aber in der Weissglühhitze schweissen lässt wie das Eisen. Sein spez. Gew. ist höher als das des Goldes, nämlich = 21,5. An der Luft hält es sich unverändert, wird von Säuren nicht angegriffen und, wie das Gold, nur von heissem Königswasser gelöst zu Platinchlorid, Platinum bichloratum ($PtCl_4$), einem gelbroten Salze, welches sich in Wasser mit gelbroter Farbe auflöst. Beim Glühen hinterlässt das Platinchlorid metallisches Platin. Das Salz bildet leicht Doppelsalze mit anderen Chlormetallen, von denen sich das Kaliumplatinchlorid und Ammoniumplatinchlorid durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser auszeichnen. Man wendet daher das Platinchlorid zur Erkennung der Kali- und Ammoniaksalze an, mit denen es einen gelben krystallinischen Niederschlag erzeugt.

Das Ammoniumplatinchlorid zersetzt sich in der Glühhitze und hinterlässt, unter Entweichung von Chlorammoniumdämpfen und freiem Chlor, metallisches Platin als sehr lockere, poröse, schwammähnliche Masse — sogen. Platinschwamm, welcher in hohem Grade befähigt ist, Gase in seinen Poren zu verdichten. Durch Kondensation von Sauerstoff aus der Luft übt der Platinschwamm in vorzüglichem Grade oxydierende Wirkungen aus, wie sie schon bei der Döbereinerschen Zündmaschine (Fig. 44) erwähnt wurden. Ähnlich verhält sich das sogen. Platinmohr oder Platinschwarz, höchst feinpulveriges Platin, welches aus einer Platinchloridlösung durch Zink ausgeschieden wird.

Man benutzt das Platin vielfach zu chemischen Gerätschaften, Schalen, Tiegeln u. dgl., da es von Säuren nicht angegriffen wird. Ätzende Alkalien, Schwefelalkalien, Schwefel, Jod, Metalle und Chlor erzeugende Gemische dürfen aber nicht in Platingefässen erhitzt werden, da das Platin hiervon angefressen wird, sowie mit dem Schwefel und den Metallen leicht zusammenschmilzt.

*) Platina, Diminutivwort von Plata (span. Silber).

B. Organische Chemie.

(Chemie der Pflanzen- und Tierstoffe und der von ihnen abgeleiteten Körper.)

Sämtliche organische Körper enthalten in ihren Elementarbestandteilen Kohlenstoff; viele bestehen nur aus Kohle und Wasserstoff, sehr zahlreiche aus Kohle, Wasserstoff und Sauerstoff, manche enthalten auch nebenbei Stickstoff. Je nach dem Vorkommen desselben unterscheidet man

1. stickstofffreie organische Materien.
2. stickstoffhaltige organische Materien.

Erstere liefern bei ihrer Selbstentmischung (Fäulnis, Verwesung, Zersetzung durch Hitze) nur Wasser und Kohlensäure, letztere daneben auch noch Ammoniak.

Zufolge ihres Kohlenstoffgehaltes sind alle organischen Materien verbrennlich und scheiden beim Erhitzen meistens einen Teil ihres Kohlenstoffs ab d. i. sie verkohlen.

Die Kohlenhydrate.

34. Cellulose, Stärkemehl, Gummi, Zucker.

§ 216. Die Kohlenhydrate. Das Pflanzenreich liefert uns eine gewisse Zahl sehr verbreiteter Körper, welche aus Kohle, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, und zwar die letzteren beiden Elemente in einem Mengeverhältnisse enthalten, in welchem sie Wasser bilden. Man bezeichnete sie daher als Kohlenhydrate, ohne jedoch sagen zu wollen, dass sie aus Kohle und fertig gebildetem Wasser beständen. Zu den Kohlenhydraten zählen: Cellulose (Holzfaser), Stärkemehl, Gummi, Zucker.

Die prozentische Zusammensetzung dieser Körper ist nahezu übereinstimmend, trotz der grossen Verschiedenheit ihrer Eigenschaften. Cellulose, Stärke und Gummi besitzen dieselbe Formel ($C_{12}H_{20}O_{10}$), Rohrzucker und Milchzucker ($C_{12}H_{22}O_{11}$), Traubenzucker und Fruchtzucker ($C_{12}H_{24}O_{12}$). Man nennt solche Fälle Isomerie, und verschiedene Körper von gleicher Zusammensetzung isomer (vergl. § 93). Künstlich können wir obengenannte Körper aus ihren Elementen oder aus rein unorganischen Verbindungen nicht darstellen, wie dies die Pflanze thut, welche sie aus Kohlensäure und Wasser aufbaut, im Sonnenlichte einen Teil des Sauerstoffs aushauchend. Wir vermögen aber die Kohlenhydrate künstlich in einander überzuführen und zwar aus der Cellulose Stärke, und daraus Zucker zu bilden.

Die Kohlenhydrate kommen im Pflanzenkörper teils im Safte gelöst vor, wie das Gummi und der Zucker, teils organisiert, wie die Cellulose und Stärke.

§ 217. Cellulose. Die Cellulose bildet die äussere Wandung der Pflanzenzellen. Ziemlich rein tritt sie in der Baumwolle, im Hollundermark u. a. auf; im Holze ist sie in verhärteten

Holzstoff (Lignin), im Kork in elastischen Korkstoff (Suberin) übergegangen. Wir verarbeiten die Cellulose zu Papier, Gespinsten u. dgl. Konz. Schwefelsäure löst sie auf; taucht man jedoch Papier nur wenige Sekunden lang in diese Säure, so wird es tierischer Blase ähnlich (Pergamentpapier). Starke Salpetersäure oder ein Gemisch aus Salpetersäure mit konz. Schwefelsäure verwandelt die Cellulose in Nitrocellulose, in welcher 2 resp. 3 Wasserstoffatome durch ebensoviele NO_2 substituiert sind, je nach der Dauer der Einwirkung. (Di- und Trinitrocellulose.)

$$\underset{\text{Cellulose}}{C_{12}H_{20}O_{10}} + \underset{\text{Salpetersäure}}{3HNO_3} = \underset{\text{Trinitrocellulose}}{C_{12}H_{17}(NO_2)_3O_{10}} + \underset{\text{Wasser.}}{3H_2O}$$

Die Nitrocellulose, aus der Baumwolle angefertigt, nennt man wegen ihrer Explosivität Schiessbaumwolle; sie ist der gewöhnlichen Baumwolle äusserlich ähnlich, aber beim Erhitzen explodierend und mit Funkensprühen verbrennend. Die ätherische Lösung der Dinitrocellulose (Kollodiumwolle) stellt das Kollodium dar und wird als Wundmittel gebraucht, da es zu einer festen Haut eintrocknet; zum Sprengen wird die explosivere Trinitrocellulose gebraucht.

§ 218. Das Stärkemehl. Das Stärkemehl ($C_{12}H_{20}O_{10}$) findet sich in den Pflanzenzellen als mikroskopische Körnchen abgelagert und zwar in der Kartoffel in Form eiförmiger, geschichteter Körnchen mit exzentrischem Kerne (Fig. 66 in 200facher Vergrösserung); im Weizen als Weizenstärke, **Amylum Tritici** in Form linsenförmiger, sehr ungleich grosser Scheibchen (Fig. 67); in der Marantawurzel als Arrowroot, Amylum Marantae, in Form eiförmiger, geschichteter Körnchen, ähnlich der Kartoffelstärke (Fig. 68 in 400facher Vergrösserung). Wir finden sie ausserdem im Reis, Sago, Tapioka u. a.

Fig. 66.

Fig. 67.

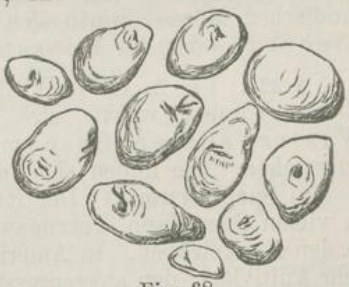


Fig. 68.

Das Stärkemehl wird aus den zerriebenen Pflanzenteilen mittelst Wasser ausgewaschen und setzt sich dann als feines „Satzmehl“ ab. Siedendes Wasser verwandelt es in Kleister, der durch freies Jod tiefblau gefärbt wird. Diese Bläuung durch Jod erleiden auch die Stärkekörner und lassen sich deshalb durch einen Tropfen Jodtinktur unter dem Mikroskope leicht erkennen.

In den Wurzeln der Kompositen (Alant, Cichorie, Löwenzahn u. a. m.) findet sich eine eigene Art Stärkemehl, das Inu-

lin, welches mit siedendem Wasser keinen Kleister, sondern eine klare Lösung giebt und beim Erkalten sich wieder abscheidet.

§ 219. Das Dextrin. Wird die Stärke mit verdünnten Säuren oder Malz längere Zeit erwärmt, so geht sie in einen isomeren, aber klar löslichen Körper über, der das polarisierte Licht nach rechts dreht und deshalb Dextrin genannt wurde. Dasselbe entsteht auch durch blosses Erhitzen der Stärke auf 200° (sog. Leiocom), weshalb es sich im Brot und anderen Bäckerwaren findet; es stellt eine gummiähnliche Masse dar und wird durch Jod nicht gebläut. In Weingeist löst es sich nicht auf, weshalb eine Dextrinlösung durch Weingeist gefällt wird.

§ 220. Das Gummi. Das reine Gummi ($C_{12}H_{20}O_{10}$) stellt eine amorphe Masse, ohne Geschmack und Geruch dar, die sich in Wasser zu einer klebrigen Flüssigkeit auflöst. Es findet sich als sog. Arabin im arabischen Gummi, als Cerasin im Kirsch- und Pflaumengummi, als Pflanzenschleim in vielen Wurzeln (Althäwurzel, Salepknollen) und Samen (Quitten-, Leinsamen). Die Arabinlösung verdickt sich durch Borax, der Pflanzenschleim aber nicht. Weingeist löst kein Gummi auf. Neutrales essigsaures Bleioxyd fällt nur die Lösungen des Pflanzenschleims, nicht aber die des Arabins; Bleiessig fällt dagegen beide.

Der Tragant enthält ein in Wasser stark aufquellendes, gallertbildendes Gummi, sog. Bassorin. — In den Algen ist die Cellulose durch Pflanzengallerte vertreten; daher quellen diese Gewächse (Carrageen u. a. m.) in Wasser stark auf und lösen sich im Sieden darin zum Teil, welche Lösung beim Erkalten gelatiniert. Ein ähnliches Verhalten finden wir beim isländischen Moose, worin sich eine besondere Stärkemehlart, das Lichenin oder die Moosstärke, befindet.

§ 221. Der Zucker. Wir bezeichnen als Zucker solche Kohlenhydrate, welche sich durch klare Löslichkeit in Wasser, süssen Geschmack und Gährungsfähigkeit auszeichen. Sie finden sich im Zellsafte gelöst.

a) **Saccharum.***) Der Rohrzucker ($C_{12}H_{22}O_{11}$) findet sich in vielen Gewächsen, vorzugsweise im Mark des Zuckerrohrs und in den Runkelrüben. In Amerika und Ostindien wird das Zuckerrohr kultiviert; den ausgepressten Saft klärt man mit Kalk, filtriert ihn durch Kohle und dampft ihn zur Krystallisation ein. Als Kolonialzucker nach Europa gebracht, erleidet er eine Raffinierung, übereinstimmend mit der Reinigung des bei uns gewonnenen Rübenzuckers. Durch Krystallisierung in Hutform gewinnt man

*) Saccharum, τὸ σάκχαρον, der aus dem Bambusrohr ausschwitzende Zuckersaft (Tabaschir der Araber).

die Raffinade (Saccharum albissimum) als erste, den weniger harten Melis (Saccharum album) als zweite Ausbeute. Durch Auslaugen („Decken") mit aufgegossener Zuckerlösung wird aus dem Hutzucker die gefärbte Mutterlauge als Melasse, brauner Sirup (Syrupus communis) entfernt. Die letzte Krystallisation liefert den bräunlichen oder gelblichen Farin (Kochzucker).

Überlässt man die Zuckerlösung einer langsamen Krystallisation, so erhält man den Kandis, in harten, rhombischen Säulen, die sich an Fäden ankrystallisieren, welche man durch die Zuckerlösung hängt.

Da die Rohrzuckerlösung das polarisierte Licht nach rechts dreht, so wird in den Zuckerfabriken das Polarimeter zur Bestimmung des Zuckergehaltes benutzt. (Vgl. § 50.) Beim Erhitzen schmilzt der Rohrzucker zu einer glasigen Masse, in höherer Temperatur geht er aber in dunkelbraunen, bittern Karamel über, dessen weingeistige Lösung (Zuckertinktur) zum Färben von Rum u. a. gebraucht wird.

Mit vielen Oxyden verbindet sich der Rohrzucker zu leichtlöslichen sog. Saccharaten, z. B. mit Kalk, Eisenoxyd u. a. (Vgl. § 178.) Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren geht der Rohrzucker in Traubenzucker (sog. Invertzucker) über, sodass wir in allen mit sauren Pflanzensäften dargestellten Sirupen (Syr. Cerasorum, Rubi Idaei u. a.) mehr oder weniger Traubenzucker an Stelle des Rohrzuckers antreffen.

Von konz. Schwefelsäure wird der Rohrzucker verkohlt. Dampft man daher Zucker mit verdünnter Schwefelsäure ein, so bleibt ein kohliger Rückstand — Prüfung auf freie Schwefelsäure in Essig u. a., sowie auf Rohrzucker im Milchzucker u. a.

b) **Saccharum lactis.** Der Milchzucker ($C_{12}H_{22}O_{11}$) findet sich nur in der Milch (bis zu 8 %) und wird aus den Molken durch Abdampfen in harten, weissen Krystallen (mit 1 Mol. H_2O) gewonnen. Er löst sich nicht in Weingeist, sowie erst in 6 Teilen Wasser; sein Geschmack ist weniger süss. Auch wird er nicht, wie der Rohrzucker, von konz. Schwefelsäure verkohlt.

c) Der Fruchtzucker ($C_{12}H_{24}O_{12}$), in allen süssen Früchten enthalten, kennzeichnet sich durch seine Unfähigkeit zu krystallisieren. Im Honig bildet er den flüssig bleibenden Teil.

d) Der Traubenzucker oder die Glykose*) ($C_{12}H_{24}O_{12}$) ist neben dem Fruchtzucker in allen süssen Früchten und im Honig enthalten und findet sich bei der sog. Zuckerruhrkrankheit im Harn (daher auch wohl Harnzucker genannt). Er krystallisiert in krümlichen Massen (deshalb auch Krümelzucker genannt), mit 1 Mol. H_2O und verursacht das Festwerden des

*) Glykose von γλυκύς (süss).

Honigs. Künstlich erzeugt man ihn aus dem Stärkemehl durch Einwirkung von Malz oder verdünnten Säuren, wobei anfänglich Dextrin entsteht, später aber, unter Aufnahme von Wasseratomen, Glykose (Stärkezucker). Fabrikmässig führt man die Kartoffelstärke durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in diesen Zucker über und entfernt nachher die Säure durch kohlensauren Kalk als Gips. Vom Rohrzucker unterscheidet sich der Traubenzucker leicht durch sein Verhalten zu Ätzkalilauge, welche den Traubenzucker beim Erhitzen bräunt. Konz. Schwefelsäure dagegen verkohlt den Traubenzucker ebenso wenig wie den Milchzucker.

Unterscheidung der Zuckerarten durch ihre Form:

1. Harte, farblose Krystralle,
   a) sehr löslich in Wasser und sehr süss . . . . Rohrzucker;
   b) weniger löslich in Wasser und wenig süss . . Milchzucker.
2. Krümliche Massen . . . . . Traubenzucker.
3. Süsser Syrup . . . . . Fruchtzucker.

Nur der Frucht- und Traubenzucker sind direkt gährungsfähig; Rohr- und Milchzucker müssen zuvor in Glykose übergeführt werden, was durch Erwärmen mit verdünnten Säuren leicht geschieht. Der Zucker reduziert in der Wärme das Kupferoxyd aus alkalischer Lösung zu Kupferoxydul. Versetzt man eine Traubenzuckerlösung mit etwas Kupfervitriol und überschüssiger Alkalilauge, so scheidet sich kein Kupferoxydhydrat, beim Erhitzen aber rotes Kupferoxydul aus. (Trommers Zuckerprobe.) (Rohrzucker erfordert dazu längeres Kochen.) In ähnlicher Weise wird Wismutsubnitrat in siedender alkalischer Flüssigkeit durch Milch- und Traubenzucker schwarz, sich zu metallischem Wismut reduzierend.

§ 222. Glykoside. Man kennt eine grössere Anzahl organischer Stoffe, welche unter dem Einflusse von Säuren, Basen oder Gährungserregern die Elemente von Wasser aufnehmen und sich in Zucker (Glykose) und einen anderen Stoff spalten. Man nennt diese Körper Glykoside; sie als Verbindungen des Zuckers mit dem anderen Spaltungsprodukte anzusehen, geht nicht an, weil sie zu ihrer Zersetzung Wasser aufnehmen müssen. Zu diesen Glykosiden zählen u. a.: Amygdalin in den bitteren Mandeln, Salicin in der Weidenrinde; ersteres spaltet sich unter dem Einflusse des Eiweisses der Mandeln, bei Gegenwart von Wasser, in Zucker und blausäurehaltiges Bittermandelöl. Auffallend ist der bittere Geschmack der meisten Glykoside.

Zum Schlusse seien noch einige süss schmeckende Stoffe erwähnt, welche man aber nicht zum Zucker zählt: Der Mannit in der Manna, das Glykyrrhizin im Süssholz und Lakriz. Diese unechten Zuckerarten sind nicht gährungsfähig, reduzieren

auch eine alkalische Kupferlösung nicht. In der Zusammensetzung steht der Mannit dem Zucker nahe. (Mithin genügt zur Charakterisierung des Zuckers nicht der süsse Geschmack.)

Versuche.

1. Nitrocellulose. In eine Mischung aus 90 *g* gepulvertem Kalisalpeter und 200 *g* engl. Schwefelsäure, nachdem sie sich in einer Porzellanschale bis zu 40° erwärmt hat, trägt man 10 *g* feingezupfte Baumwolle (Watte) ein, arbeitet sie mit einem Glasstabe gut unter und lässt eine halbe Stunde stehen. Dann übergiesst man das Ganze mit vielem Wasser und wäscht die Baumwolle unter einer Pumpe mit Wasser vollständig aus, bis sie durchaus nicht mehr sauer reagiert, wobei darauf zu achten ist, dass keine Knöllchen in ihr bleiben. Nachdem man sie schliesslich gut ausgedrückt hat, befeuchtet man sie mit Weingeist, presst sie scharf aus und trocknet sie an der Luft.

2. Mannit. Man übergiesse in einem Kölbchen ausgelesene Mannastückchen mit Weingeist, erhitze denselben zum Sieden und giesse ihn noch heiss in ein Becherglas ab. Sollte er beim Erkalten noch keinen Mannit abscheiden, so gebe man die Flüssigkeit auf eine neue Portion Manna und verfahre in gleicher Weise. Beim Erkalten krystallisiert der Mannit in farblosen, in Wasser leicht löslichen Massen aus.

Stöchiometrische Aufgaben.

1. Wieviel Schiessbaumwolle erhält man aus 1 *kg* Baumwolle? — Antw. $C_{12}H_{20}O_{10} : C_{12}H_{17}N_3O_{16} = 324 : 459$; $x = 1416$ *g*.

2. Wieviel Dextrin liefert das Stärkemehl? — Antw. Gleichviel.

Alkohole, Äther und Säuren. Organische Radikale.

35. Alkohol.

§ 223. Was ist der Alkohol? Der Alkohol*) stellt im wasserfreien Zustande, als wasserfreier Weingeist, Alcohol absolutus, eine wasserhelle, dünne, flüchtige und leicht brennbare Flüssigkeit dar, welche bei 78° siedet und das spez. Gew. 0,79 besitzt. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel (C_2H_6O).

Mischt man den Alkohol mit Wasser, so erhöht sich sein spez. Gew., aber nicht gleichmässig, da bei der Mischung Wärme frei wird und Verdichtung stattfindet. Die grösste Verdichtung tritt beim Mischen gleicher Teile Alkohol und Wasser ein, so dass, wenn man 50 Massteile Alkohol mit 53,72 Massteilen Wasser mischt, die 103,72 Teile sich auf 100 Teile zusammenziehen.

§ 224. Die offizinellen Sorten Weingeist. Der wasserhaltige Alkohol stellt die verschiedenen Sorten Weingeist dar, und zwar sind offizinell:

*) Alkohol (al-kohol) arabisch = das Feinste.

1. **Spiritus**, höchstrektifizierter Weingeist (Spiritus Vini rectificatissimus), mit dem spez. Gew. 0,830 bis 0,834 und 90—91 Volumprozenten Alkohol;

2. **Spiritus dilutus**, verdünnter oder rektifizierter Weingeist (Spiritus Vini rectificatus), mit dem spez. Gew. 0,892—0,896 und 67,5—69 Volumprozenten Alkohol; eine Mischung aus 7 Teilen Alkohol mit 3 Teilen Aqua destillata.

Je verdünnter der Alkohol ist, um so höher steigt sein Siedepunkt. Man hat also zwei Mittel, um den Weingeistgehalt einer spirituösen Flüssigkeit zu prüfen: Die Bestimmung des spez. Gew. und die des Siedepunktes. Erstere führt man mit dem Aräometer aus und benutzt häufig sog. Alkoholometer, d. i. Aräometer mit direkter Angabe der Volumprozente (nach Tralles) oder der Gewichtsprozente (nach Richter) des absoluten Alkohols. Die Weingeistbestimmung nach der Spannkraft des Dampfes wird mit dem sog. Vaporimeter ausgeführt. (Über einem Wasserkesselchen erhitzt man eine kleine Probe der zu prüfenden Flüssigkeit, wodurch Quecksilber an einer Skala in die Höhe gedrückt wird; je alkoholreicher die Flüssigkeit, um so stärker ihr Dampfdruck und um so höher steigt das Quecksilber.)

§ 225. Wie bildet sich der Alkohol? Alle zuckerhaltigen Pflanzensäfte erleiden, bei Luftzutritt und in mittlerer Temperatur, nach kurzer Zeit eine Selbstentmischung, die man geistige Gährung nennt, da das Produkt eine spirituöse Flüssigkeit ist. Es tritt alsbald Trübung des an sich klaren Saftes ein, und Hefe senkt sich zu Boden, kleine Gasbläschen emporsendend. Dieses Gas ist Kohlensäure; zugleich bildet sich in der Flüssigkeit Weingeist, am Geruche wahrnehmbar. Kohlensäure und Weingeist sind die Produkte der geistigen Gährung, sie stammen aus dem Zucker.

Bei der Gährung zerfällt 1 Mol. Zucker in 4 Mol. Kohlensäure und 4 Mol. Alkohol.

$$\underset{\text{Zucker}}{C_{12}H_{24}O_{12}} = \underset{\text{Kohlensäure}}{4CO_2} + \underset{\text{Alkohol.}}{4C_2H_6O}$$

Die geistige Gährung besteht demnach im Zerfalle des Zuckers; sie wird hervorgerufen durch die mikroskopisch kleinen Pilzkeime, welche zu Millionen in der Luft schweben, aus derselben in die zuckerhaltige Flüssigkeit geraten, darin keimen und zur Hefenpflanze auswachsen, denn die Hefe ist eine Pilzpflanze. Bedingungen für den Eintritt der Gährung sind: 1. mittlere Temperatur (Siedhitze zerstört die Pilzkeime, Eiskälte hält ihre Entwicklung auf); 2. Luftzutritt, wenigstens zu Anfang, um die Pilzkeime in die Flüssigseit gelangen zu lassen (in völlig gefüllten und hermetisch verschlos-

senen Gefässen tritt keine Gährung ein, ebenso wenig, wenn man die zutretende Luft durch Baumwolle filtriert, da dieselbe die Keime zurückhält); 3. Gegenwart eiweissartiger Stoffe (die keinem Pflanzensafte fehlen), welche den Pilzkeimen zur Nahrung notwendig sind und zum Gährungserreger, Ferment, werden. (Eine reine Zuckerlösung gährt nicht.)

Die Ausscheidung der Hefe findet bei mittlerer Sommerwärme an der Oberfläche der Flüssigkeit statt — Obergährung (wie beim Bier); bei kühlerer Temperatur (+ 6 bis 12°) setzt sie sich zu Boden — Untergährung (wie beim Wein).

§ 226. Gegohrene Flüssigkeiten. Produkte der geistigen Gährung sind gewisse Flüssigkeiten, die zu geistigen Getränken dienen, wie der Wein und das Bier, oder auf Weingeist verarbeitet werden.

Der Wein, Vinum, ist der vergohrene Traubensaft des Weinstocks. Er ist entweder hellfarbig (Weisswein), oder rot (Rotwein). Wenn man die Weintrauben sogleich auspresst (keltert), so gewinnt man den Weisswein; der Rotwein stammt von roten und blauen Trauben, welche erst nach der Gährung gekeltert werden, nachdem sich der Farbstoff in der weingeisthaltigen Flüssigkeit gelöst hat (er ist in Wasser nicht löslich). Die spanischen Weine, wie der Sherry, Vinum Xerense (von Xeres de la Frontera), besitzen eine bräunliche Färbung und unvergohrenen Zucker, da sie sehr alkoholreich (15—18 Proz.) sind. (Wenn der Alkoholgehalt ein grösserer geworden, verhindert er die Vollendung der Gährung.) Rheinweine besitzen im Mittel 9—15 Proz., Moselweine 7—8 Proz. Alkohol und mehr oder weniger Weinsäure, aber keinen Zucker mehr.

Das Bier ist der vergohrene Auszug des Malzes, durch Hopfenbitter gewürzt. Man extrahiert das, die Bezeichnung „Malz" führende, gekeimte Gerstenkorn, in welchem ein Teil des Stärkemehls in Zucker übergeführt ist. Durch Einwirkung des in der Gerste vorhandenen Eiweissstoffes (Diastase) wird das noch vorhandene Stärkemehl in Dextrin und zugleich der Zucker in Gährung übergeführt. Daher besitzt das Bier reichlich Dextrin neben Alkohol (3—6 Proz.), Kohlensäure und Hopfenbitter.

Wird Getreide, Reis, Kartoffel oder eine andere stärkemehlhaltige Substanz mit Mehl digeriert, so geht das Stärkemehl in Dextrin und darauf in Zucker über, welcher sofort die Gährung erleidet und eine geistige „Maische" liefert, aus der man durch Destillation die verschiedenen Arten Branntweine gewinnt. Gegohrener Roggen giebt den Kornbranntwein, gegohrener Reis den Arrak, gegohrene Kartoffeln den Kartoffelbrannt-

wein, gegohrene Melasse (brauner Sirup) den Rum, Wein den Cognak. Der Alkoholgehalt derselben ist sehr verschieden, zwischen 30 und 50 Volumprozenten schwankend. Jeder dieser Branntweine ist von dem einen oder anderen Fuselöle begleitet. So giebt es ein Getreide-, Kartoffelfuselöl u. a., sämtlich schwerer flüchtig als der Alkohol. In Rum, Arrak und Cognac sind gewisse, leichtflüchtige Ätherarten enthalten.

§ 227. Weingeistdestillation. Man gewinnt den Weingeist aus Branntwein oder direkt aus der Kartoffel-Maische durch Destillation. Da der Weingeist flüchtiger ist und einen niedrigeren Siedepunkt hat wie das Wasser, so nimmt er zuerst Dampfform an, und es geht zu Anfang eine alkoholreiche Flüssigkeit über (der sog. Vorlauf), während eine rein wässerige in der Retorte zurückbleibt — sog. Phlegma (Schlempe). Bei der einfachen Destillation wird aus dem Branntwein zuerst rektifizierter Weingeist, aus diesem durch abermalige Destillation höchstrektifizierter Weingeist gewonnen.

Bei der jetzt üblichen vervollkommneten Dampfdestillation werden die Destillierblasen durch Dampf geheizt oder stehen direkt im Dampfkessel. Aus den Blasen gelangen die Weingeistdämpfe in Behälter, worin sich Maische befindet, welche, durch jene erhitzt, ihren Weingeist abdunstet; die dadurch alkoholreicher gewordenen Dämpfe werden nun durch ein System von Röhren geleitet (sog. Dephlegmatoren), in denen sie sich zum Teil verdichten, d. i. ihre wässerigen Teile abscheiden, während der Alkohol gasförmig bleibt und später durch Abkühlung im Schlangenrohr verflüssigt wird. So gelingt es, direkt aus der gegohrenen Maische einen 90—95 volumprozentigen Alkohol zu erhalten. Die verdichteten wässerigen Teile fliessen aus den schräg gerichteten Dephlegmatoren in die Destilliergefässe zurück. Sie werden von den schwerflüchtigen Fuselölen begleitet, so dass durch die Destillation zugleich möglichste Reinigung des Weingeistes vom Fuselöl erzielt wird. Früher bediente man sich zu letzterem Zwecke frisch geglühter Holzkohlen, welche das Fuselöl absorbieren.

Aus dem käuflichen 90prozentigen Weingeist gewinnt man den wasserfreien Alkohol, wenn man ihn wiederholt über geschmolzenem Chlorcalcium rektifiziert, welches ihm das Wasser entzieht und sein spezifisches Gewicht auf 0,79 erniedrigt.

Prüfung des Weingeistes: Er darf nach dem Abdampfen mit Kalilauge beim Übersäuern nicht den Geruch nach *Fuselöl* geben; konzentrierte Schwefelsäure darf ihn nicht rot färben, übermangansaures Kali sich durch ihn nicht entfärben (*fremde organische Materien*), Ammoniak ihn nicht färben (gelb: *Gerbstoff* — aus dem Fasse), H_2S ihn nicht trüben (dunkel: *Schwermetalle*); auch sei er vollständig flüchtig.

§ 228. Was nennt man Alkoholradikale? Aus den verschiedenen Umsetzungen, die der Alkohol durch Säuren, Salzbildner, Alkalien u. a. erleidet, geht hervor, dass er als das Oxydhydrat (Hydroxyd) eines einatomigen Radikals mit der Formel (C_2H_5) und dem Namen Äthyl anzusehen ist.

empirische Formel:		rationelle Formel:
C_2H_6O	=	$(C_2H_5)HO$
Alkohol		Äthylhydroxyd.

Wir können zwar den Alkohol das Hydroxyd des Äthyls nennen, da er zum Äthyl sich verhält wie das Kalihydrat (KHO) zum Kalium; aber ebenso wie das freie Äthyl durch indifferentes Verhalten sich auszeichnet, stellt auch sein Hydroxyd, der Alkohol, einen indifferenten Körper dar.

Dem Weingeist sind eine Reihe anderer Körper analog zusammengesetzt, als Hydroxyde organischer Radikale. Da für sie die Bezeichnung Alkohole gemeinsam geworden ist, tragen ihre Radikale den Namen Alkoholradikale.

Die Alkohole sind anzusehen als die Hydroxyde gewisser Radikale, der sog. Alkoholradikale.

Folgende dem Äthylalkohol (Weingeist) analoge Alkohole bilden mit ihm eine homologe Reihe, die sog. Methylreihe, deren Radikale sich nur durch einen Mehrgehalt von (CH_2) von einander unterscheiden:

Methyl	CH_3	Methylalkohol (Holzgeist)	CH_4O
Äthyl	C_2H_5	Äthylalkohol (Weingeist)	C_2H_6O
Propyl	C_3H_7	Propylalkohol	C_3H_8O
Butyl	C_4H_9	Butylalkohol	$C_4H_{10}O$
Amyl	C_5H_{11}	Amylalkohol (Kartoffelfuselöl)	$C_5H_{12}O$

Die allgemeine Formel der Radikale dieser Methylreihe ist mithin (C_nH_{2n+1}), diejenige der Alkohole ($C_nH_{2n+2}O$)*).

Versuche.

1. Prüfung von Wein oder Bier auf den Weingeistgehalt. Man bestimmt zunächst das spez. Gew. der Flüssigkeit genau und auf 4 Decimalstellen; dann wird eine genau gewogene Menge auf ein Drittel eingekocht und nach dem Erkalten der Gewichtsverlust mit destilliertem

*) In den Alkoholradikalen befinden sich die Kohleatome kettenartig mit je 1 Valenz aneinander gebunden, sodass die Endglieder noch mit je 3 Valenzen, die mittleren Glieder mit je 2 Valenzen begabt und mit Wasserstoffatomen verbunden sind. In den oben genannten Alkoholen ist das eine Englied neben 2H mit der einwertigen Atomgruppe HO (Hydroxyl) verbunden, wodurch sich diese Körper den Hydroxyden anschliessen.

Methylalkohol	Äthylalkohol	Propylalkohol
C=H	C=H$_2$	C=H$_3$
—OH	|	|
	C=H$_2$	C=H$_2$
	—OH	|
		C=H$_2$
		—OH.

Wasser wieder genau ersetzt, worauf man abermals das spez. Gew. bestimmt, welches nun etwas grösser ausfallen wird. Man subtrahiert beide Zahlen von einander, zieht die erhaltene Differenz von 1,0000 ab und sucht für die sich ergebende Zahl in der der Pharm. Germ. angehängten Tabelle den entsprechenden Weingeistgehalt.

Stöchiometrische Aufgaben.

1. Wieviel wasserfreien Weingeist liefert 1 *kg* Zucker bei der Gährung? — Antw. $(C_{12}H_{24}O_{12}) : 4(C_2H_6O) = 360 : 4 \times 46$; $x = 511$ *g*.

2. Wieviel Prozente wasserfreien Weingeist erhält ein Wein, dessen Most 20 Prozente Zucker besass? — Antw. $1000 : 511 = 20 : x$; $x = 10{,}22$ *g*.

3. Wieviel *l* kohlensaures Gas liefert 1 *kg* Zucker bei der Gährung, wenn das *l* des Gases 2 *g* wiegt? — Antw. $(C_{12}H_{24}O_{12}) : 4CO_2 = 360 : 4 \times 44$; $x = 489$ *g* $= 244{,}5$ *l*.

4. Wie gross ist der Weingeistgehalt eines Weines, dessen spez. Gew. vor dem Abkochen 0,9935, nach dem Abkochen 1,0080 ist? — Antw. $1{,}0080 - 0{,}9935 = 0{,}0145$; $1{,}0000 - 0{,}0145 = 0{,}9855$, welche Zahl nach der Tabelle 8,87% Alkohol entspricht.

---

36. Die Essigsäure.

§ 229. Wie bildet sich die Essigsäure? Die Essigsäure ($C_2H_4O_2$) entsteht aus dem Weingeist durch Oxydation, wenn die geeigneten Umstände vorhanden sind. Reiner Weingeist geht an der Luft nicht in Essigsäure über; befindet er sich aber in grosser Verdünnung mit Wasser, zugleich mit dem geeigneten Gährungserreger, so zieht er Sauerstoff aus der Luft an und geht in Essigsäure über. Der hierzu notwendige Gährungserreger ist eine besondere Art der Hefe, die Essigmutter (Mycoderma Aceti).

Acetum. Die ältere Methode der Essigbereitung bestand darin, dass man zu einer Quantität Essig, welche stets etwas Essigmutter enthält (nur zum Sieden erhitzter Essig ist davon frei), stark verdünnten Branntwein setzte und die Mischung in einem offenen Fasse an einem lauwarmen Orte einige Zeit stehen liess. Von Woche zu Woche zapfte man eine Quantität als Essig ab und ersetzte sie durch eine gleiche Menge verdünnten Branntwein. So ging die Essigfabrikation ununterbrochen fort. Den ganzen Prozess nannte man Essiggährung. Das Produkt ist der Essig, eine saure, 6% freie Essigsäure enthaltende Flüssigkeit. Unterwirft man Wein oder Bier dem Oxydationsprozesse oder der Essiggährung, so erhält man den Wein- und Bieressig.

Die neuere Schnellessigfabrikation benutzt die Eigenschaft stark poröser Körper, in ihren Poren Sauerstoff zu verdichten, um den Weingeist zu oxydieren. Man lässt verdünnten Branntwein durch ein mit Buchenholzspänen gefülltes Fass

(Fig. 69, b) rinnen, welches einen oberen Siebboden (*a*) mit Röhrchen (*c*) zum Entweichen der Luft besitzt, sowie seitliche Luftlöcher (*ee*), unter diesen einen zweiten Siebboden und ein Abzugsrohr (*a*) für den fertigen Essig. Ein solches Fass heisst Essigbildner.

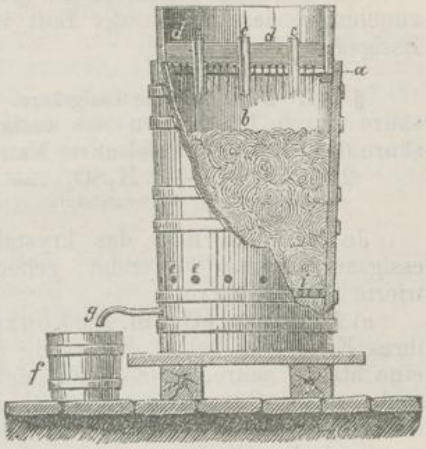


Fig. 69.

Prüfung des Essigs: Er darf sich nicht trüben mit H_2S (dunkle Trübung: *Schwermetalle*), keinen bedeutenderen, scharfschmeckenden Rückstand beim Verdampfen hinterlassen (*scharfe Pflanzenstoffe*), nur geringe Mengen schwefelsaurer Salze und Chloride enthalten, muss eine alkalische Asche geben (neutrale oder saure Reaktion: *freie Mineralsäuren*) und 6% Essigsäure enthalten (10 *g* Essig müssen sich mit 10 *ccm* Normalkali sättigen).

§ 230. Theorie der Essigbildung. Wenn der Weingeist in Essigsäure übergeht, so verliest er 2 Atome Wasserstoff und nimmt an deren Stelle ein Sauerstoffatom auf. Hiernach besteht die Essigbildung aus zwei Momenten: aus der Oxydation zweier Wasserstoffatome, welche als Wasser austreten, und an deren Stelle ein Sauerstoffatom eintritt. Auf der Mitte zwischen beiden, zeitlich aufeinander folgenden Momenten steht ein Körper, das Aldehyd*) (C_2H_4O), welches weniger Wasserstoff wie der Weingeist, weniger Sauerstoff wie die Essigsäure besitzt.

Hiernach stellt sich der Prozess der Essigsäurebildung dar:

$$\text{I.}\quad \underset{\text{Alkohol}}{C_2H_6O} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} = \underset{\text{Aldehyd}}{C_2H_4O} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O}$$

$$\text{II.}\quad \underset{\text{Aldehyd}}{C_2H_4O} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} = \underset{\text{Essigsäure.}}{C_6H_4O_2}$$

Bei der Oxydation des Alkohols geht derselbe zuerst (unter Wasserstoffverlust) in Aldehyd, darauf (unter Sauerstoffaufnahme) in Essigsäure über.

Das bei der Essigbildung als Mittelstufe sich bildende Aldehyd ist eine sehr flüchtige, nicht saure, ätherisch riechende Flüssigkeit, deren Dämpfe man in jeder Essigsiederei wahrnimmt.

*) Aldehyd wurde von seinem Entdecker Liebig nach den Anfangsbuchstaben von Alkohol und dehydrogenatus (wasserstoffberaubt) benannt.

Das Aldehyd besitzt ein so grosses Bestreben, Sauerstoff aufzunehmen, dass es an der Luft in kurzer Frist säuert und zu Essigsäure wird.

§ 231. Die offizinelle Essigsäure. Man stellt die reine Essigsäure durch Destillation des essigsauren Natrons mit Schwefelsäure dar, wobei schwefelsaures Natron in der Retorte zurückbleibt.

$$\underset{\text{essigsaures Natron}}{2NaC_2H_3O_2} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{schwefelsaures Natron}}{Na_2SO_4} + \underset{\text{Essigsäure.}}{2C_2H_4O_2}$$

Je nachdem man das krystallisierte oder das entwässerte essigsaure Natron anwendet, gehen daraus verschieden konzentrierte Säuren hervor:

a) **Acidum aceticum.** Die konzentrierte Essigsäure, wegen ihres Erstarrens bei 0° Eisessig (Acetum glaciale) genannt, eine ätzend saure, farblose Flüssigkeit von stechend saurem Geruch, welche Citronenöl ($^1/_{10}$ Teil) und andere ätherische Öle auflöst. Spez. Gew. = 1,064 bei 96% Essigsäure. Man gewinnt sie durch Destillation des entwässerten essigsauren Natrons mit englischer Schwefelsäure. Sie siedet bei 117°.

Prüfung der Essigsäure: Übermangansaures Kali entfärbe sich nicht mit der (mit Wasser verdünnten) Säure, andernfalls sie *schweflige Säure* enthält; sie trübe sich nicht mit Baryumnitrat (weisse Trübung: *Schwefelsäure*), Silberlösung (weisse Trübung: *Salzsäure*), Schwefelwasserstoffwasser (dunkle Trübung: *Schwermetalle*). Ihren Säuregehalt stellt man fest durch Sättigung mit Normalkalilösung.

Beim Verdünnen der Säure mit Wasser zieht sie sich anfänglich zusammen, ihr spez. Gew. erhöhend, bis dasselbe 1,073 erreicht hat ($C_2H_4O_2 + H_2O$). Von da ab nimmt bei fernerem Wasserzusatz die Dichte gleichmässig ab. Daher kommt es, dass eine Säure vom spez. Gew. 1,064 sowohl die 96prozentige, als auch eine verdünnte (und zwar 54prozentige) sein kann. Letztere vermag aber nicht mehr Citronenöl aufzulösen.

b) **Acidum aceticum dilutum.** Die verdünnte Essigsäure, früher konzentrierter Essig (Acetum concentratum) genannt, ist eine 30prozentige Essigsäure, mit dem spez. Gew. = 1,041, welche sich mit gleich viel Liquor Kali carbonici genau sättigt. Man stellt diese Säure durch Destillation des krystallisierten essigsauren Natrons mit gewässerter Schwefelsäure dar. Das Destillat wird zum genannten spez. Gew. mit Wasser verdünnt.

Die Essigsäure ist eine einbasische Säure: $C_2H_4O_2 = H,C_2H_3O_2$. Ihre Salze sind sämtlich in Wasser löslich und heissen Acetate; so ist das essigsaure Natron Natriumacetat = $NaC_2H_3O_2$. In der Essigsäure nimmt man ein sauerstoffhaltiges Radikal (C_2H_3O), Acetyl, an, welches mit HO (Hydroxyl) verbunden die Säure darstellt, ähnlich wie das Äthyl (C_2H_5) mit HO verbunden den

Alkohol bildet. Das Acetyl besitzt 2 H weniger als das Äthyl, für welche ein Sauerstoffatom eingetreten ist.*)

Man erkennt die Essigsäure und ihre Salze an der blutroten Farbe des essigsauren Eisenoxyds (Liq. Ferri acetici); man gebraucht daher die Eisenchloridlösung als Reagens auf die essigsauren Salze, welche dadurch blutrot gefärbt werden. Bedingung ist neutrale Reaktion, da freie Säure diese Färbung aufhebt. Freie Essigsäure ist daher vor Zusatz des Eisenchlorids mit Ammoniak oder kohlensaurem Alkali zu neutralisieren.

§ 232. Zu welchen Säuren gehört die Essigsäure? Die Essigsäure ist das zweite Glied einer homologen Reihe, die man, da sie mit der Ameisensäure beginnt, Ameisensäurereihe nennt.

Ameisensäure	CH_2O_2
Esssigsäure	$C_2H_4O_2$
Propionsäure	$C_3H_6O_2$
Buttersäure	$C_4H_8O_2$
Baldriansäure	$C_5H_{10}O_2$.

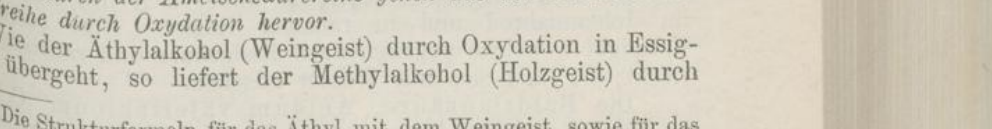
Die weiterhin folgenden Glieder dieser Reihe stellen fettige Körper, sog. Fettsäuren, dar, und zwar die zunächst folgenden flüchtige, die späteren nichtflüchtige Fettsäuren. (Bei den Fetten wird näheres über sie mitgeteilt.)

Sämtliche Säuren dieser Reihe sind einbasisch, mit der allgemeinen Formel ($C_nH_{2n}O_2$). Das in ihnen enthaltene Säureradikal besitzt also die Zusammensetzung ($C_nH_{2n-}O_1$) und unterscheidet sich von dem entsprechenden Alkoholradikal der Methylreihe wie das Acetyl vom Äthyl, d. i. dadurch, dass an die Stelle zweier Wasserstoffatome ein Sauerstoffatom getreten ist.

Die Säuren der Ameisensäurereihe gehen aus den Alkoholen der Methylreihe durch Oxydation hervor.

Wie der Äthylalkohol (Weingeist) durch Oxydation in Essigsäure übergeht, so liefert der Methylalkohol (Holzgeist) durch

*) Die Strukturformeln für das Äthyl mit dem Weingeist, sowie für das Acetyl mit der Essigsäure sind folgende:



Äthyl Weingeist Acetyl Essigsäure

Der Weingeist und die Essigsäure sind Hydroxyde (Verbindungen der Atomgruppe HO, vgl. § 89), ersterer vom Äthyl (C_2H_5), letztere vom Acetyl (C_2H_3O), wie auch die Typenformeln für beide lauteten:

Weingeist $\left.\begin{matrix}CH_5\\H\end{matrix}\right\}O$ Essigsäure $\left.\begin{matrix}CH_3O\\H\end{matrix}\right\}O$

Es herrscht jedoch der Unterschied zwischen ihnen, dass beim Weingeist HO zugleich mit 2 H an ein Kohleatom gebunden ist; bei der Essigsäure ist das HO zugleich mit O an ein Kohleatom gebunden.

Oxydation Ameisensäure, der Amylalkohol (das Kartoffelfuselöl) Baldriansäure. Nämlich:

Methylalkohol	CH_4O	+ 2O	=	Ameisensäure	CH_2O_2	+ H_2O
Äthylalkohol	C_2H_6O			Essigsäure	$C_2H_4O_2$	
Propylalkohol	C_3H_8O			Propionsäure	$C_3H_6O_2$	
Butylalkohol	$C_4H_{10}O$			Buttersäure	$C_4H_8O_2$	
Amylalkohol	$C_5H_{12}O$			Baldriansäure	$C_5H_{10}O_2$	

§ 233. Die der Essigsäure verwandten Säuren.

Acidum formicicum.*) Die Ameisensäure (CH_2O_2) ist eine ätzend saure, farblose Flüssigkeit, der Essigsäure ähnlich, wie diese bei 0° gefrierend; sie findet sich frei in den Ameisen — daher ein Bestandteil des Spiritus und der Tinctura Formicarum — in den Stacheln der Bienen und Wespen, den Brennhaaren der Nessel und in den Tannennadeln. Sie ist das Oxydationsprodukt des Methylalkohols (Holzgeists), sowie sehr vieler organischer Stoffe. In reichlichem Masse gewinnt man sie mittelst Destillation von Glycerin mit Oxalsäure, sowie durch Oxydation von Stärkemehl mittelst Braunstein und verdünnter Schwefelsäure. Bei dem spez. Gew. 1,060 enthält sie 25% Säure Sie reduziert Silbersalze und Quecksilberoxyd (Unterschied von der Essigsäure, mit der sie die Rötung durch Eisenchlorid gemeinsam hat); die Reduktion tritt beim Erhitzen unter Kohlensäureentbindung ein, nämlich:

$$\underset{\text{Quecksilberoxyd}}{HgO} + \underset{\text{Ameisensäure}}{CH_2O_2} = \underset{\text{Quecksilber}}{Hg} + \underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

Prüfung der Ameisensäure: Sie darf durch Silbernitrat nicht sofort gefällt werden (weiss: *Salzsäure*); auch sich nicht trüben durch Chlorcalcium (weiss: *Oxalsäure*) und H_2S (schwarz: *Schwermetalle*).

Die Buttersäure ($C_4H_8O_2$) findet sich frei im Schweiss, im Johannisbrod und in ranziger Butter. Eine stark saure Flüssigkeit, welche zugleich nach Essigsäure und ranziger Butter riecht; sie lässt sich mit Wasser mischen.

Die Baldriansäure, Acidum valerianicum ($C_5H_{10}O_2$), ist eine ölige, saure Flüssigkeit, welche auf Wasser schwimmt und sich darin schwer löst, mit Weingeist aber in allen Verhältnissen sich mischen lässt; sie besitzt einen an faulen Käse erinnernden Geruch. Sie findet sich fertig gebildet in der Baldrianwurzel und geht bei deren Destillation mit dem Wasser über. Künstlich gewinnt man sie durch Oxydation des Amylalkohols (Kartoffelfuselöl) mittelst Schwefelsäure und doppeltchromsaurem Kali. Dabei destilliert die Baldriansäure über, während schwefelsaures Kali-Chromoxyd (Chromalaun) zurückbleibt. (Vgl. § 175.)

$$\underset{\text{Amylalkohol}}{C_5H_{12}O} + 2O = \underset{\text{Baldriansäure}}{C_5H_{10}O_2} + H_2O$$

*) Formicicus von formica (Ameise) abgeleitet.

Das baldriansaure Zinkoxyd, Zinkvalerianat (Zincum valerianicum) ($Zn2C_5H_9O_2$), ist ein Salz in perlmutterglänzenden, nach Baldriansäure riechenden Blättchen, welches als schwerlöslich auskrystallisiert, wenn Zinkvitriollösung mit baldriansaurem Natron versetzt wird. Auf Zusatz von Salzsäure scheidet es Baldriansäure als Ölschicht ab.

Versuche.

1. Aldehyd. Man bringe 10 *g* in kleine Stückchen zerbrochenes doppeltchromsaures Kali nebst 40 *g* Wasser in eine kleine tubulierte Retorte, lege ein Kölbchen lose vor und giesse ein abgekühltes Gemisch aus 13 *g* engl. Schwefelsäure und 7 *g* Weingeist in kleinen Portionen durch den Tubulus hinzu, nach jedem Zusatze den Tubulus sofort verschliessend. Der Inhalt gerät von selbst ins Sieden und liefert Aldehyd als ein wasserhelles, ätherisch riechendes Destillat. In der Retorte bleibt grüne Chromalaunlösung zurück.

Praktische Übungen.

1. Acidum aceticum dilutum. (Fig. 18 auf S. 46.) Man gebe 10 Teile krystallisiertes essigsaures Natron in eine Retorte (r), giesse eine Mischung aus 4 Teilen engl. Schwefelsäure und 2 Teilen Wasser — man gebe die Säure zum Wasser, nicht umgekehrt! — hinzu und destilliere aus dem Sandbad, nachdem man die Ingredienzien über Nacht hatte auf einander wirken lassen. (Bei Anwendung einer nicht tubulierten Retorte ist darauf zu sehen, dass ihr Hals rein bleibe; man gebe in diesem Falle das Salz durch eine Papierrolle, die Säure durch einen langröhrigen Trichter hinein.) Den Hals der Retorte verbinde man mit einem sog. Liebigschen Kühler (b), in welchem man durch Einfluss kalten Wassers (aus e in die Röhre d) und Ausfluss des erhitzten (durch c) eine stetige Abkühlung erzeugt; der unteren Röhrenöffnung (m) füge man eine sog. Allonge (t) an, welche in die Vorlage (f) hineinreicht.

Sowie 8 Teile überdestilliert sind, werde die Destillation beendigt und das Destillat mit Wasser zum spez. Gew. 1,041 verdünnt.

Der Salzkuchen in der Retorte lässt sich durch Eingiessen heissen Wassers entfernen.

2. Acidum aceticum (concentratum). Man lasse 14 Teile essigsaures Natron in einer eisernen Schale bei gelindem Feuer schmelzen und trockne das Salz, sowie es wieder fest zu werden beginnt, unter Umrühren völlig aus. Es restieren 8 Teile, die man zu Pulver verreibt und in eine tubulierte Retorte bringt, die damit nur halb gefüllt werden darf; schliesslich giebt man 5 Teile englische Schwefelsäure hinzu, welche das Salz gut durchdringen muss, und destilliert aus dem Sandbad, bei gelinder Hitze, in einen lose vorgelegten Kolben. Dieser werde, nachdem etwa 2 Teile übergegangen sind, gewechselt; das nun Überdestillierende besitzt die nötige Stärke d. i. löst $^1/_{10}$ Citronenöl klar auf. Die zuerst übergehende Partie ist schwächer.

Stöchiometrische Aufgaben.

1. Wieviel Essigsäure liefert 1 *kg* essigsaures Natron bei der Zersetzung mit Schwefelsäure? — Antw. $(NaC_2H_3O_2 + 3H_2O) : (C_2H_4O_2) = 136 : 60$; $x = 441$ *g*.

2. Wieviel offizinelle verdünnte Essigsäure wird aus 1 *kg* essigsaurem Natron gewonnen? — Antw. $30 : 100 = 441 : x$; $x = 1470$ *g*.

3. Wieviel Essigsäure liefert 1 Teil Weingeist bei der Oxydation? — Antw. $C_2H_6O : C_2H_4O_2 = 46 : 60$; $x = 1{,}30$.

37. Der Äther.

Fig. 70.

§ 234. Eigenschaften des Äthers. **Aether***). Der Äther ($C_4H_{10}O$) ist eine farblose, indifferente, neutrale, dünne und höchst flüchtige Flüssigkeit, von starkem, eigenem Geruch und brennendem Geschmack. Er siedet schon in lauer Wärme (bei 35°), verdunstet daher sehr schnell und erzeugt dabei bedeutende Abkühlung; er besitzt das spez. Gew. 0,72, schwimmt daher auf dem Wasser, womit er sich nicht mischt. Er löst sich leicht in Weingeist und Ölen, verlangt aber sein zehnfaches Volum Wasser zur Lösung. Da weingeisthaltiger Äther vom Wasser leichter gelöst wird, so prüft man ihn auf einen Weingeistgehalt, indem man gleiche Volumteile Äther und Wasser in einem graduierten Glascylinder (Ätherproberöhre, Fig. 70) zusammenschüttelt; das (unten befindliche) Wasser darf dann nicht mehr als um $^1/_{10}$ (1 Teilstrich) zunehmen.

Der Äther ist höchst brennbar, da er leicht verdampft und sein Dampf mit Luft gemengt beim Entzünden ähnlich dem Knallgas explodiert, weshalb es gefährlich ist, ihm eine Flamme zu nähern, was beim Umfüllen von Äther bei Licht wohl beachtet werde!

Prüfung des Äthers: Er darf nach dem Verdunsten auf Fliesspapier keinen Geruch hinterlassen (fuseliger Geruch: *Weinöl*), Lackmuspapier nicht röten (*Schwefelsäure, Essigsäure*), an ein gleiches Volumen Wasser nur $^1/_{10}$ abgeben (wenn mehr: *Weingeist*).

§ 235. Wie gewinnt man den Äther? Der Äther entsteht beim Erhitzen von Weingeist mit konz. Schwefelsäure. Man mischt 4 Teile vom ersteren mit 3 Teilen der letzteren und destilliert aus einem Kolben (Fig. 71, b), durch dessen Tubulus (k) man aus einem höher gestellten Gefässe (a) Weingeist nachfliessen lässt, bis im ganzen viermal soviel Weingeist verbraucht ist, als man Schwefelsäure angewendet hat. In der Vorlage (d) sammelt sich der gebildete Äther mit Wasser und unverändertem Weingeist, von denen jener durch eine Rektifikation getrennt werden muss. Man rektifiziert aus dem Wasserbad, so lange noch reiner Äther übergeht.

---

*) Äther, αἰθήρ, die oberste Luftschicht, dann überhaupt: Luft, Dunst.

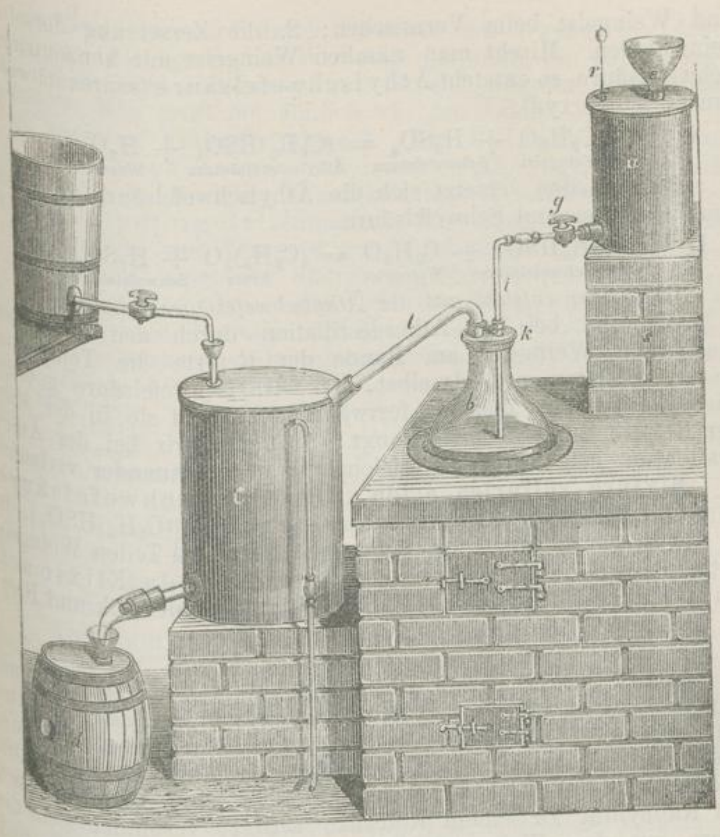


Fig. 71.

Theorie der Ätherbildung. Der Äther stellt das Oxyd des im Weingeist enthaltenen Äthyls (C_2H_5) dar;

$$\underset{\text{Äther}}{C_4H_{10}O} = \underset{\text{Äthyloxyd.}}{(C_2H_5)_2O}$$

Wie geht nun der Weingeist (Äthylhydroxyd) in Äther (Äthyloxyd) über? Früher glaubte man, dass die konz. Schwefelsäure vermöge ihrer wasseranziehenden Kraft dem Weingeist das Hydratwasser entzöge; da aber die wasseranziehende Kraft der Schwefelsäure am stärksten in der Kälte ist, so kann die Säure den Weingeist wohl nicht durch Wasserentziehung ätherifizieren, weil dies nicht in der Kälte geschieht. Die Ätherbildung besitzt vielmehr zwei getrennte Momente: 1. die Bildung von Äthylschwefelsäure aus Schwefelsäure

und Weingeist beim Vermischen; 2. die Zersetzung derselben beim Sieden. Mischt man nämlich Weingeist mit konzentrierter Schwefelsäure, so entsteht Äthylschwefelsäure (saures schwefelsaures Äthyloxyd):

$$\text{I.} \quad \underset{\text{Weingeist}}{C_2H_6O} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Äthylschwefelsäure}}{(C_2H_5)HSO_4} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O}$$

Beim Sieden zersetzt sich die Äthylschwefelsäure mit Weingeist in Äther und Schwefelsäure.

$$\text{II.} \quad \underset{\text{Äthylschwefelsäure}}{C_2H_5HSO_4} + \underset{\text{Weingeist}}{C_2H_6O} = \underset{\text{Äther}}{(C_2H_5)_2O} + \underset{\text{Schwefelsäure.}}{H_2SO_4}$$

Der Äther entsteht aus der Äthylschwefelsäure beim Sieden.

Während bei der Ätherdestillation durch den stetig einfliessenden Weingeist am Rande der Retorte die Temperatur niedrig gehalten und daselbst stets Äthylschwefelsäure gebildet wird, zerlegt sich dieselbe fortwährend, sobald sie in der Mitte der Retorte zum Sieden gelangt. So finden wir bei der Ätherdestillation beide Prozesse gleichzeitig neben einander verlaufen.

Mixtura sulfurica acida. Die Äthylschwefelsäure, gewöhnlich Ätherschwefelsäure genannt $[(C_2H_5)HSO_4]$, ist in der Mischung aus 1 Teil Schwefelsäure und 4 Teilen Weingeist enthalten, welche als Mixtura sulfurica acida (Elixir acidum Halleri) offizinell ist. Sie sättigt sich mit Kalk und Baryt zu löslichen (!) Salzen.

§ 236. Was nennt man Ätherarten? Wird der Weingeist mit starken Säuren erhitzt, so entstehen ätherartige Verbindungen des Äthyls mit den angewendeten Säuren. Diese sog. zusammengesetzten Äther oder Ätherarten stellen mithin Äthylsalze dar. Ähnlich wie eine Säure sich mit Kalihydrat zu einem Kalisalze sättigt, verbindet sich die Säure mit dem Weingeist (Äthyloxydhydrat) zu Äthylsalz und Wasser. Offizinell sind:

1. **Aether aceticus.** Der Essigäther, essigsaures Äthyl, Äthylacetat $[(C_2H_5)C_2H_3O_2]$, ist eine farblose, neutrale, flüchtige Flüssigkeit, die bei 74° siedet, das spez. Gew. 0,90 besitzt und durchdringend riecht. Er schwimmt auf dem Wasser, worin er sich ebenso schwer wie der Äther löst. Man prüft ihn daher auf einen Weingeistgehalt in gleicher Art, wie beim Äther angegeben wurde.

Der Essigäther wird dargestellt durch Destillation von essigsaurem Natron mit Schwefelsäure und Weingeist. Die Schwefelsäure macht aus dem Natronsalze die Essigsäure frei, schwefelsaures Natron bildend; die Essigsäure wirkt alsdann auf den Weingeist, ihn in Essigäther und Wasser umsetzend:

$$\underset{\text{Weingeist}}{(C_2H_5)HO} + \underset{\text{Essigsäure.}}{C_2H_4O_2} = \underset{\text{Essigäther}}{(C_2H_5)C_2H_3O_2} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O}$$

Der Essigäther wird durch Schütteln mit Wasser von dem unverändert übergegangenen Weingeist getrennt, die aufschwimmende Ätherschicht abgegossen und für sich aus dem Wasserbad rektifiziert. Man prüft ihn ähnlich wie den Äther.

2. **Spiritus Aetheris nitrosi.** Der Salpeteräther ist salpetrigsaures Äthyl, Äthylnitrit $[(C_2H_5)NO_2]$, eine nach Äpfeln riechende, flüchtige Flüssigkeit und im offizinellen versüssten Salpetergeist enthalten. Man stellt diesen Spiritus durch Destillation von Weingeist mit Salpetersäure dar, wobei die letztere sich zu salpetriger Säure reduziert, Sauerstoff an den Weingeist abgebend und einen Teil desselben zu Aldehyd (C_2H_4O) oxydierend. Die salpetrige Säure verwandelt einen anderen Teil des Weingeistes in salpetrigsaures Äthyl und Wasser:

I. $$\underset{\text{Salpetersäure}}{HNO_3} + \underset{\text{Weingeist}}{C_2H_6O} = \underset{\text{salpetrige Säure}}{HNO_2} + \underset{\text{Aldehyl}}{C_2H_4O} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O}$$

II. $$\underset{\text{salpetrige S.}}{HNO_2} + \underset{\text{Weingeist}}{C_2H_6O} = \underset{\text{salpetrigs. Äthyl}}{C_2H_5NO_2} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O}$$

Der Salpeteräther destilliert mit dem Aldehyd über. Da das Aldehyd durch Sauerstoffanziehung aus der Luft allmählich in Essigsäure übergeht, wird der versüsste Salpetergeist bei der Aufbewahrung sauer. Man bewahrt ihn deshalb über etwas weinsaurem Kali auf, welches die entstehende Essigsäure bindet, saures weinsaures Kali (Weinstein) ausscheidend.

3. **Amylium nitrosum.** Das salpetrigsaure Amyl, Amylnitrit, $[(C_5H_{11})NO_2]$, wird erhalten durch Einwirkung salpetriger Säure auf Kartoffelfuselöl (Amylalkohol); eine schwachgelbliche, ätherische Flüssigkeit, deren Dampf beim Einatmen starken Blutandrang nach dem Kopfe erzeugt, daher gefährlich wirkt. Es säuert leicht bei Luft- und Lichtzutritt, wird deshalb ebenfalls über weinsaurem Kali aufbewahrt.

Der Butteräther (das buttersaure Äthyl) ist im Rum, der Ameisenäther (ameisensaures Äthyl) im Arrak enthalten; der Baldrianamyläther (baldriansaures Amyl) dient als sogen. Apfelöl, der Essigsäureamyläther (essigsaures Amyl) als sogen. Birnöl zur Aromatisierung.

Praktische Übungen.

1. Aether aceticus. (Fig. 72.) Man mische 20 Teile englische Schwefelsäure portionenweise und vorsichtig zu 12 Teilen Weingeist und giesse die Mischung in einen Kolben zu 25 Teilen grobgepulvertem, krystallisiertem essigsauren Natron. Dem Kolben füge man luftdicht eine gebogene Glasröhre an, deren anderes Ende in eine in Wasser gestellte leere Flasche reiche; erhitze ihn dann in einem Gefässe mit siedendem Wasser und destilliere, so lange etwas übergeht. Das Destillat werde mit kohlensaurem Kalium neutralisiert, dann mit gleichviel Wasser geschüttelt und mittelst eines Trichters die oben schwimmende Ätherschicht von der wässerigen getrennt. Um den Äther wasserfrei zu machen, schüttle man ihn mit trocknem Chlorcalcium und rektifiziere ihn schliesslich aus dem Wasserbad in derselben Weise wie zuvor.

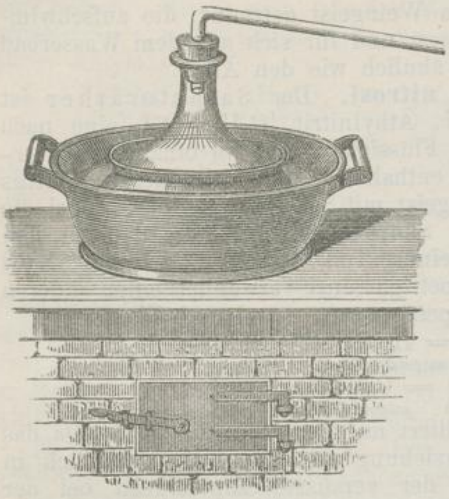


Fig. 72.

Versuche.

1. Die Flüchtigkeit des Äthers geht sehr deutlich aus folgendem Versuche hervor. Man giesse einen Theelöffel Äther in ein leeres 300 *g*-Glas, schwenke dasselbe gut um, sodass der Äther alle Wandungen benetzt und möglichst zur Verdunstung gelangt; darauf gebe man etwa 30 *g* Wasser in das Glas, schüttele es, wohl verschlossen, stark und öffne es schliesslich umgewendet unter Wasser — sofort wird letzteres gewaltsam in das Glas gedrückt werden und es grossenteils füllen. Der Ätherdampf hatte die atmosphärische Luft aus dem Gefässe entfernt und nachdem er durch das Schütteln mit Wasser verschluckt worden, einen luftverdünnten Raum geschaffen, welcher beim Öffnen des Glases vom Wasser eingenommen wird.

2. Die Verdunstungskälte, welche verdampfender Äther erzeugt, wird wahrgenommen: a) Man lasse einen Theelöffel Äther in einer offenen Porzellanschale verdunsten — die Unterseite der Schale wird sich mit Tau bedecken, herrührend von der Luftfeuchtigkeit des Raumes. b) Man umgebe die Kugel eines Thermometers mit etwas Fliesspapier, welches dann mit Äther benetzt wird; das Quecksilber fällt stark, beispielsweise von $+ 15^0$ auf $- 3^0$.

3. Siedepunkt des Äthers. Man tauche einen mit Äther halbgefüllten Probiercylinder in lauwarmes Wasser; der Äther gelangt zum Sieden.

Vorsichtsmassregeln beim Gebrauche des Äthers.

1. Wegen seiner Feuergefährlichkeit öffne man nie eine Ätherflasche in der Nähe eines Lichtes, am wenigsten bei einer offenen Flamme.

2. Wegen seiner Ausdehnbarkeit fülle man die Ätherflaschen nur zu $^5/_6$ an, da leicht der Stöpsel abgehoben wird, wenn man eine vollgefüllte Flasche aus einem kalten Raum (Keller) in einen erwärmten bringt.

3. Wegen seiner Leichtbeweglichkeit bediene man sich beim Umfüllen des Äthers stets eines Trichters.

4. Wegen seines niedrigen Siedepunktes rektifiziere man den Äther nur aus einem lauwarmen Wasserbade, wobei Sorge zu tragen ist, dass das Wasserbad beim Einbringen der Retorte resp. Destillierblase nicht schon heiss, sondern noch kalt sei und erst allmählich angewärmt werde. Dies ist zumal bei der Wiedergewinnung des Äthers aus ätherischen Extrakten zu beachten.

38. Chloral und Chloroform.

§ 237. Wie wirkt freies Chlorgas auf Alkohol? Leitet man Chlorgas durch verdünnten Weingeist, so entstehen verschiedene chlorhaltige Produkte, deren wichtigste der leichte und schwere Salzäther — Chloräthyl und Chloral — sind.

Das Chlor entzieht einem Molekül Weingeist zwei Wasserstoffatome, welche in Verbindung mit dem Chlor als Salzsäure austreten, während der Weingeist zu Aldehyd wird. Auf letzteres wirkt Chlor weiter ein, ihm Wasserstoff entziehend und Salzsäure bildend; an die Stelle des ausgeschiedenen Wasserstoffs tritt Chlor in die Atomgruppe des Aldehyds ein, ein gechlortes Aldehyd bildend. Das Trichloraldehyd wurde vom Entdecker Liebig Chloral*) genannt und hat zur Formel (C_2HCl_3O). Der Prozess erhellt aus folgender Gleichung:

$$\text{I.}\quad \underset{\text{Alkohol}}{C_2H_6O} + \underset{\text{Chlor}}{8Cl} = \underset{\text{Chloral}}{C_2(HCl_3)O} + \underset{\text{Chlorwasserstoff.}}{5HCl}$$

Neben diesem Vorgang verläuft ein zweiter, indem die entstehende Salzsäure auf unzersetzten Alkohol einwirkt und Äthylchlorid (C_2H_5Cl) neben Wasser erzeugt. Nämlich:

$$\text{II.}\quad \underset{\text{Alkohol}}{C_2H_6O} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{HCl} = \underset{\text{Äthylchlorid}}{C_2H_5Cl} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O}$$

§ 238. Chloral und Chloräthyl. Das Chloral ist eine neutrale, farblose, flüchtige Flüssigkeit, von durchdringendem Geruch, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar, aber schwerer als dieses, daher auch schwerer Salzäther genannt. — Das Chloräthyl bildet eine höchst flüchtige, schon in mittlerer Temperatur siedende Ätherart, welche leichter ist wie Wasser, daher auch leichter Salzäther genannt wird.

Beide Produkte sind in folgenden Präparaten enthalten:

1. Spiritus Aetheris chlorati, versüsster Salzgeist, ein Destillat aus Weingeist mit Salzsäure und Braunstein. Diese chlorliefernde Mischung erzeugt aus dem Weingeist Chloral und Chloräthyl, welche mit unverändertem Weingeist überdestillieren. Man neutralisiert das Salzsäure enthaltene Destillat mit Kalkhydrat und rektifiziert es. Das Präparat stellt eine weingeistige Lösung von Chloral und Äthylchlorid dar.

2. **Tinctura Ferri chlorati aetherea**, ätherische Chloreisentinktur, eine Mischung aus ätherhaltigem Weingeist mit Eisenchloridflüssigkeit, welche durch direktes Sonnenlicht farblos gemacht wird und nachher im Schatten allmählich wieder eine gelbliche Farbe annimmt. Durch Einwirkung des Lichtes reduziert sich nämlich das Eisenchlorid zu Chlorür; das abgegebene Chlor

*) Chloral aus Chlor und den Anfangsbuchstaben von Alkohol gebildet.

erzeugt mit Weingeist Chloral und Chloräthyl, welche in der Tinktur gelöst bleiben. Im Schatten zieht das Eisenchlorür aus der Luft Sauerstoff an und geht in gelbliches Eisenoxychlorid (F_2Cl_4O) über.

§ 239. Chloralhydrat.

Chloralum hydratum. Wenn zu 1 Teil Chloral $^1/_8$ Teil Wasser gesetzt wird, so gesteht es zu einem Krystallbrei, Chloralhydrat (C_2HCl_3O,H_2O), welches farblose, durchsichtige Krystalle von durchdringendem Geruch und beissendem Geschmack bildet, sich leicht in Wasser und Weingeist löst, bei 56—58° schmilzt und nahe bei 95° siedet. Konz. Schwefelsäure entzieht ihm das Wasser und scheidet farbloses flüssiges Chloral ab. Es wirkt in kleinen Gaben beruhigend und einschläfernd, in grösseren anästhesierend.

Wichtig ist das Verhalten des Chloralhydrats gegen ätzende Alkalien. Erwärmt man es mit Kalilauge, so scheidet sich Chloroform ($CHCl^3$) ab, und ameisensaures Kali geht in Lösung über. Die Spaltung des Chloralhydrats in Chloroform und Ameisensäure, unter dem Einflusse starker Basen, erklärt sich folgendermassen:

$$\underset{\text{Chloralhydrat}}{C_2HCl_3O,H_2O} = \underset{\text{Chloroform}}{CHCl_3} + \underset{\text{Ameisensäure.}}{CH_2O_2}$$

Darstellung des Chloralhydrats: Man leitet Chlorgas bis zur vollständigen Sättigung durch wasserfreien Weingeist; dabei bleibt das entstehende Chloral in Verbindung mit Weingeist (Chloralalkoholat) im Gefässe zurück, während die sich bildende Salzsäure nebst Chloräthyl mit dem nicht absorbierten Chlorgase entweicht. Aus dem rückständigen Chloralalkoholat wird durch konz. Schwefelsäure das Chloral abgeschieden, letzteres alsdann rektifiziert und mit $^1/_8$ Teil Wasser gemischt zur Krystallisation beiseite gestellt.

Prüfung des Chloralhydrats: Seine weingeistige Lösung röte nicht das blaue Lackmuspapier *(Salzsäure)* und scheide, mit Salpetersäure angesäuert, mit Silberlösung keinen weissen Niederschlag (*Chlor*silber) ab. Beim Erhitzen auf Platinblech darf es nicht mit gelber Flamme brennen *(Chloralalkoholat)*.

§ 240. Chloroform und Jodoform.

Chloroformium. Das Chloroform*) ($CHCl_3$) ist eine farblose, neutrale Flüssigkeit, von ätherischem Geruch, im Wasser

*) Chloroform wurde von Liebig nach Chlor und den Anfangsbuchstaben von Formyl (CH), welches als das Radikal der Ameisensäure galt, benannt, als dessen Chlorid er es ansah. Jetzt betrachtet man das Chloroform als Kohlenwasserstoff (Methan, CH_4), in welchem drei Atome Wasserstoff durch Chlor vertreten sind; man bezeichnet es hiernach als Trichlormethan und giebt ihm die Strukturformel: $C\equiv\begin{matrix}H\\Cl_3\end{matrix}$.

untersinkend und darin kaum löslich, leicht mischbar mit Weingeist, Äther, Ölen, bei 62° siedend. Spez. Gewicht 1,50, bei einem kleinen Gehalte an Weingeist 1,485—1,489. Es wirkt auf den tierischen Organismus anästhesierend (Gefühl- und Besinnungslosigkeit hervorrufend) ein. Am Lichte zersetzt sich reines Chloroform allmählich, weingeisthaltiges aber weit langsamer.

Man gewinnt das Chloroform:

1. Durch Destillation des Chloralhydrats mit Alkalien (vgl. § 239).

2. Aus verdünntem Weingeist durch Destillation mit Chlorkalk. Hierbei entsteht durch Einwirkung des Chlors auf den Weingeist Chloral, welches sich mit dem Kalke in ameisensauren Kalk und Chloroform umsetzt:

$$\underset{\text{Chloral}}{2C_2HCl_3O} + \underset{\text{Kalkhydrat}}{CaH_2O_2} = \underset{\text{Chloroform}}{2CHCl_3} + \underset{\text{ameisensaurer Kalk.}}{Ca2(CHO_2)}$$

Das aus Chloralhydrat dargestellte Chloroform hat den Vorzug grösserer Reinheit, ist aber viel teurer.

Prüfung: Das mit Chloroform geschüttelte Wasser darf weder blaues Lackmuspapier röten *(Salzsäure)*, noch durch Silberlösung sich trüben (weisse Trübung: *Chlor*silber); mit Jodkaliumlösung in Berührung gebrachtes Chloroform röte sich nicht (anderenfalls es *freies Chlor* enthält, welches aus dem Jodkalium Jod ausscheidet, das sich mit roter Farbe im Chloroform auflöst). Konzentrierte Schwefelsäure darf sich beim Schütteln mit Chloroform nicht bräunen *(fremde gechlorte Produkte)*.

Jodoformium. Dem Chloroform entspricht das Jodoform (CHJ_3), ein eigenartig riechender, im Wasser unlöslicher Körper, welcher in gelben Blättchen krystallisiert. Es scheidet sich aus, wenn man Jod mit sehr verdünntem Weingeist und kohlensaurem Alkali erhitzt; zugleich entsteht Jodid und ameisensaures Alkali (durch Zersetzung des zunächst sich bildenden Jodals).

$$\text{I. } \underset{\text{Weingeist}}{C_2H_6O} + \underset{\text{Jod}}{8J} + \underset{\text{Kaliumbikarbonat}}{5KHCO_3} = \underset{\text{Jodal}}{C_2HJ_3} + \underset{\text{Jodkalium}}{5KJ} + \underset{\text{Wasser}}{5H_2O} + \underset{\text{Kohlensäure}}{5CO_2}$$

$$\text{II. } \underset{\text{Jodal}}{C_2HJ_3O} + \underset{\text{Kaliumkarbonat}}{KHCO_3} = \underset{\text{Jodoform}}{CHJ_3} + \underset{\text{ameisens. Kali}}{KCHO_2} + \underset{\text{Kohlensäure.}}{CO_2}$$

Wenn man ein Gemenge gleicher Volumteile Chlorgas und schweres Kohlenwasserstoffgas (Ölgas, C_2H_4) dem direkten Sonnenlichte aussetzt, so verbinden und verdichten sie sich zu einer ölartigen Flüssigkeit, dem Äthylenchlorid, Aethylenum chloratum ($C_2H_4Cl_2$). Man nannte dieselbe, da sie von holländischen Chemikern entdeckt wurde, holländische Flüssigkeit (Liquor hollandicus), auch Öl der holländischen Chemiker, Elaylchlorid. Ein in seiner Wirkung und sonstigen Eigenschaften dem Chloroform sehr ähnliches Liquidum, aber leichter (spez. Gew. 1,27) und mit höherem Siedepunkt (85°).

Versuche und praktische Übungen.

1. Chloroform aus Chloralhydrat. Man übergiesse etwa 10 *g* Chloralhydrat in einem Kölbchen mit gleichviel Kali- oder Natronlauge, verdünne mit Wasser und erwärme gelinde. Die sich trübende Flüssigkeit scheidet beim Stehenlassen eine Chloroformschicht unter sich ab, die man durch einen Trichter von der Salzlösung trennen kann.

2. Darstellung von Jodoform. Man übergiesse 1 Teil doppeltkohlensaures Kali in einem Probiercylinder mit 7,5 Teilen Wasser, füge 2,5 Teile Weingeist hinzu, erwärme gelinde und gebe 12 Teile Jod in kleinen Portionen hinzu, jedesmal die Entfärbung der sich bräunenden Flüssigkeit abwartend. Bleibt zuletzt die Farbe stehen, so füge man noch etwas kohlensaures Kali zu. Es scheidet sich bald gelbes Jodoform ab, welches nach dem Erkalten abfiltriert werde. Die Flüssigkeit liefert bei starkem Eindampfen Jodkaliumkrystalle.

Fragen und stöchiometrische Aufgaben.

1. Worauf beruht die schlafbringende Wirkung des Chloralhydrats? — Antw. Auf seiner allmählichen Zersetzung in Chloroform durch den Alkaligehalt des Blutes.

2. Wieviel Chloroform erhalten wir aus 1 *kg* Chloralhydrat? — Antw. $C_2HCl_3O, H_2O : CHCl_3 = 165,5 : 119,5; x = 722\ g$.

3. Wie unterscheidet man Chloroform vom Äthylenchlorid durch eine einfache Probe? — Antw. Man giebt einige Tropfen in Liq. Kalii carbon.: Chloroform sinkt darin unter, Äthylenchlorid schwimmt auf demselben.

Die Fettkörper.

39. Die Fette und das Glycerin.

§ 241. Wie charakterisieren sich die Fette? Unter Fetten versteht man Körper, welche 1. sich fettig anfühlen, auf Papier einen bleibenden Fettfleck machen, 2. auf dem Wasser schwimmen und sich nicht darin auflösen, aber sehr leicht von Äther aufgelöst werden, 3. neutrale Reaktion besitzen und 4. sich nicht unzerlegt verflüchtigen. Was man das „Sieden" des Fettes nennt, ist kein Übergang desselben in Dampf sondern eine, etwa bei 300° eintretende Zersetzung.

Man findet die Fette sowohl im Tierreich wie im Pflanzenreich weit verbreitet. Man schmilzt sie aus den tierischen Geweben, z. B. des Netzes und der Partie um die Nieren oder der Leber (wie den Leberthran), oder presst sie aus Früchten (z. B. Oliven) und Samen (z. B. Leinsamen, Mohnsamen, Rübsamen, Ricinussamen) u. s. f.

Nach ihren Eigenschaften teilt man die Fette in drei Gruppen:

a) Fette Öle, welche in gewöhnlicher Temperatur flüssig sind. Je nach ihrem Verhalten an der Luft unterscheidet man sie wieder als:

α. Nichttrocknende Öle, welche an der Luft nicht eintrocknen. Zu ihnen gehören das Olivenöl (Oleum Olivarum) aus den Oliven, das Mandelöl (Ol. Amygdalarum) aus den süssen wie bitteren Mandeln, das Rüböl aus dem Rübsamen, der Leberthran (Ol. Jecoris Aselli) aus der Leber des Kabeljau, Dorsch und Köhler, das Knochenöl aus dem Knochenmarke. Diese Öle zeigen ein besonderes Verhalten gegen salpetrige Säure, wodurch sie in festes Fett (Elaïdin) übergehen;

wenn man ein nichttrocknendes Öl mit rauchender Salpetersäure oder mit Salpetersäure und Kupferschnitzeln schüttelt, so gesteht es nach mehreren Stunden (Elaïdinprobe).

β) Trocknende Öle, welche an der Luft zu einer festen Haut eintrocknen. Hierhin gehören das Leinöl (Ol. Lini) aus dem Leinsamen, das Mohnöl (Ol. Papaveris) aus dem Mohnsamen, das Ricinusöl (Ol. Ricini) aus dem Ricinussamen. Wegen des Eintrocknens benutzt man sie zu Firnisüberzügen und erhöht diese Eigenschaft durch Erhitzen der Öle mit Bleizucker (gekochtes Leinöl!).

b) Schmalze und Butter, halbweiche, in gelinder Wärme schmelzende Fette. Hierhin gehören das Schweineschmalz (Adeps suillus) aus dem Netze und der Nierenumgebung des Schweines, die Butter (Butyrum) aus der Milch, das Lorbeeröl (Ol. Lauri) aus den Lorbeeren, das Muskatnussöl (Ol. Myristicae) aus den Muskatnüssen, das Kokosöl (Ol. Cocois) aus den Kokosnüssen.

c) Talge, feste Fette von mehr oder weniger krystallinischer Natur. Hierhin: der Talg (Sebum) aus der Nierenumgebung des Schafes, Rindes und Hirsches, der Walrat (Cetaceum) aus dem flüssigen Fette der Schädelhöhlen des Potwals, das Kakaoöl (Oleum Cacao) aus den Kakaobohnen, das Wachs (Cera), ein Sekret der Bienen, sowie das japanesische und chinesische Wachs, beides Pflanzenwachse.

§ 242. Wie sind die Fette zusammengesetzt? Die Zusammensetzung der Fette ähnelt derjenigen der zusammengesetzten Äther. Sie sind nämlich Verbindungen eines organischen Radikals mit einer Fettsäure. Das basische Radikal ist in den meisten Fetten das dreiwertige Glyceryl (C_3H_5), welches bisher noch nicht isoliert worden ist. Es bildet in Verbindung mit den Fettsäuren, vorzugsweise der flüssigen Ölsäure, der festen Palmitinsäure, Margarinsäure und Stearinsäure die verschiedenen Fette.

In den Ölen herrscht das ölsaure Glyceryl, Oleïn genannt, vor und bildet z. B. 75% des Mandelöls, 72% des Olivenöls. Im Ricinusöl finden wir drei besondere Fettsäuren: Ricinölsäure, Ricinsäure und Ricinstearinsäure. Im Krotonöl ist neben dem Oleïn noch die scharfe, flüchtige Krotonsäure enthalten. In den trocknenden Ölen nimmt man statt der Ölsäure Olinsäure an.

Die Schmalze bestehen vorzugsweise aus palmitinsaurem und margarinsaurem Glyceryl, sog. Palmitin und Margarin. Die Butter enthält daneben buttersaures Glyceryl (Butyrin), das Muskatnussöl besitzt noch myristicinsaures, das Lorbeeröl laurosterinsaures Glyceryl.

In den Talgen herrscht das stearinsaure Glyceryl, sog. Stearin*), vor, mehr oder weniger gemengt mit margarin- und palmitinsaurem Glyceryl. Der Walrat ist keine Glycerylverbindung, ebensowenig das Wachs. Der Walrat besteht aus palmitinsaurem Cetyl, das Wachs aus palmitinsaurem Melissyl (Myricyl), mit etwas Cerotinsäure gemengt.

§ 243. Wie zersetzen sich die Fette? Unter dem Einflusse starker Basen, sowie bei höherer Erhitzung werden die Fette zersetzt und scheiden ihre Säuren ab. Diese Zersetzung ist der einer Salzverbindung analog: einerseits entsteht eine Fettsäure, andererseits der Alkohol (Hydroxyd) des Glyceryls, das sog. Glycerin.

Bei der Zerlegung der Fette durch eine Base erfolgt die Abscheidung von Glycerin nebst der Bildung eines fettsauren Salzes.

Je nachdem die Base ein Alkali (alkalische Erde) oder ein Schwermetalloxyd (namentlich Bleioxyd) ist, nennen wir die Operation Verseifung oder Pflasterbildung, da man das fettsaure Alkali Seife, fettsaures Bleioxyd Pflaster nennt. Es leuchtet ein, dass bei solchen Zersetzungen Wasser zugegen sein muss, damit sich Glycerin d. i. Glycerylhydroxyd bilden kann. Aus ölsaurem Glyceryl und Natronhydrat entstehen also ölsaures Natron (Natronölseife) und Glycerin; nämlich:

$$\text{I.}\quad \underset{\text{ölsaures Glyceryl}}{C_3H_5 3\overline{Ol}} + \underset{\text{Natronhydrat}}{3NaHO} = \underset{\text{ölsaures Natron}}{3Na\overline{Ol}} + \underset{\text{Glycerin.}}{C_3H_8O_3}$$

Aus ölsaurem Glyceryl und Bleiglätte, unter Zugabe von Wasser, entstehen ölsaures Bleioxyd (Bleipflaster) und Glycerin:

$$\text{II.}\quad \underset{\text{ölsaures Glyceryl}}{2C_3H_5 3\overline{Ol}} + \underset{\text{Bleioxyd}}{3PbO} + \underset{\text{Wasser}}{3H_2O} = \underset{\text{ölsaures Bleioxyd}}{3Pb2\overline{Ol}} + \underset{\text{Glycerin.}}{2C_3H_8O_3}$$

Auch überhitzter Wasserdampf zerlegt die Fette und zwar in freie Fettsäure und Glycerin, nämlich:

$$\text{III.}\quad \underset{\text{ölsaures Glyceryl}}{C_3H_5 3\overline{Ol}} + \underset{\text{Wasser}}{3H_2O} = \underset{\text{Ölsäure}}{3H\overline{Ol}} + \underset{\text{Glycerin.}}{C_3H_8O_3}$$

Das Ranzigwerden der Fette ist eine ähnliche Zersetzung, wobei die Fettsäure frei wird und dem ranzigen Fette saure Reaktion erteilt.

Wenn aber die Glycerylverbindungen ohne Gegenwart von Wasser durch Bleioxyd zersetzt werden oder im sogenannten Sieden der freiwilligen Zersetzung unterliegen, so kann sich kein Glycerin bilden, sondern das Glyceryloxyd, von der Fettsäure getrennt, entweicht (unter Verlust von 1 Wasserstoff- und $^1/_2$ Sauer-

*) Man verwechsle dieses Stearin nicht mit dem Stearin des Handels, welches Stearinsäure ist.

stoffatom) als Acrol (C_3H_4O) in Form höchst scharf riechender und thränenreizender Dämpfe.

§ 244. Seifen und Pflaster. Die Seifen sind fettsaure Alkalien. Sie entstehen durch Einwirkung heisser, ätzender Alkalilaugen auf die Fette.

Sapo kalinus. Bei Anwendung von Kalilauge gewinnt man die Kaliseifen, welche sich durch grössere Weichheit auszeichnen und die Schmierseife, die schwarze oder grüne Seife (Sapo viridis), darstellen. Man gewinnt sie durch Kochen von geringwertigen Ölen (technisch aus Palmöl und Fischthran) mit Kalilauge. Eine Scheidung der gebildeten Seife vom Glycerin findet hierbei nicht statt.

Die Natronseifen sind härter und lassen eine Trennung von Glycerin zu, indem man die aus Natronlauge und Fett gewonnene Seifenlösung mit Kochsalz „aussalzt"; da die Seife in einer gesättigten Kochsalzlösung nicht löslich ist, so scheidet sie sich alsdann aus und bildet nach dem Erkalten eine starre Decke über der glycerinhaltigen Unterlauge. In früherer Zeit, als Soda und Natron noch sehr teuer waren, stellte man die Seife ausschliesslich mit Kalilauge her; beim Aussalzen ging die Kaliseife in Natronseife über, eine entsprechende Menge Chlornatrium in Chlorkalium (Seifensiederfluss) verwandelnd.

$$\overline{KOl} + NaCl = \overline{NaOl} + KCl.$$

Aus den geringwertigen Olivenölsorten stellt man in Südfrankreich und Italien die spanische oder venetianische Seife, Sapo oleaceus (hispanicus, venetus), eine Ölnatronseife, her. Aus dem Talge kocht man die Hausseife, Sapo domesticus, eine Stearinnatronseife.

Sapo medicatus. Die medizinische Seife ist eine im pharmazeutischen Laboratorium durch Digestion von Olivenöl und Schweineschmalz mit Ätznatronlauge dargestellte und mit Kochsalz ausgesalzene Ölnatronseife, dem Wesen nach übereinstimmend mit der spanischen Seife, aber ohne Rückhalt an Ätznatron und Kochsalz, welche sich durch einen scharfen resp. salzigen Geschmack verraten würden. Schwefelwasserstoffwasser darf die wässerige Seifenlösung nicht verändern (dunkle Trübung: Schwermetalle!), Quecksilberchlorid keinen roten Niederschlag (kohlensaures und ätzendes Alkali) hervorrufen.

Spiritus saponatus. Der Seifenspiritus ist eine Auflösung von Ölnatronseife in verdünntem Weingeist. — Eine heiss bereitete weingeistige Lösung der medizinischen Seife gelatiniert beim Erkalten (Opodeldoc).

Man verwendet die Seifen zur Reinigung, da sie sich im Wasser zerlegen und unter Abscheidung von saurem fettsauren

Alkali, welches das Seifenwasser trübe macht, freies Alkali an das Wasser abgeben. Mit wenig warmem Wasser liefern sie dagegen einen Kleister, den sog. Seifenleim. Die Kalk- und Magnesiaseifen lösen sich nicht in Wasser auf. Daher wirkt kalkhaltiges Brunnenwasser zersetzend auf die Seifen ein und giebt mit Seifenlösungen (Seifenspiritus) Niederschläge.

Linimentum ammoniatum. Ätzammoniak liefert mit den Fetten keine Seife, sondern nur eine emulsionsartige Mischung, flüchtiges Liniment.

Emplastrum Lithargyri (Plumbi), das Bleipflaster, wird aus Öl und Schweineschmalz durch mehrstündiges Kochen mit Bleiglätte und Wasser dargestellt. Das Glycerin entfernt sich beim Auswaschen des gewonnenen Pflasters mit Wasser (beim Malaxieren). Wird das Fett mit Bleiweiss gekocht, so geht bei etwa 125° die Pflasterbildung ebenfalls vor sich, wobei das Bleiweiss sich in Bleioxyd und neutrales kohlensaures Bleioxyd spaltet; ersteres vollzieht die Pflasterbildung, letzteres mischt sich dem gebildeten Pflaster bei: Bleiweisspflaster, **Emplastrum Cerussae**. Wenn beim Pflasterkochen kein Wasser zugesetzt wird, wie beim Kochen des Öls mit Mennige zu Mutterpflaster, **Emplastrum fuscum**, so bildet das Glyceryloxyd kein Glycerin, sondern Acroldämpfe (vgl. S. 272); zugleich schwärzt sich die Pflastermasse durch die höhere Temperatur.

§ 245. Die Fettsäuren. Zu den nichtflüchtigen Fettsäuren gehören:

Die Palmitinsäure ($C_{16}H_{32}O_2$), eine weisse, krystallinische Fettmasse, die bei 62° schmilzt.

Die Margarinsäure ($C_{17}H_{34}O_2$), der vorigen sehr ähnlich, in perlmutterglänzenden Schuppen krystallisierend.

Die Stearinsäure ($C_{18}H_{36}O_2$), das Stearin des Handels, eine weisse, starre Masse, die bei 71° schmilzt. Man verwendet sie zu Stearinkerzen. Bei der Stearinfabrikation zersetzt man den Talg mit Ätzkalk, wobei sich unlösliche Talgkalkseife abscheidet, welche man mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt; über dem Gips schwimmt alsdann die Stearinsäure, sie wird abgezogen und in die Formen gegossen.

Die Ölsäure ($C_{18}H_{34}O_2$), eine flüssig-ölige, ursprünglich farblose Masse, die sehr schnell an der Luft Sauerstoff anzieht und sich mit der Zeit immer dunkler färbt.

Die Lösungen der Fettsäuren in Weingeist reagieren sauer.

§ 246. Glycerin. **Glycerinum**. Das Glycerin ($C_3H_8O_3$), vom Entdecker Scheele wegen seines süssen Geschmackes Ölsüss genannt, bildet im reinen, konzentrierten Zustande eine farb- und geruchlose, völlig indifferente und neutrale, syrupdicke Flüssigkeit.

Es ist als der Alkohol (das Oxydhydrat) des dreiwertigen Glyceryls ($C_3H_8O_3 = C_3H_5 3HO$) zu betrachten, welcher sich zu diesem verhält wie der Alkohol zum Äthyl*).

Man gewinnt das Glycerin bei der Zersetzung der Fette als Nebenprodukt in der Seifensiederei, als Bestandteil der kochsalzhaltigen Unterlauge, beim Pflasterkochen im Wasser, womit das Bleipflaster malaxiert wurde, in der Stearinfabrikation u. s. f. Das rohe Glycerin ist stets verunreinigt mit Kochsalz, Kalk, Bleioxyd, je nachdem es bei einer der genannten Operationen erhalten wurde; ausserdem ist es mehr oder weniger mit übelriechenden und braun färbenden Materien beladen (herrührend von den geringwertigen Fettstoffen). Man befreit es von den letzteren durch Filtration durch Tierkohle, von den unorganischen Verunreinigungen durch Auskrystallisieren der Salze, Ausfällen durch Schwefelwasserstoff u. dgl.

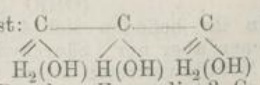
Zum medizinischen Gebrauch darf nur destilliertes Glycerin verwendet werden. An der Luft lässt sich zwar das Glycerin nicht unzersetzt verflüchtigen, da es sich beim Erhitzen in Acrol (C_3H_4O) und Wasser zerlegt; aber in einer Wasserdampfatmosphäre siedet es bei 200°. Man destilliert es also mittelst überhitzten Wasserdampfes, der in das in einer Retorte befindliche Glycerin geleitet wird, und dampft es zum spez. Gew. 1,225—1,235 ein. Noch reiner gewinnt man das Glycerin durch Krystallisation; konz. Glycerin krystallisiert nämlich bei 0°.

Prüfung des Glycerins: Die wässerige Lösung sei neutral, erleide keine Trübung durch Schwefelwasserstoffwasser (dunkle Trübung: *Bleioxyd*) und Schwefelammonium (dunkle Trübung: *Eisen*), noch durch oxalsaures Ammoniak (weisse Trübung: *Kalk*), Silbernitrat (weisse Trübung: *Chloride*), Baryumnitrat (weisse Trübung: *Sulfate*) sowie Chlorcalcium (weisse Trübung: *Oxalsäure*); sie werde beim Erwärmen mit Ätznatronlauge nicht bräunlich (*Traubenzucker*). Das Glycerin darf, mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, nicht nach *Buttersäure* riechen, aus einer mit Salmiakgeist versetzten Silberlösung kein Silber ausscheiden (schwärzliche Färbung: *Acrol*). Auf Platinblech verbrannt, darf es keinen kohligen Rückstand hinterlassen (*Rohrzucker, Gummi*).

Das Glycerin trocknet wegen seiner hygroskopischen Eigenschaften nicht ein, findet daher als Mittel gegen Hautkrankheiten, als Glycerinsalbe und Glycerinseife, sodann zur Konservierung mikroskopischer und anatomischer Präparate (an Stelle des Weingeistes), von Früchten u. dgl., zur Füllung von Gasuhren und vielen anderen Zwecken technische Verwendung.

---

*) Die Strukturformel des Glycerins ist:



In ihm befinden sich 3 Hydroxyle (OH) neben H an die 3 C-Atome gebunden.

Wird das Glycerin vorsichtig und unter starker Abkühlung mit konzentrierter Salpetersäure gemischt, so verwandelt es sich in das höchst explosive Nitroglycerin (Sprengöl), worin 3H-Atome durch $3NO_2$ substituiert sind. Man verwendet dasselbe, mit Infusorienerde vermengt, unter der Bezeichnung „Dynamit" zum Sprengen; als solches leistet es viermal mehr als Schiesspulver.

Versuche und praktische Übungen.

1. Stearinsäure. Man löse 10 *g* feste, trockene Hausseife in 50 *g* heissem Wasser, giesse diese Lösung in 500 *g* kaltes Wasser und füge 5 *g* oder so viel Salzsäure hinzu, dass die Flüssigkeit blaues Lackmuspapier schwach röte. Die trübe Mischung werde durch Leinwand koliert und die darauf zurückbleibende Stearinsäure fest ausgedrückt, worauf man sie in 30 *g* Weingeist bei gelinder Wärme auflöst. Bei langsamem Erkalten krystallisiert die Fettsäure in weissen, glänzenden Schüppchen. Die weingeistige Lösung reagiert sauer.

2. Sapo medicatus. In einer Porzellanschale erhitze man 120 *g* Natronlauge im Wasserbade, gebe dann 50 *g* Schweineschmalz und 50 *g* Olivenöl hinzu und nach halbstündiger Erhitzung 12 *g* Weingeist, wodurch die Masse gleichmässig wird. Darauf verdünne man sie mit 200 *g* heissem Wasser und fahre mit dem Erhitzen 4—6 Stunden fort, von Zeit zu Zeit umrührend und durch Wasserzusatz das verdamptende Wasser ergänzend. Nachdem die Masse durchscheinend und gleichförmig geworden und eine Probe in der mehrfachen Menge heissem Wasser sich löst, ohne Öl abzuscheiden, giebt man eine filtrierte Lösung von 25 *g* Kochsalz und 3 *g* Soda in 80 *g* Wasser unter Umrühren zu und stellt beiseite. Nach einem Tage hat sich die Seife als feste Decke abgeschieden; man hebt sie ab, spült sie mit etwas Wasser ab, presst sie zwischen Leinewand scharf aus und trocknet sie.

Pflanzensäuren von allgemeiner Bedeutung.

50. Die Fruchtsäuren.

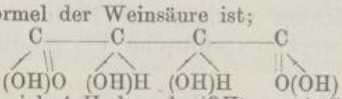
(Weinsäure, Äpfelsäure, Citronensäure, Oxalsäure.)

§ 247. Acidum tartaricum. Die Weinsäure ($C_4H_6O_6$)*) ist eine zweibasische Säure, sowohl frei, wie in Verbindung mit Kali als Weinstein (doppeltweinsaures Kali) im Weintraubensafte und den Tamarinden enthalten und dadurch ein wesentlicher Bestandteil des Weines. Beim Lagern desselben scheidet sich der grösste Teil des Weinsteins in harten Krystallen an die Fasswandung ab, während die freie Weinsäure gelöst bleibt.

Man gewinnt die Weinsäure aus dem Weinstein, indem

---

*) Die Strukturformel der Weinsäure ist;



In ihr befinden sich 4 Hydroxyle (OH) an 4 C-Atomen gebunden, von denen aber nur 2 Säurehydroxyle sind, d. i. ihr H (in der Salzbildung) durch Metalle vertreten lassen und zwar sind dies die beiden, welche neben O an C gebunden sind. Die säurebildende Atomgruppe (CO.OH) wird Karboxyl genannt.

man diesen zunächst in weinsauren Kalk überführt, welcher alsdann durch Schwefelsäure zerlegt wird. Den Weinstein digeriert man zuerst mit kohlensaurem Kalk bis zur Sättigung, wobei neutrales weinsaures Kali in Lösung geht, weinsaurer Kalk sich abscheidet und Kohlensäure entweicht:

I. $2KHC_4H_4O_6 + CaCO_3 = K_2C_4H_4O_6 + CaC_4H_4O_6 + H_2O + CO_2$

Weinstein, kohlensaurer Kalk, weinsaures Kali, weinsaurer Kalk, Wasser, Kohlensäure.

Zur Lösung wird dann hinreichend Chlorcalcium gesetzt, wodurch abermals weinsaurer Kalk gefällt wird und Chlorkalium in Lösung bleibt:

II. $K_2C_4H_4O_6 + CaCl_2 = 2KCl + CaC_4H_4O_6$

weinsaures Kali, Chlorcalcium, Chlorkalium, weinsaurer Kalk.

Beide Niederschläge von weinsaurem Kalk zerlegt man schliesslich mit verdünnter Schwefelsäure, trennt die Weinsäurelösung vom ausgeschiedenen Gips und dampft sie zur Krystallisation ein:

III. $CaC_4H_4O_6 + H_2SO_4 = CaSO_4 + C_4H_6O_6$

weinsaurer Kalk, Schwefelsäure, schwefelsaurer Kalk, Weinsäure.

Die Weinsäure krystallisiert in farblosen, schiefen rhombischen Säulen, welche sich sehr leicht in Wasser, auch in Weingeist auflösen, stark sauer schmecken und beim Erhitzen mit dem Geruche nach verbranntem Zucker verkohlen. Charakteristisch für sie ist die Schwerlöslichkeit ihres sauren Kalisalzes (des Weinsteins), sowie des weinsauren Kalkes. Letzterer löst sich (zum Unterschiede vom oxalsauren Kalke) in kalter Natronlauge auf. Man benutzt daher (überschüssiges) Kalkwasser zur Erkennung der freien Weinsäure, mit deren Lösung es einen weissen Niederschlag (weinsauren Kalk) giebt; essigsaures Kali erzeugt mit ihr eine krystallinische Ausscheidung von Weinstein, welche bei verdünnten Flüssigkeiten erst nach starkem Schütteln und längerem Stehen erfolgt. Bei neutralen weinsauren Salzen ist die Flüssigkeit mit Essigsäure anzusäuern.

Prüfung der Weinsäure: Die wässerige Lösung darf nicht getrübt werden durch schwefelsauren Kalk (weisse Trübung: *Oxalsäure*), noch durch salpetersauren Baryt (weisse Trübung: *Schwefelsäure*), noch durch oxalsaures Ammoniak (weisse Trübung: *Kalk*). Die gepulverte Säure darf sich beim Übergiessen mit Schwefelwasserstoffwasser nicht dunkel färben (*Blei*).

§ 248. Die weinsauren Salze. Die weinsauren Salze werden Tartrate genannt. Zu den pharmazeutisch wichtigen gehören:

1. **Tartarus depuratus.** Der Weinstein ist Kaliumbitartrat oder doppeltweinsaures Kali ($KHC_4H_4O_6$). Man gewinnt es durch Reinigung des rohen Weinsteins (Tartarus crudus), der sich in harten, gelblichen oder (aus Rotwein) rötlichen Krystallkrusten in den Weinfässern ausscheidet. Ausser mit Farbstoff ist der rohe Weinstein mit oft grösseren Quantitäten

weinsauren Kalkes verunreinigt, von welchen er durch Auswaschen mit verdünnter Salzsäure befreit werden kann.

Der gereinigte Weinstein stellt gewöhnlich ein weisses, feines Krystallmehl dar, besitzt einen säuerlichen Geschmack, rötet blaues Lackmuspapier und löst sich sehr schwierig in kaltem, leichter in heissem Wasser auf; dagegen nehmen ihn alkalische Flüssigkeiten — Ätzkalilauge, Salmiakgeist — leicht auf, ebenso kohlensaure Alkalien (unter Verlust der Kohlensäure), weinsaure Doppelsalze bildend.

Prüfung des Weinsteins: Das damit geschüttelte Wasser darf sich nach dem Ansäuern kaum trüben durch Silbernitrat und Baryumnitrat (weisse Trübung: *Chloride, Sulfate*); die ammoniakalische Lösung darf sich durch Schwefelammonium nicht verändern (dunkle Färbung resp. Trübung: *Eisen*), die essigsaure Lösung durch oxalsaures Ammoniak nicht trüben (weisse Trübung: *Kalk*). Mit Natronlauge erwärmt, darf der Weinstein kein *Ammoniak* abgeben.

Kocht man eine Weinsteinlösung ein, so scheidet dieselbe das Salz in harten, weissen Krystallen an ihrer Oberfläche ab: Crystalli Tartari, Cremor Tartari, Weinsteinrahm.

Beim Erhitzen verkohlt der Weinstein mit dem Geruche nach verbranntem Zucker und hinterlässt einen stark alkalischen, kohligen Rückstand, ein Gemenge von kohlensaurem Kali mit Kohle, welches mit Säuren aufbraust.

2. **Kalium tartaricum.** Sättigt man den Weinstein mit kohlensaurem Kali, so entsteht das neutrale weinsaure Kali oder Kaliumtartrat ($K_2C_4H_4O_6$), welches nach dem Abdampfen in wasserhellen Säulen Säulen krystallisiert, die sich in Wasser leicht auflösen, aber nicht in Weingeist. Die Kohlensäure entweicht gasförmig.

$$\underset{\text{Kaliumbitartrat}}{KHC_4H_4O_6} + \underset{\text{Kaliumbikarbonat}}{KHCO_3} = \underset{\text{Kaliumtartrat}}{K_2C_4H_4O_6} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2}$$

Die wässerige, nicht zu verdünnte Lösung dieses Salzes scheidet auf Säurezusatz Weinstein ab. In der Glühhitze verhält sich das Salz wie der Weinstein.

3. **Tartarus natronatus.** Durch Sättigung des Weinsteins mit Soda bildet sich unter Kohlensäureentbindung ein Doppelsalz, das weinsaure Kali-Natron, Natrio-Kalium tartaricum, gewöhnlich Seignettesalz (Sal polychrestum Seignetti) genannt, mit der Formel: ($KNaC_4H_4O_6 + 4$ Aq.); ein leichtlösliches Salz in grossen, durchsichtigen, wasserhellen, rhombischen Säulen.

$$\underset{\text{doppeltweins. Kali}}{2KHC_4H_4O_6} + \underset{\text{kohlens. Natron}}{Na_2CO_3} = \underset{\text{weins. Kali-Natron}}{2KNaC_4H_4O_6} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2}$$

Beim Erhitzen verhält sich das Salz wie der Weinstein, der kohlige Rückstand enthält jedoch neben dem kohlensauren Kali auch noch kohlensaures Natron, färbt also die Flamme gelb.

Die konz. Salzlösung scheidet auf Säurezusatz Weinstein ab.

Man prüft die beiden letzteren Salze auf ihre Reinheit ähnlich wie den Weinstein.

4. **Tartarus boraxatus.** Der Weinstein vermag sich auch mit dem Borax zu vereinigen. Löst man 1 Teil Borax und 2 Teile Weinstein in heissem Wasser, so entsteht der Boraxweinstein, ein leichtlösliches Salz, welches einen sauren Geschmack und sehr hygroskopische Eigenschaften zeigt. Man kann es betrachten als ein Gemenge von weinsaurem Kali-Natron und weinsaurer Kali-Borsäure, worin also die Borsäure die Rolle einer Base übernimmt. Es zeigt die Reaktionen des Weinsteins, wie die des Borax.

Vom Brechweinstein wurde bereits beim Antimon gehandelt.

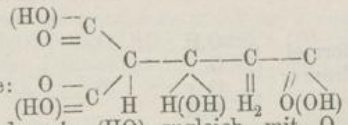
§ 249. Die Äpfelsäure ($H_2C_4H_4O_5$) findet sich in den Äpfeln, Vogelbeeren, Berberitzen, Hollunderbeeren, sowie in den meisten unreifen Früchten. Sie unterscheidet sich von der Weinsäure durch den Mindergehalt eines Sauerstoffatoms, und bildet eine stark saure, farblose, sirupdicke Flüssigkeit, die nur schwierig in krümlichen, zerfliesslichen Massen krystallisiert. Ihr Kali-, wie ihr Kalksalz lösen sich in Wasser leicht auf.

Extractum Ferri pomatum. Das äpfelsaure Eisenextrakt enthält äpfelsaures Eisenoxyduloxyd. Man gewinnt dasselbe durch Digestion von Äpfelsaft mit Eisenpulver, wobei letzteres unter Wasserstoffentwicklung sich zu äpfelsaurem Eisenoxydul auflöst und durch den Sauerstoff der Luft in Oxyduloxydsalz übergeht.

Erhitzt man die Äpfelsäure vorsichtig auf 150°, so geht sie unter Wasserverlust in die Fumarsäure über, welche sich im Erdrauch natürlich findet; in höherer Temperatur verkohlt sie.

§ 250. Acidum citricum. Die Citronensäure, ($C_6H_8O_7$), ist eine dreibasische Säure*), welche sich vorzugsweise im Safte der Citronen (bis zu 8%) findet. In Italien gewinnt man sie aus denselben durch Sättigen mit Kalk und Zersetzung des citronensauren Kalkes durch verdünnte Schwefelsäure, ähnlich der Weinsäure. Sie krystallisiert, mit 1 Mol. H_2O, in farb- und geruchlosen, sehr sauren, durchsichtigen, rhombischen Säulen, welche sich leicht in Wasser und Weingeist auflösen. Bei vorsichtigem Erhitzen

*) Strukturformel der Citronensäure:



In ihr sind 3 Hydroxyle (HO) zugleich mit O an 3 C-Atome gebunden.

bis zu 175° geht sie in die Akonitsäure über, welche sich auch natürlich findet im Sturmhut und Schachtelhalm; in höherer Temperatur verkohlt sie. Überschüssiges Kalkwasser trübt die Lösung der Citronensäure in gewöhnlicher Temperatur nicht; erhitzt man aber, so scheidet sich weisser citronensaurer Kalk aus, um sich beim Erkalten wieder aufzulösen.

Die Prüfung der Citronensäure geschieht wie bei der Weinsäure; essigsaures Kali weist in ihrer Lösung durch weissen Niederschlag *Weinsäure* nach.

Von den citronensauren Salzen (Citraten) sind zu bemerken:

a) Die citronensaure Magnesia, durch Sättigung von Citronensäure mit kohlensaurer Magnesia in Lösung gewonnen, scheidet sich in kurzer Zeit als schwerlösliches Salz aus.

Magnesium citricum effervescens ist eine Brausepulvermischung aus citronensaurer Magnesia mit Natriumbikarbonat, Citronensäure und Zucker.

b) Löst man frischgefälltes Eisenoxydhydrat in Citronensäure auf und lässt diese Lösung auf Porzellantellern eintrocknen, so gewinnt man das citronensaure Eisenoxyd, Ferrum citricum oxydatum, in roten Lamellen, welche sich in Wasser leicht lösen. Ammoniak scheidet aus dieser Salzlösung kein Eisenoxydhydrat ab, wegen Bildung einer leichtlöslichen Doppelverbindung: Ferrum citricum ammoniatum.

§ 251. Die Oxalsäure, Acidum oxalicum ($C_2H_2O_4$), eine zweibasische Säure,*) findet sich als schwerlösliches, doppeltoxalsaures Kali (Kleesalz, Oxalium) im Sauerklee (Oxalis Acetosella) und Sauerampfer — daher auch Kleesäure genannt —, als oxalsaurer Kalk im Rhabarber. Künstlich gewinnt man sie durch Erhitzen von Stärkemehl oder Zucker mit Salpetersäure, wobei Stickoxydgas entweicht**), sowie durch Schmelzen von Sägespänen mit ätzendem Alkali.

Die Oxalsäure krystallisiert in farb- und geruchlosen, sehr sauren, schiefen rhombischen Säulen, mit 2 Mol. Krystallwasser, welche bei 100° entweichen. Sie löst sich leicht in Wasser, zerfällt in höherer Temperatur, sowie beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure in Wasser, Kohlensäure und Kohlenoxydgas. Beim Erhitzen in Glycerin zerfällt sie in Ameisensäure und Kohlensäure. Ihre Salze verwandeln sich beim Er-

*) Strukturformel der Oxalsäure: $\begin{array}{l} C{=}O.H \\ |\quad O \\ C{=}O \\ \quad O.H \end{array}$

**) $\underset{\text{Rohrzucker}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + \underset{\text{Salpetersäure}}{12HNO_3} = \underset{\text{Oxalsäure}}{6C_2H_2O_4} + \underset{\text{Wasser}}{11H_2O} + \underset{\text{Stickoxyd.}}{12NO}$

hitzen in kohlensaure Salze, ohne zu verkohlen. (Unterschied zwischen Weinstein und Kleesalz.)

$$\text{I.}\quad \underset{\text{Oxalsäure}}{C_2H_2O_4} = \underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2} + \underset{\text{Kohlenoxyd}}{CO} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O}$$

$$\text{II.}\quad \underset{\text{Oxalsäure}}{C_2H_2O_4} = \underset{\text{Ameisensäure}}{CH_2O_2} + \underset{\text{Kohlensäure.}}{CO_2}$$

Das oxalsaure Ammoniak oder Ammoniumoxalat, Ammonium oxalicum, $(NH_4)_2C_2O_4$, krystallisiert aus dem mit Oxalsäure gesättigten Salmiakgeist in weissen Nadeln aus und wird als Reagens auf Kalk benutzt, da der oxalsaure Kalk in Wasser ganz unlöslich ist; Säuren lösen ihn aber auf. Selbst Gipslösung fällt die Oxalsäure und ihre Salze weiss — Unterschied von der Weinsäure. Umgekehrt wendet man eine Chlorkalium- oder Gipslösung als Reagens auf die Oxalsäure und ihre Salze an.

Innerlich wirkt die Oxalsäure, wie das Kleesalz, ätzend-giftig. Weil das Kleesalz das Eisenoxyd leicht auflöst, verwendet man es zur Tilgung von Tinten- und Rostflecken.

Versuche und praktische Übungen.

1. Kohlensaures Kali aus Weinstein. Ein inniges Gemisch aus 2 Teilen Weinsteinpulver und 1 Teil Salpeter formiere man in einem eisernen Tiegel zum Kegel, den man durch Auflegen einer glühenden Kohle an der Spitze entzünde. Allmählich verpufft die Masse zu einem schwarzen Rückstand. Man übergiesse denselben mit Wasser, filtriere nach einiger Zeit die Lösung des entstandenen kohlensauren Kalis ab und dampfe sie in einer blanken, eisernen Schale über dem Feuer zur Trockne.

2. Zersetzung der Oxalsäure. Man übergiesse 1 *g* krystallisierte Oxalsäure in einem kleinen Kölbchen mit 6 *g* engl. Schwefelsäure und verschliesse die Öffnung mit einem Kork, durch welche eine spitz auslaufende Glasröhre luftdicht geführt ist. (Fig. 73.) Erhitzt man das Gefäss vorsichtig über der Lampe, so zerlegt sich die schmelzende Oxalsäure unter starker Gasentbindung. Das ausströmende Kohlenoxydgas, mit einem Fidibus entzündet, verbrennt mit blauer Flamme.

Leitet man das entweichende Gas in Kalkwasser, so trübt sich dasselbe stark durch die darin enthaltene Kohlensäure.

Fig. 73.

3. Ammonium oxalicum. Man löse Oxalsäure in der zweifachen Menge heissem Wasser auf, setze bis zur schwach alkalischen Reaktion Salmiakgeist hinzu und stelle zum Krystallisieren bei Seite. Beim Erkalten schiesst das Salz in feinen weissen Säulen an.

Fragen und stöchiometrische Aufgaben.

1. Wieviel Weinsäure gewinnt man aus 1 *kg* weinsaurem Kalk? — Antw. $(CaC_4H_4O_6 + 4H_2O) : (H_2C_4H_4O_6) = 260 : 150;\ x = 577\ g.$

2. Wieviel englischer Schwefelsäure bedarf man dazu? — Antw. $(CaC_4H_4O_6 + 4H_2O) : H_2SO_4 = 260 : 98;\ x = 377\ g.$

41. Die Gerbsäuren.

§ 252. Allgemeiner Charakter der Gerbstoffe. Im Pflanzenreich ist eine gewisse Klasse von Körpern stark verbreitet, die man Gerbstoffe oder, da sie schwache Säuren darstellen, Gerbsäuren nennt. Sie zeichnen sich durch folgende gemeinsamen Eigenschaften aus:

a) Sie besitzen einen zusammenziehenden Geschmack.

b) Sie machen Eiweiss- und Leimlösungen gerinnen.

c) Sie verwandeln tierische Haut in Leder — gerben.

d) Sie färben und fällen Eisensalze schwarz oder dunkelgrün.

Die Gerbstoffe reagieren in Lösungen sauer, sind amorph, nicht krystallisierbar, in Wasser und in Weingeist leichtlöslich, und oft sehr schwer zu isolieren. Ihre Bleisalze sind in Wasser unlöslich, weshalb essigsaures Bleioxyd in Gerbsäure enthaltenden Pflanzenaufgüssen Niederschläge von gerbsaurem Bleioxyd hervorruft. Plumbum tannicum pultiforme ist ein solcher durch Bleiessig in einer Abkochung von Eichenrinde (Lohe) erzeugter Niederschlag. — Nach ihrem Verhalten zu Eisensalzen unterscheidet man:

1. Eisenschwärzende Gerbsäuren: Gallusgerbsäure in den Galläpfeln; Eichengerbsäure in der Eichenrinde; die Gerbstoffe der Granatwurzelrinde, Nelkenwurzel, Bärentraubenblätter, des chinesischen Thees und der Rosen.

2. Eisengrünende Gerbsäuren: Chinagerbsäure in der Chinarinde; Kinogerbsäure in Kino, Catechugerbsäure im Catechu; Kaffeegerbsäure in den Kaffeebohnen; die Gerbstoffe der Tormentillwurzel, Ratanha und Rhabarber.

§ 253. Tannin. **Acidum tannicum.** Die Galläpfel, sowohl die türkischen und europäischen (Auswüchse auf Eichen infolge des Stiches einer Gallwespe), wie auch die chinesischen (Auswüchse auf einer Sumachart durch den Stich einer Blattlaus), enthalten die Gallusgerbsäure, gewöhnlich Tannin genannt. Man extrahiert sie am besten durch Äther, da Wasser und Weingeist auch andere Bestandteile der Galläpfel auflösen. Der ätherische Auszug hinterlässt das Tannin beim Eindampfen als eine weissliche, pulverige Masse, welche sich leicht in Wasser, Weingeist und weingeisthaltigem Äther, schwierig in reinem Äther auflöst. Schüttelt man daher Tannin mit Äther, welcher mit etwas Wasser versetzt ist, so entsteht eine wässerige, dickliche Lösung, über der der Äther mit wenigem Tannin lagert.

Prüfung: Das Tannin löse sich klar in Wasser (beim Erwärmen) und werde weder auf Zusatz von Weingeist, noch von Äther *(Gallussäure)* getrübt.

Beim Kochen mit Salzsäure, sowie auch durch Gährung eines wässerigen Auszugs der Galläpfel liefert das Tannin, unter Aufnahme von Wasserelementen, Gallussäure (Acidum gallicum), da es als Digallussäure d. i. als Gallussäure mit Gallussäureanhydrid zu betrachten ist.

$$\underset{\text{Gallusgerbsäure}}{C_{14}H_{10}O_9} = \underset{\text{Gallussäure}}{C_7H_6O_5} + \underset{\text{Gallussäureanhydrid.}}{C_7H_4O_4}$$

Die Gallussäure krystallisiert in langen, weissen, glänzenden Nadeln, die sich sehr schwer in Wasser lösen, Eisensalze schwarz fällen, aber den Leim nicht gerinnen machen.

Acidum pyrogallicum. Beim Erhitzen zersetzt sich das Tannin und liefert als Sublimat die Pyrogallussäure ($C_6H_6O_3$) in Form weisser, in Wasser leichtlöslicher Blättchen, deren Lösung, zumal nach Zusatz von Alkali, sich durch lebhafte Sauerstoffanziehung aus der Luft schnell braun färbt. Sie wirkt auf Silbersalze schon in der Kälte reduzierend; innerlich ist sie ein Gift.

§ 254. Technische Verwendung der Gerbstoffe. Man benutzt die eisenschwärzende Eigenschaft der Gallusgerbsäure zur Bereitung der schwarzen Gallustinte. Ein wässeriger Gallusäpfelauszug wird mit Eisenvitriol und arabischem Gummi versetzt; die anfänglich blasse Flüssigkeit schwärzt sich allmählich durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft, gallusgerbsaures Eisenoxyd abscheidend, welches durch das Gummi in der Schwebe gehalten wird. Die sogen. Alizarintinte ist eine Gallustinte, welche durch etwas Oxalsäure entfärbt und dann mittelst Indigolösung (resp. Indigkarmin d. i. indigschwefelsaures Alkali) grünblau gemacht wird. Beim Trocknen tritt die schwarze Farbe wieder ein, da sich die Oxalsäure allmählich zu Kohlensäure oxydiert.

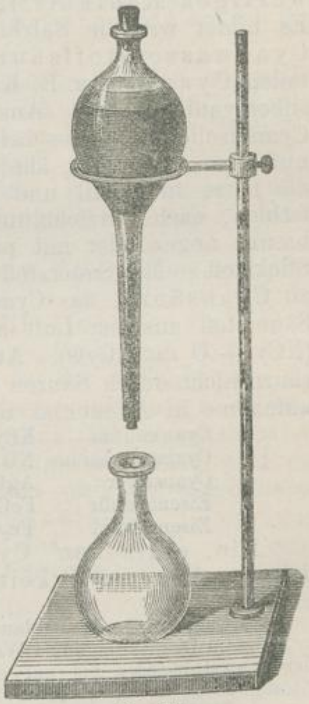


Fig. 74.

In grossem Massstabe verwendet man die Gerbstoffe, insbesondere die Eichengerbsäure, zur Bereitung des Leders in der Rotgerberei. Man schichtet die tierischen Häute von Rind und Pferd in besondere Gruben mit Lohe (gemahlener Eichenrinde) und lässt sie längere Zeit darin liegen.

Die Weissgerberei (Bereitung von Schafleder u. a.) benutzt statt der Lohe Alaun, womit die Felle eingerieben werden.

Praktische Übungen.

1. Acidum tannicum. In einem sog. Scheidetrichter (Fig. 74), dessen untere Öffnung mit einem Kork verschlossen worden, übergiesse man gepulverte Galläpfel mit Äther, welchem man etwas Wasser und Weingeist beigegeben, sodass sie völlig damit überdeckt sind, und verschliesse dann die obere Öffnung. Nach 24 Stunden lasse man, unter Wegnahme beider Stöpsel, die gesättigte Lösung abfliessen und gebe, nachdem man unten wieder verschlossen hat, eine neue Portion obiger Äthermischung zu den Galläpfeln, die man abermals nach einem Tage ablasse. Die Gerbsäure-Lösungen werden in gelinder Wärme vorsichtig (damit der Ätherdampf nicht Feuer fange!) zur Trockne gebracht.

Stickstoffhaltige Radikale.

42. Die Cyanverbindungen.

§ 255. Wie sind die Cyanverbindungen zusammengesetzt? Das Cyan*) ist ein aus Kohle und Stickstoff (CN) bestehendes einwertiges Radikal**), welches das Zeichen Cy erhalten hat. Es bildet wie die Salzbildner mit Wasserstoff eine Säure, die Cyanwasserstoffsäure (Blausäure) HCy; mit den Metallen Cyanide, z. B. Kaliumcyanid (Cyankalium) KCy, Quecksilbercyanid $HgCy_2$. Aus dem Cyanquecksilber kann man das Cyan isolieren, da es beim Erhitzen in metallisches Quecksilber und Cyangas zerfällt, ähnlich wie sich das Quecksilberoxyd durch die Hitze in Metall und Sauerstoff zerlegt. Das Cyangas ist farblos, nach Pfirsichblüten riechend, jedoch höchst giftig, verbrennt angezündet mit purpurner Flamme (zu Kohlensäure und Stickstoff.) Mit Sauerstoff verbindet sich das Cyan nur indirekt zu Cyansäure; das Cyankalium zieht nämlich beim Schmelzen Sauerstoff aus der Luft an und geht in cyansaures Kali über ($KCy + O = KCyO$). Aus demselben lässt sich aber die Cyansäure nicht durch Säuren isolieren, da sie alsdann unter Wasseraufnahme in Ammoniak und Kohlensäure zerfällt.†)

Cyankalium	KCy	Cyanwasserstoff	HCy
Cyanammonium	NH_4Cy	Cyansäure	HCyO
Cyansilber	AgCy		
Eisencyanür	$FeCy_2$	Quecksilbercyanid	$HgCy_2$
Eisencyanid	Fe_2Cy_6	Goldcyanid	$AuCy_3$

Die einfachen Cyanverbindungen zeichnen sich durch grosse Giftigkeit aus. Nicht giftig sind aber die eisen-

*) Cyan von κύανος (blau) wegen seines Vorkommens im Berlinerblau.

**) Im Cyan sind die 4 Werte des Kohlenstoffatoms durch die 3 Werte des Stickstoffatoms bis auf einen Wert gesättigt: (N ≡ C —). Sein Atomgewicht = 12 + 14 = 26.

†) $HCNO + H_2O = NH_3 + CO_2$.

haltigen Cyanverbindungen, welche sich auch ausserdem durch völlig verändertes Verhalten von den einfachen Cyaniden unterscheiden. Das Eisen ist nämlich im Radikal enthalten und lässt sich weder durch Schwefelammonium als Schwefeleisen, noch durch Ätzalkalien als Eisenoxydhydrat, noch durch Gerbstoffe ausscheiden. Erst in der Glühhitze zerlegen sich jene Verbindungen, und dann ist das Eisen in gewöhnlicher Weise nachweisbar. Der eisenhaltigen Cyan-Radikale giebt es zwei:

1. Ferrocyan, $FeCy_6$ = Cfy, bestehend aus 6 Cyanatomen, welche durch ein zweiwertiges Eisenatom verbunden sind und daher vierwertig auftreten*). Beispiel:

Ferrocyankalium (gelbes Blutlaugensalz) $K_4GeCy_6 = K_4Cfy$.

2. Ferridcyan, Fe_2Cy_{12} = Cfdy, bestehend aus 12 Cyanatomen, durch ein Doppelatom des dreiwertigen Eisens verbunden und daher sechswertig auftretend. Beispiel:

Ferridcyankalium (rotes Blutlaugensalz) $K_6Fe_2Cy_{12} = K_6Cfdy$.

Berzelius betrachtete das gelbe Blutlaugensalz als ein Doppelsalz zwischen Cyankalium und Eisencyanür ($FeCy_2$), nannte es daher Kaliumeisencyanür und gab ihm die Formel: ($4KCy + FeCy_2$). Das rote Blutlaugensalz betrachtete er als ein Doppelsalz zwischen Cyankalium und Eisencyanid (Fe_2Cy_6), nannte es daher Kaliumeisencyanid und gab ihm die Formel: ($6KCy + Fe_2Cy_6$).

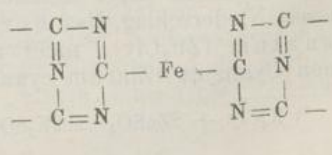
§ 256. Wie bilden sich die Cyanverbindungen? Der Ausgangspunkt sämtlicher Cyanverbindungen ist die stickstoffhaltige Kohle, wie sie beim Verkohlen stickstoffhaltiger organischer Materien z. B. des Fleisches, Blutes, der Knochen u. s. f. als Blutkohle, Knochenkohle u. a. gewonnen wird. Es ist bis jetzt noch unbekannt, in welcher näheren Verbindung der Stickstoff in dieser Tierkohle enthalten ist.

Wird die Tierkohle mit kohlensaurem Kali geglüht und nach Zugabe von Eisen mit Wasser gekocht, so krystallisiert aus der Flüssigkeit ein gelbes Salz, das gelbe Blutlaugensalz, Ferrocyankalium. Beim Glühen der Stickstoffkohle mit dem Alkali entsteht nämlich Cyankalium, welches bei der nachfolgenden Behandlung mit metallischem Eisen in Ferrocyankalium übergeht.

Schmilzt man das gelbe Blutlaugensalz (Ferrocyankalium) in einem verschlossenen Tiegel in der Rotglühhitze, so wird das Eisen als Kohlenstoffeisen ausgeschieden und die abgegossene Schmelzmasse erstarrt zu weissem Cyankalium:

$$\underset{\text{Ferrocyankalium}}{K_4Fe(CN)_6} = \underset{\text{Cyankalium}}{4KCN} + \underset{\text{Kohleneisen}}{FeC_2} + \underset{\text{Stickgas.}}{2N}$$

*) Strukturformel des Ferrocyan:



Wird dem schmelzenden Ferrocyankalium jedoch Pottasche zugesetzt, so scheidet sich metallisches Eisen ab und die Schmelzmasse erstarrt nach dem Abgiessen zum sogen. Liebigschen Cyankalium, einem Gemenge aus Cyankalium mit cyansaurem Kali:

$$\underset{\text{Ferrocyankalium}}{K_4FeCy_6} + \underset{\text{kohlensaures Kali}}{K_2CO_3} = \underset{\text{Cyankalium}}{5KCy} + \underset{\text{cyansaures Kali}}{KCyO} + \underset{\text{Eisen}}{Fe} + \underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2}$$

Interessant ist die Entstehung des Cyankaliums, wenn man Stickstoff in der Weissglühhitze über ein Gemenge von Kohle und kohlensaurem Kali leitet, wobei Kohlenoxydgas entweicht ($K_2CO_3 + 4C + 2N = 2KCN + 3CO$).

Das Cyankalium (KCy) ist ein weisses, an der Luft zerfliessliches Salz, welches nach Blausäure riecht, in Wasser sehr leicht, in Weingeist kaum löslich ist und höchst giftig wirkt, da es auf Zusatz der schwächsten Säuren Blausäure abgiebt.

§ 257. Die Blausäure. Die Cyanwasserstoffsäure (Acidum hydrocyanicum), HCy, gewöhnlich Blausäure (Acidum borussicum) — abgeleitet vom Berlinerblau — genannt, wurde 1782 von Scheele entdeckt und bildet eine schon bei 26° siedende Flüssigkeit von höchster Giftigkeit, die schon in geringster Menge eingeatmet tötet. Man hält sie zuweilen in den Apotheken in 2 prozentiger Lösung vorrätig, die man durch Destillation des gelben Blutlaugensalzes mit verdünnter Schwefelsäure als eine klare, farblose Flüssigkeit gewinnt, deren bittermandelähnlicher Geruch sich besonders im Gaumen bemerkbar macht. Sie fällt, ähnlich der Salzsäure, aus Silbersalzen weisses, unlösliches Cyansilber (AgCy), welches aber von Cyankalium leicht aufgelöst wird zu einem Doppelsalze: (KCy + AgCy).

Die Lösung der Blausäure ist wenig haltbar, zumal im Lichte; sie bräunt sich allmählich und setzt schliesslich einen braunen Bodensatz ab, zugleich ameisensaures Ammoniak bildend ($HNC + 2H_2O = NH_4, CHO_2$). Einige Tropfen Schwefelsäure erhöhen ihre Haltbarkeit. Sicherer ist ihre Anwendung im blausäurehaltigen Bittermandelöle, welches im Bittermandelwasser aufgelöst enthalten ist.

§ 258. Die Blutlaugensalze. a) Das Ferrocyankalium, Kalium ferrocyanatum ($K_4Cfy + 3$ aq.), gelbes Blutlaugensalz oder blausaures Kali (Kali borussicum) genannt, krystallisiert in gelben, quadratischen Prismen, die sich im Wasser leicht auflösen. Versetzt man seine Lösung mit Metallsalzen, so entstehen die Ferrocyanide dieser Metalle; so bildet es mit Zinkvitriol einen weissen Niederschlag, das Ferrocyanzink*), Zincum ferrocyanatum (Zn_2Cfy), nicht zu verwechseln mit dem giftigen reinen Cyanzink (Zincum cyanatum sine ferro!); mit Eisenoxyd-

*) $K_4Cfy + 2ZnSO_4 = 2K_2SO_4 + \mathbf{Zn_4Cfy}$.

salzen giebt es das tiefblaue Berlinerblau, Ferrocyaneisen (Fe_4Cfy_3), einen für die Eisenoxydsalze charakteristischen Niederschlag, der zur Erkennung der Eisenoxydsalze dient und auch in der Färberei häufig zur Anwendung gelangt.

$$\underset{\text{Ferrocyankalium}}{3K_4Cfy} + \underset{\text{Eisenchlorid}}{2Fe_2Cl_6} = \underset{\text{Ferrocyaneisen (Berlinerblau)}}{Fe_4Cfy} + \underset{\text{Chlorkalium.}}{12KCl}$$

b) Durch Chloreinleitung in eine Ferrocyankalium-Lösung entsteht das Ferridcyankalium, Kalium ferricyanatum (K_6Cfdy), neben Chlorkalium.

$$\underset{\text{Ferrocyankalium}}{2K_4FeCy_6} + \underset{\text{Chlor}}{2Cl} = \underset{\text{Ferridcyankalium}}{K_6Fe_2Cy_{12}} + \underset{\text{Chlorkalium.}}{2KCl}$$

Dasselbe krystallisiert in granatroten Säulen und trägt daher den Namen rotes Blutlaugensalz. Man gebraucht es als Reagens auf Eisenoxydulsalze, mit denen es einen dem Berlinerblau sehr ähnlichen, tiefblauen Niederschlag, das Ferridcyaneisen (Fe_3Cfdy), hervorbringt. Mit Eisenoxydsalzen giebt es aber keine Fällung.

$$\underset{\text{Ferridcyankalium}}{K_6Cfdy} + \underset{\text{Eisenvitriol}}{3FeSO_4} = \underset{\text{Ferridcyaneisen}}{Fe_3Cfdy} + \underset{\text{schwefelsaures Kali.}}{3K_2SO_4}$$

In beiden Blutlaugensalzen besitzen wir sehr wertvolle Reagentien auf die Eisensalze. Das gelbe Ferrocyankalium ruft in Eisenoxydsalzen, das rote Blutlaugensalz in Eisenoxydulsalzen dunkelblaue Niederschläge hervor; bei grösserer Verdünnung tritt eine blaue Färbung ein. Ausserdem ist das Ferrocyankalium ein empfindliches Reagens auf Kupfersalze, in deren Lösung es braunrotes Ferrocyankupfer niederschlägt.

Nachweis des Cyan: Auf der Erzeugung von Berlinerblau beruht eine Prüfung auf Cyanverbindungen. Man versetzt die auf Cyan zu untersuchende Flüssigkeit mit etwas Eisenvitriol und Eisenchlorid, darauf mit überschüssiger Natronlauge und erwärmt; hierdurch scheidet sich Eisenoxyduloxydhydrat aus, welches mit dem Cyan Berlinerblau bildet, wenn man mit Salzsäure übersättigt.

§ 259. Cyanquecksilber. **Hydrargyrum cyanatum.** Das Cyanquecksilber ($HgCy_2$) ist ein in Wasser, sowie in Weingeist lösliches Salz in weissen Krystallen, welches beim Erhitzen in Cyan und Quecksilber zerfällt und sehr giftig wirkt. Man gewinnt es durch Kochen von Berlinerblau mit Quecksilberoxyd und Abdampfen der Lösung zur Krystallisation.

§ 260. Schwefelcyan. Schmilzt man Cyankalium oder gelbes Blutlaugensalz (mit und ohne Beigabe von kohlensaurem Kali) mit Schwefel zusammen, so entsteht die Verbindung des Kaliums mit Schwefelcyan (Rhodan), einem einwertigen Radikal (CNS) = Rd.

Das Schwefelcyankalium, auch Sulfocyankalium oder Rhodankalium genannt, Kalium sulfocyanatum (rhodanatum), (KCNS = KRd*), krystallisiert in farblosen, zerfliessenden Säulen, welche sich leicht in Wasser und Weingeist lösen. Man gebraucht es als Reagens auf Eisenoxydsalze, mit denen es blutrotes Eisenrhodanid (Fe_2Rd_6) hervorbringt. Eisenoxydulsalze werden durch Rhodankalium nicht rot gefärbt.

Versuche und praktische Übungen.

1. Blausäuredestillation. Man übergiesse in einem Kölbchen 10 *g* zerbröckeltes gelbes Blutlaugensalz mit 30 *g* Wasser, 60 *g* Weingeist und 10 *g* engl. Schwefelsäure und destilliere, nach Anpassung einer doppelt gebogenen Glasröhre (Fig. 75), bei mässiger Flamme oder aus dem Wasserbad, 50—60 *g* in ein als Vorlage dienendes Fläschchen über, welches man von aussen kühl halte. (Man hüte sich sorgsam vor dem Einatmen dem Dämpfe!)

Fig. 75.

2. Kalium sulfocyanatum. Man mische 2 Teile zerriebenes gelbes Blutlaugensalz mit 1 Teil gereinigtem Schwefel und schmelze sie in einer Porzellanschale über schwachem Feuer. Wenn die Masse flüssig und schwärzlich geworden ist, lasse man erkalten, pulverisiere sie und koche sie mit 20—30 Teilen Wasser aus, worauf man filtriert und auf wenige Teile eindampft; das Rhodankalium krystallisiert in spiessigen Krystallen aus, die man in einem bedeckten Trichter gut abtropfen lässt (nicht abwäscht) und auf Fliesspapier schnell trocknet.

Eigentümliche Pflanzenstoffe.

43. Die ätherischen Öle.

§ 261. Allgemeiner Charakter der ätherischen Öle. Zahlreiche Gewächse besitzen gewisse Riechstoffe, welche man ätherische Öle, Olea aetherea, nennt, und welche sich durch folgende Gesamteigenschaften auszeichnen:

1. Sie sind öliger Natur, lösen sich nur wenig in Wasser, leicht aber in absolutem Alkohol, Äther und fetten Ölen und erzeugen auf Papier einen Fettfleck, der wieder verschwindet.

2. Sie sind flüchtiger Natur, verdunsten an der Luft, verflüchtigen sich mit den Wasserdämpfen, sieden aber, für sich allein erhitzt, erst in einer 100° weit übersteigenden Temperatur.

Die ätherischen Öle sind grossenteils tropfbarflüssig, einige ganz starr (wie der Kampfer), andere ein festes Öl enthaltend und dasselbe in der Kälte ausscheidend. Man nennt dann den

---

*) Strukturformel des Schwefelcyankaliums: C=N | S—K

krystallinischen Teil Stearoptén, den flüssig gebliebenen Elaeoptén. So besteht das Anisöl fast nur aus Stearoptén und erstarrt in der Kälte völlig; dasselbe Stearoptén findet sich im Fenchelöl, aber mit Elaeoptén gemischt.

Die ätherischen Öle sind meist leichter als Wasser und schwimmen auf demselben; jedoch sinken darin unter: das Zimtöl, Nelkenöl, Bittermandelöl und Senföl. Wasser löst nur wenig von den ätherischen Ölen auf, nimmt aber ihren Geruch an; Weingeist löst sie reichlicher, viele klar, andere nur trübe (wie das Wacholderöl und Terpentinöl).

Bei längerer Aufbewahrung nehmen die ätherischen Öle Sauerstoff aus der Luft auf, werden dickflüssig, verharzen und verlieren an Geruch. Sie wandeln einen Teil des aufgenommenen Sauerstoffs in Ozon um, wie ihre bleichende Einwirkung auf die Korkstopfen zeigt. (Ozonträger!)

§ 262. Wie sind die ätherischen Öle zusammengesetzt? Die ätherischen Öle zeigen in ihrer Zusammensetzung wenig Übereinstimmung. Dazu kommt, dass sie meistens Gemenge mehrerer verschiedener Öle sind, in welche sie sich oft nur schwierig trennen lassen.

Man unterscheidet:

a) Nur aus Kohle und Wasserstoff bestehende ätherische Öle. Hier begegnen wir einer Gruppe, deren Glieder nach der Formel C_5H_8 oder $C_{10}H_{16}$ zusammengesetzt sind und im allgemeinen Camphene oder Terpene genannt werden. Es rechnen sich hierzu die Öle der Koniferen, wie das Terpentinöl, Sadebaumöl, Wacholderöl. Solche Camphene sind ferner (neben einem sauerstoffhaltigen Öle) im Bergamottöl, Citronenöl, Kümmelöl enthalten.

b) Aus Kohle, Wasserstoff und Sauerstoff bestehende ätherische Öle. Hierhin gehören die Öle der Labiaten, wie das Pfefferminz- und Krauseminzöl, Lavendelöl, Rosmarinöl, Thymianöl; ferner einige sauer reagierende oder mit der Zeit säuernde, wie das Nelkenöl (mit der Nelkensäure), Zimtöl (mit der Zimtsäure); endlich der Kampfer, ein reines Stearopten, das Oxyd der Camphene ($C_{10}H_{16}O$). Letzterem schliesst sich der Kantharidenkampfer oder das Cantharidin in den spanischen Fliegen, sowie der Alantkampfer und das Helenin in der Alantwurzel an.

Thymolum. Im Thymianöl findet sich das in Alkalien lösliche Thymol, welchem antiseptische (gährungswidrige) Wirkungen zukommen. Man sondert es aus dem Thymianöl durch Schütteln mit Natronlauge und scheidet es von derselben durch Säure aus. Es krystallisiert in farblosen Säulen, die sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist auflösen.

Eine besondere Erwähnung verdient das giftige, blausäurehaltige Bittermandelöl, das Aldehyd der Benzoësäure. Durch Destillation mit Kalk kann demselben die Blausäure entzogen werden (als Cyancalcium); dann gewinnt man das Benzaldehyd rein — als ein Öl von demselben Geruche, aber nicht giftig.

Aqua Amygdalarum amararum. Das Bittermandelwasser, das wässerige Destillat der bitteren Mandeln, ist wie das Kirschlorbeerwasser, Aqua Lauro-Cerasi, das wässerige Destillat der frischen Kirschlorbeerblätter, eine Lösung des Bittermandelöls. Der Blausäuregehalt dieser destillierten Wässer soll 1 pro Mille betragen.

Bestimmung des Blausäuregehaltes im Bittermandel- und Kirschlorbeerwasser: Man fällt die Blausäure durch Silberlösung, sammelt den Niederschlag auf einem bei 100° getrockneten und genau gewogenen Filter, trocknet bei 100° und wägt ihn. 5 Teile Cyansilber entsprechen 1 Teil Blausäure.

Schneller verfährt man massanalytisch durch Anwendung einer Silberlösung von bestimmtem Silbergehalte. 1. Nach Liebig: Man versetzt Bittermandelwasser mit Kalilauge und tröpfelt so lange Silberlösung (0,32:100) zu, bis der entstehende Niederschlag (AgCy) nicht mehr verschwindet. Dann ist gerade die Hälfte der Blausäure in Cyansilber übergegangen, welches von der zweiten Hälfte des entstandenen Cyankaliums aufgelöst gehalten wird. 1 *ccm* Silberlösung = 0,001 *g* HCy. Ein weiterer Zusatz von Silbernitrat erzeugt bleibende Trübung, da sich kein Cyankalium mehr zur Auflösung des entstehenden Cyansilbers vorfindet. — 2. Nach Pharm. Germ. II.: Man giebt dem Bittermandelwasser etwas Magnesiahydrat hinzu (um Cyanmagnesium zu bilden), darauf einige Tropfen chromsaure Kalilösung und so lange volumetrische Silbernitratlösung, bis der weisse Niederschlag (Cyansilber) anfängt, rötlich zu werden (durch beginnende Ausscheidung von rotem chromsauren Silber). 1 *ccm* Silberlösung giebt 0,0027 *g* HCy an.

c) Aus Kohle, Wasserstoff und Schwefel bestehende ätherische Öle, Verbindungen des Radikals Allyl*) (C_3H_5), welches mit dem Glyceryl gleich zusammengesetzt, aber einwertig ist; das Knoblauchöl ist Schwefelallyl, das ätherische Senföl dem Rhodanallyl (Schwefelcyanallyl) (C_3H_5CNS), isomer.

§ 263. Wie gewinnt man die ätherischen Öle? Die grosse Mehrzahl der ätherischen Öle findet sich in den Pflanzen fertig gebildet vor. Sehr häufig sind sie im ganzen blühenden Kraute, z. B. in Dost, Thymian, Quendel, Salbei, Minze, Melisse; oder nur in den Blüten, z. B. bei Rosen, Kamillen; auch wohl in den Früchten, z. B. beim Kümmel, Fenchel, Anis, Sternanis, den Pomeranzen, Citronen; oder in den Samen, wie den Muskatnüssen, enthalten. Bei den Koniferen finden wir sie im Holze, in den Nadeln u. a., bei Zimt in der Rinde, beim Baldrian in der Wurzel.

In seltenen Fällen lässt sich das ätherische Öl aus den Pflanzen-

*) Allyl von allium, Lauch.

teilen mechanisch auspressen, wie das Citronenöl, Bergamottöl und Pomeranzenschalenöl aus den Schalen der Citrone, Bergamotte und Pomeranze. Die übrigen ätherischen Öle gewinnt man durch Destillation mit Wasserdampf. Früher weichte man die zerkleinerten Pflanzenteile direkt in Wasser und destillierte über freiem Feuer; jetzt leitet man gespannte Wasserdämpfe durch die trockenen Pflanzenteile. Man erhält alsdann neben dem ätherischen Öle ein damit geschwängertes destilliertes Wasser; beide werden mechanisch durch den sog. Scheidetrichter getrennt.

Zwei der offizinellen ätherischen Öle finden sich nicht in den Gewächsen fertig gebildet, sondern entstehen erst, wenn man die gepulverten Pflanzenteile mit Wasser anrührt, durch Einwirkung eines Eiweissstoffes infolge einer Art Gährung. Es sind dies das Bittermandelöl und Senföl. Das Bittermandelöl entsteht aus dem in den bitteren Mandeln enthaltenen Bitterstoffe, dem Amygdalin, welches den süssen Mandeln fehlt. Rührt man zerstossene bittere Mandeln mit Wasser an, so entwickelt sich das Bittermandelöl, von welchem zuvor keine Spur vorhanden war, zufolge der Einwirkung eines in den Mandeln enthaltenen Eiweissstoffes (Emulsin) auf das Amygdalin. Letzteres ist ein Glykosid und spaltet sich, unter Aufnahme von Wasserelementen, in Zucker und blausäurehaltiges Bittermandelöl. Nämlich:

$$\underset{\text{Amygdalin}}{C_{20}H_{27}NO_{11}} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O} = \underset{\text{Bittermandelöl}}{C_7H_6O,HCN} + \underset{\text{Zucker.}}{C_{12}H_{24}O_{12}}$$

Ähnlich verhält es sich mit dem Senföle. Im schwarzen (nicht im weissen) Senf findet sich myronsaures Kali*), neben einem Eiweissstoffe (Myrosin), dessen Einwirkung bei Wasserzutritt sofort eine Spaltung des myronsauren Kalis in schwefelsaures Kali und ätherisches Senföl hervorruft. Rührt man das Senfpulver mit Wasser an, zur Anfertigung eines Senfteiges (Sinapismus), so tritt diese Gährung ein und liefert Senföl.

Das ätherische Senföl lässt sich auch künstlich darstellen durch Destillation des Jodallyls mit Rhodankalium, wobei Jodkalium in der Retorte zurückbleibt und Senföl überdestilliert.

Versuche.

1. Amygdalin und Bittermandelöl. Man zerstosse 100 *g* bittere Mandeln, presse das fette Öl möglichst vollständig ab und koche den zerriebenen Rückstand zweimal mit 150 *g* Weingeist aus, die Lösung heiss filtrierend. Man dampfe die gemischten Flüssigkeiten auf ihren sechsten Teil ein und mische dem erkalteten Rückstande sein halbes Volum Äther zu. Das Amygdalin wird ausgeschieden und kann durch Umkrystallisieren aus heisser, weingeistiger Lösung gereinigt werden.

*) Myronsäure von μύρον, Senf.

Fügt man einige *dg* desselben zu Mandelmilch oder mit Wasser verdünntem Mandelsyrup, so tritt alsbald der Geruch nach Bittermandelöl auf.

Stöchiometrische Aufgaben.

1. Wieviel Prozent Amygdalin enthalten die Mandeln, wenn 1 *kg* derselben 1 *g* Blausäure liefert? — Antw. HCN : $(C_{20}H_{27}NO_{11} + 2\,aq.) = 27 : 488$; $x = 1{,}8\%$.

2. a) Wieviel salpetersaures Silberoxyd erfordert 0,001 *g* Blausäure zur Fällung? b) Wieviel Cyansilber wird dabei gebildet? — Antw. a) $HCN : AgNO_3 = 27 : 170$; $x = 0{,}0063$ *g*. b) $HCN : AgCN = 27 : 134$; $x = 0{,}005$ *g*.

3. Wieviel salpetersaures Silberoxyd verlangt 0,10 *g* Blausäure zur Bildung von $(KCy + AgCy)$? — Antw. $2HCN : AgNO_3 = 2 \times 27 : 170$; $x = 0{,}315$ *g*.

---

44. Die Harze.

§ 264. Was sind Harze? Es findet sich im Pflanzenreiche eine Klasse von Körpern verbreitet, die man Harze nennt; zumal sind einzelne Familien, wie die Koniferen und Terebinthaceen, reich an solchen und lassen sie häufig freiwillig aus den Rissen und Verwundungen der Stämme und Äste ausfliessen und an der Luft erhärten.

Die Harze bestehen aus Kohle, Wasserstoff und Sauerstoff; sie sind im reinen Zustande fest, farblos und geruchlos, amorph (nicht krystallinisch), unlöslich im Wasser, leichtlöslich in Weingeist, viele auch in Äther. Wird eine weingeistige Harzlösung in Wasser gegossen, so scheidet sich das Harz in Verbindung mit Wasser, Harzhydrat, als amorphes Pulver ab.

In ihrem chemischen Verhalten sind die Harze zum Teil indifferent, zum Teil saurer Natur, insofern sich solche in Ätzalkalilaugen zu sog. Harzseifen auflösen, aus welcher Lösung sie durch Säuren ausgeschieden werden.

Die Harze schmelzen in der Wärme, sind aber nicht flüchtig; angezündet verbrennen sie mit stark russender Flamme.

§ 265. Wie teilt man die Harze ein? Die Harze finden sich in der Natur selten rein, gewöhnlich mannigfaltig vermischt und durch fremdartige Materien verunreinigt. Je nach diesen Beimengungen lassen sie sich unterscheiden in:

a) Hartharze, spröde und hart, meist Gemenge reiner Harze und sehr häufig saurer Natur (in Ätzalkalien löslich); an Wasser geben sie nichts ab. Hierhin gehören die Harze der Koniferen: Fichtenharz (aus einem sauren Harze, der Abietinsäure, bestehend), durch Schmelzen in Kolophonium sich verändernd (mit Kolopholsäure), Sandarak, Dammarharz; die Harze der Terebinthaceen: Elemi, Mastix; ferner Benzoë

(mit 20% Benzoësäure, die einer braunen Harzmasse eingebettet ist), Guajakharz (aus zwei sauren Harzen), Jalapenharz, Podophyllin, Kopal, Schellack. Hierhin gehört auch der Bernstein, das Harz einer vorweltlichen Konifere (Pinus succinifera), mit einem Gehalt an Bernsteinsäure.

b) Schleimharze oder Gummiharze, Gemenge aus Harzen mit Gummi, häufig auch ätherisches Öl führend. Sie lassen sich mit Wasser zu einer Emulsion verreiben; Weingeist löst aus ihnen die harzigen Bestandteile, mit Zurücklassung des Gummi. In gelinder Wärme erweichen sie, ohne jedoch ein vollständiges Schmelzen zu gestatten. Hierhin gehören aus der Familie der Doldengewächse: Stinkasant (mit einem schwefelhaltigen ätherischen Öle), Ammoniakgummi und Galbanum; aus den Terebinthaceen: Weihrauch und Myrrhe; ferner Euphorbium und Gutti.

c) Balsame, dickflüssige Lösungen von Harz in ätherischem Öle. Sie lassen sich nicht im Wasser mischen, lösen sich aber in Weingeist, Äther, Terpentinöl u. a. Hierhin gehören der Terpentin (Fichtenharz in Terpentinöl gelöst), Kopaivabalsam, Perubalsam, flüssiger Storax (beide letzteren mit Zimtsäure).

Den Harzen reihen sich zwei Körper eigener Konstitution an: das Kautschuk und die Guttapercha. Beide bestehen nur aus Kohle und Wasserstoff; sie lösen sich weder in Wasser, noch in Weingeist, kaum in Äther, dagegen in ätherischen Ölen (Benzin, Terpentinöl), Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Es sind erhärtete Milchsäfte südländischer Gewächse und zeichnen sich durch grosse Elastizität aus; die Guttapercha erweicht in heissem Wasser und schmilzt bei 100°, erhärtet aber beim Erkalten wieder.

---

§ 266. Die Bernsteinsäure. Im Bernstein (Succinum) ist eine besondere organische Säure enthalten, die Bernsteinsäure, Acidum succinicum ($C_4H_6O_4$), welche sich von der Apfelsäure durch den Mindergehalt eines Sauerstoffatoms unterscheidet. Bei der Erhitzung des Bernsteins, zur Bereitung von Bernsteinfirnis, sublimiert die Säure in gelblichen Krusten, getränkt von brenzlichem Bernsteinöl (Oleum Succini), welches ihr seinen empyreumatischen Geruch erteilt. Durch Umkrystallisieren aus heissgesättigter wässeriger Lösung erhält man sie reiner und weniger stark riechend. Die chemisch reine Bernsteinsäure ist dahingegen farb- und geruchlos und wird durch Gährung des äpfelsauren Kalkes mit faulem Käse gewonnen.

Die Bernsteinsäure löst sich leicht in Wasser und in Weingeist; beim Erhitzen sublimiert sie. Ihre neutralen Salzlösungen werden durch Eisenchlorid braun gefällt; Salzsäure löst jedoch das bernsteinsaure Eisenoxyd wieder auf.

Von den bernsteinsauren Salzen wird das bernsteinsaure Ammoniak in Lösung, Liquor Ammonii succinici, arzneilich gebraucht. Man stellt es dar durch Sättigung des brenzlich kohlensauren Ammoniaks mit Bernsteinsäure; es ist beladen mit ätherischem Bernsteinöl und Tieröl.

§ 267. Die Benzoësäure. Im Harz der Benzoë liegt eine organische Säure, die Benzoësäure ($C_7H_6O_2$), eingebettet. Man kann sie durch Auskochen des gepulverten Harzes mit Kalkmilch, Filtrieren und Zusatz von Salzsäure als krystallinischen Niederschlag in feinen weissen Nadeln erhalten. Diese Säure riecht noch schwach nach der Benzoë; sie löst sich leicht in Weingeist, sowie in siedendem Wasser, woraus sie beim Erkalten grösstenteils auskrystallisiert; beim Erhitzen sublimiert sie in weissen, zu Husten reizenden Dämpfen. Sie hat mit der Borsäure das gemeinsam, dass sie sich beim Kochen ihrer wässerigen Lösung teilweise mit den Wasserdämpfen verflüchtigt. Ihre neutralen Salzlösungen verhalten sich zu Eisenchlorid wie die Bernsteinsäure: sie werden braungelb gefällt; Salzsäure löst aber das benzoësaure Eisenoxyd nicht wieder auf.

Acidum benzoicum. Die offizinelle Benzoësäure ist nur die durch Sublimation aus der Benzoë gewonnene Säure, früher Flores Benzoës genannt. Dieselbe zeigt eine etwas gelbliche Farbe und einen starken, aromatischen, schwach brenzlichen Geruch, von einem ätherischen Öle herrührend, welches aus dem schmelzenden Benzoëharze sich entwickelt. Man führt die Sublimation in einem flachen eisernen Grapen aus, über welchem ein Hut aus starkem Papier oder ein hölzerner, innen mit Glanzpapier ausgefütterter Kasten zur Aufnahme der verdichteten Säure angebracht wird.

Prüfung der Benzoësäure: Sie muss ohne Rückstand sich sublimieren lassen (ein kohliger Rückstand: *Hippursäure*); mit übermangansaurem Kali erwärmt, darf sie nicht den Geruch nach Bittermandelöl abgeben (*Zimtsäure*), auch muss ihre wässerige Lösung mit einem kleinen Zusatz von Kaliumpermanganat sich in einiger Zeit entfärben (zufolge des Gehaltes an brenzlichem Öle; künstliche und die durch Krystallisation aus der Benzoë gewonnene Benzoësäure entfärbt das Kaliumpermanganat nicht).

Die Benzoësäure entsteht auch künstlich aus der Hippursäure, durch Kochen mit Alkalien, wobei dieselbe in Benzoësäure und Glykokoll (Leimsüss) zerfällt. Da die Hippursäure aus dem Harn der Pferde gewonnen wird, so haftet der ihr entstammenden Benzoësäure (Acidum benzoicum ex urina) hartnäckig ein Harngeruch an. Chemisch reine Benzoësäure ist ohne Geruch und wird aus Toluol (eine dem Benzol ähnliche Flüssigkeit aus dem Steinkohlentheer) dargestellt.

Natrium benzoicum. Von den benzoësauren Salzen, Benzoaten, ist das benzoësaure Natron, Natriumbenzoat ($NaC_7H_5O_2$),

offizinell. Man gewinnt es durch Sättigung der (künstlich dargestellten) Benzoësäure mit kohlensaurem Natron und Abdampfen der Lösung als weisses Salz, welches sich in Wasser leicht auflöst. Säuren scheiden aus seiner Lösung die Benzoësäure als weissen Krystallbrei ab.

§ 268. Der Benzoësäure verwandte Säuren.

a) **Acidum salicylicum.** Durch den Mehrgehalt von einem Sauerstoffatom unterscheidet sich von der Benzoësäure die ihr sehr ähnliche, geruchlose, weisse Salicylsäure, die als vorzügliches antiseptisches (gährungswidriges) Mittel angewendet wird. Ihre Formel ist daher ($C_7H_6O_3$). Sie löst sich ebenso schwierig in kaltem Wasser wie die Benzoësäure, leichter in siedendem Wasser, sehr leicht in Weingeist und Äther. Man gewinnt die Salicylsäure aus der Karbolsäure, durch Aufnahme von Kohlensäure*); ihren Namen führt sie vom Salicin, einem in der Weidenrinde enthaltenen Glykoside, aus dem man sie zuerst darstellte. Die Salicylsäure hat mit der Karbolsäure die Reaktion gemeinsam, durch Eisenchlorid blauviolett gefärbt zu werden.

Natrium salicylicum. Von den salicylsauren Salzen hat das salicylsaure Natron, Natriumsalicylat ($NaC_7H_5O_3$), medizinische Anwendung gefunden. Ein weisses, in Wasser sehr leicht lösliches, mikrokrystallinisches Salz, durch Sättigung der Salicylsäure mit kohlensaurem Natron dargestellt. Die Lösung dieses Salzes wird bei Erhitzen und Abdampfen braun, zumal bei einem Überschuss an Kali, weshalb der letztere sehr zu vermeiden ist.

b) Die Zimtsäure vertritt die Benzoësäure in den aus Sumatra stammenden Benzoësorten, nähert sich in ihrer Zusammensetzung sehr derselben, ist ihr auch in ihren äusseren Eigenschaften ungemein ähnlich, aber durch ihr Verhalten zu oxydierenden Mitteln von ihr zu unterscheiden, durch welche die Zimtsäure in Bittermandelöl (Benzaldehyd) übergeführt wird**). Erhitzt man Zimtsäure mit einer Lösung von übermangansaurem Kali, so entwickelt sich der Geruch nach Bittermandelöl.

§ 269. Einige eigentümliche Säuren. Es mögen an dieser Stelle noch folgende eigentümliche organische Säuren Erwähnung finden:

1. Die Chrysophansäure findet sich im Rhabarber u. a. und erscheint in goldgeben Nadeln, die sich nicht in Wasser, aber mit dunkelroter Farbe in kohlensauren und ätzenden Alkalien lösen. (Daher erscheint die mit Kaliumkarbonat bereitete wässerige

---

*) $\underset{\text{Karbolsäure}}{C_6H_6O} + \underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2} = \underset{\text{Salicylsäure.}}{C_7H_6O_3}$

**) $\underset{\text{Zimtsäure}}{C_9H_8O_2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{4O} = \underset{\text{Benzaldehyd}}{C_7H_6O} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Kohlensäure.}}{2CO_2}$

Rhabarbertinktur dunkelrot.) Künstlich entsteht sie durch Oxydation aus dem Goapulver.

Chrysarobinum, ist das sog. Goapulver, welches sich in Hohlräumen eines gewissen Baumes in Brasilien findet und durch Auflösen in Benzol gereinigt wird; alsdann stellt es ein gelbes, in Wasser unlösliches Pulver dar, dessen Lösung in Kalilauge aus der Luft Sauerstoff anzieht und allmählich durch Übergang in Chrysophansäure rot wird.*)

2. **Santoninum.** Das Santonin, das Anhydrid der Santonsäure, findet sich als wirksames Prinzip im Wurmsamen. Man gewinnt es durch Auskochen des letzteren mit Kalkmilch und Versetzen des Filtrates mit Salzsäure, wobei sich das Santonin abscheidet. Es bildet farblose, geruchlose, glänzende Blättchen, die sich sehr schwer in Wasser, leicht in Weingeist, Äther, Chloroform lösen und im Lichte gelb werden, ohne sich dabei chemisch zu verändern. Man bereitet durch Auflösen von Santonin in Natronlauge und Krystallisierung das in Wasser lösliche santonsaure Natron, Natrium santonicum.

Versuche und praktische Übungen.

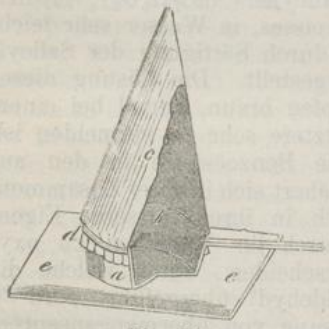


Fig. 76.

1. Sublimation der Benzoësäure. Den einfachsten Apparat, wie er zu einem Versuche im kleinen genügt, zeigt Fig. 76. Man überklebe einen flachen, möglichst niedrigen eisernen Tiegel (a), dessen Boden man gleichmässig mit zerstossener Benzoë bestreut hat, zunächst mit einem Bogen recht lockeren Fliesspapiers oder Gaze (b), dann mit einem aus dichtem Papier, innerseits Glanzpapier, gefertigten Hut (c), den man (bei d) fest aufbinde. Das Ganze werde ohne die geringste Erschütterung auf einer eisernen Platte (e), welche dünn mit Sand bestreut worden, mehrere Stunden gelinde erhitzt. Nimmt man alsdann den Hut vorsichtig ab, so findet man seine Innenfläche mit zarten, weissen Nadeln von Benzoësäure überzogen.

2. Krystallisierte Benzoësäure. Man löscht 1 Teil Kalk, mischt 2 Teile gepulverte Benzoë hinzu und kocht mit je 50 Teilen Wasser mehrere Male aus; die filtrierten Auszüge werden gemischt, auf 40 Teile abgedampft und mit soviel Salzsäure versetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Die ausgeschiedene Benzoësäure wird auf Leinwand gesammelt, ausgedrückt und in ihrer 20fachen Menge siedendem Wasser gelöst, woraus sie beim Erkalten auskrystallisiert.

3. Natrium salicylicum. Man verreibe gleiche Gewichtsmengen krystallisierter Soda und Salicylsäure in einem Porzellanmörser kräftig und lasse die durch die entweichende Kohlensäure schaumig werdende, teigige Masse in lauer Wärme eintrocknen. Will man das Salz krystallisiert

*) $\underset{\text{Chrysarobin}}{C_{30}H_{26}O_7} + \underset{\text{Sauerstoff}}{4O} = \underset{\text{Chrysophansäure}}{2C_{15}H_{10}O_4} + \underset{\text{Wasser.}}{3H_2O}$

erhalten, so übergiesse man den trocknen Rückstand in einem Kolben mit der 5—6fachen Menge Weingeist, erhitze im Wasserbade und giesse die heisse Lösung ab; beim Erkalten scheidet letztere einen Teil des aufgenommenen Salzes in feinen Krystallblättchen ab. Man giebt die von denselben abgegossene weingeistige Flüssigkeit auf den zuvor gebliebenen Salzrückstand, erhitzt nochmals und lässt wieder krystallisieren.

Stöchiometrische Aufgaben.

1. Wieviel salicylsaures Natron liefert 1 *kg* Salicylsäure? — Antw. $(C_7H_6O_3) : (NaC_7H_5O_3) = 138 : 160$; $x = 1160$ *g*.

2. Wie lässt sich dieses Verhältnis vereinfachen? — Antw. 6 Teile Salicylsäure liefern 7 Teile Natriumsalicylat.

Organische Salzbasen.

45. Die Alkaloide.

§ 270. Allgemeiner Charakter der Alkaloide. Im Pflanzenreiche findet sich eine zahlreiche Gruppe von Körpern, welche mehr oder weniger starke alkalische Eigenschaften zeigen und mit den Säuren wohl ausgebildete Salze hervorbringen. Man hat sie deshalb Alkaloide (d. i. Alkalien ähnlich) oder organische Salzbasen genannt. Ihnen reihen sich eine noch grössere Zahl künstlich darstellbarer organischer Basen an, an denen man die eigentümliche Natur der ganzen Gruppe erforscht hat.

Als gemeinsame Eigenschaften sind anzuführen:

Die Alkaloide sind teils fest und nicht flüchtig, teils flüssig und flüchtig — zu ersteren gehört die Mehrzahl der offizinellen, zu letzteren Coniin und Nikotin —, oft von stark bitterem Geschmack, in Wasser mehr oder weniger schwer- oder unlöslich, dagegen leicht löslich in verdünnten Säuren, in Weingeist und meistens in Chloroform, oft auch in Äther.

Die Salze der Alkaloide werden sowohl von Wasser, wie von Weingeist leicht aufgenommen, nicht aber von Äther; sie krystallisieren leicht, werden durch ätzende und kohlensaure Alkalien unter Abscheidung des Alkaloids zerlegt. Allgemeine Fällungsmittel der Alkaloide sind ferner:

1. Gerbsäure, schlägt weisses, gerbsaures Alkaloid nieder — daher sind gerbstoffhaltige Aufgüsse (Thee, Kaffee) Gegengifte gegen giftige Alkaloide.

2. Jodlösung (Jodtinktur, besser noch eine Jodlösung in Jodkalium), ruft in Alkaloidlösungen einen kermesbraunen, gallertartigen Niederschlag hervor, der sich nach einigen Stunden fest auf die Gefässwand anschlägt. Kocht man denselben mit einer verdünnten Säure, so gewinnt man eine Salzlösung des Alkaloids, während Joddämpfe entweichen. (Mittel zum Nachweis giftiger Alkaloide in Speisen und Getränken!)

§ 271. Wie sind die Alkaloide zusammengesetzt? Die Alkaloide enthalten sämtlich Stickstoff, daneben stets Kohle und Wasserstoff, oft auch Sauerstoff.

Die Alkaloide sind anzusehen als Ammoniak, in welchem an Stelle von 1, 2 oder 3 Wasserstoffatomen eine äquivalente Menge eines organischen Radikals getreten ist.

Bei den künstlich darstellbaren Alkaloiden kennt man die betreffenden Radikale; so existieren von den Alkoholradikalen (Methyl, Äthyl, Propyl, Amyl u. a.) eine grössere Reihe von Alkaloiden, je nachdem 1, 2, 3 Wasserstoffatome des Ammoniaks von denselben vertreten ist. Hiernach unterscheidet man:

1. Amidbasen, N mit 2 H und 1 Radikalatom.

Methylamin	$N\left\{\begin{matrix}CH_3\\H_2\end{matrix}\right.$	Propylamin	$N\left\{\begin{matrix}C_3H_7\\H_2\end{matrix}\right.$
Äthylamin	$N\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right.$	Phenylamin (Anilin)	$N\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right.$

2. Imidbasen, N mit 1 H und 2 Radikalatomen.

Dimethylamin	$N\left\{\begin{matrix}2CH_3\\H\end{matrix}\right.$	Diäthylamin	$N\left\{\begin{matrix}2C_2H_5\\H\end{matrix}\right.$

3. Nitrilbasen, N mit 3 Radikalatomen.

Trimethylamin	$N\left\{3CH_3\right.$	Triäthylamin	$N\left\{3C_2H_5\right.$

Während wir bei den künstlich darstellbaren Alkaloiden die Natur der in ihnen enthaltenen Radikale kennen, wissen wir bei den natürlich vorkommenden Alkaloiden kaum etwas Genaueres über ihre Radikale. Man bezeichnet sie daher durch kurze Zeichen mit darüber gesetztem +.

Die Salzbildung geschieht bei den Alkaloiden in derselben Weise wie beim Ammoniak, nämlich durch Addition des Alkaloids zur Säure. Beispiel:

Anilin	$N\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right.$	Morphin	$\overset{+}{Mph}$
Salzsaures Anilin	$\left(N\left\{\begin{matrix}C_6H\\H_2\end{matrix}\right.\right)HCl$	Salzsaures Morphin	$\overset{+}{Mph}HCl$
Schwefelsaures Anilin	$\left(N\left\{\begin{matrix}C_5H_5\\H_2\end{matrix}\right.\right)_2H_2SO_4$	Schwefelsaures Morphin	$\overset{+}{Mph}_2H_2SO_4$

§ 272. Wie gewinnt man die Alkaloide? Die flüchtigen Alkaloide (Coniin, Nikotin) stellt man durch Destillation aus den betreffenden Pflanzenteilen mittelst Ätzkali dar; das Destillat wird mit Salzsäure gesättigt, eingedampft und nach Zusatz von Alkali abermals destilliert.

Die nichtflüchtigen Alkaloide extrahiert man mit verdünnten Säuren oder mit Weingeist aus den betreffenden Pflanzenteilen; der Auszug wird eingedampft, resp. der Weingeist abdestilliert, worauf man den Rückstand mit einem ätzenden oder kohlensauren Alkali oder einer alkalischen Erde behandelt. Das dadurch ausgeschiedene Alkaloid wird durch Weingeist ausge-

zogen, das Filtrat mit einer Säure gesättigt, nach Abdestillierung des Weingeistes mittelst Tierkohle entfärbt und das Alkaloid aus konzentrierter Lösung durch ein Alkali wieder gefällt.

§ 273. Die Alkaloide des Opiums. Im Opium findet sich eine grössere Anzahl von Alkaloiden, von denen die wichtigsten sind:

1. Das Morphin, Morphinum*) $\overset{+}{M}ph$, zu 10—15% im Smyrnaer Opium als mekonsaures Morphin enthalten, wurde 1804 von Sertürner entdeckt als erstbekanntes Alkaloid. Es geht sowohl in das wässerige Opiumextrakt, wie in die Opiumtinkturen über. Die Pharm. Germ. verlangt im Opium 10% Morphin. Um es zu gewinnen, extrahiert man das Opium mit kaltem Wasser, fällt den eingeengten Auszug durch Ätzammoniak, reinigt das ausgeschiedene Morphin in salzsaurer Lösung durch Tierkohle und fällt es abermals durch Ammoniak. Ätzalkali und Ätznatron, auch Ätzkalk, lösen das Morphin leicht auf, sind daher zur Fällung nicht anwendbar. Reines Morphin krystallisiert in weissen Prismen, löst sich kaum in Wasser oder Äther, leicht in Weingeist und verdünnten Säuren. Konz. Schwefelsäure nimmt es farblos auf, auf Zusatz von einer Spur Salpetersäure tritt aber Rötung ein. Es ist giftig, wie alle seine Salze.

Morphinum hydrochloricum und **M. sulfuricum.** Von den Salzen des Morphins werden medizinisch angewendet: das salzsaure Morphin, ($MphHCl + 3aq.$), und das schwefelsaure Morphin, ($Mph_2H_2SO_4 + 5aq.$), beide in weissen Krystallnadeln. Sie lösen sich leicht in Wasser und in Weingeist. Früher gebrauchte man auch das essigsaure Morphin; es ist aber weder krystallisierbar, noch haltbar, da es bei der Aufbewahrung Essigsäure verliert und sich dann nicht mehr klar in Wasser auflöst.

Apomorphinum hydrochloricum. Das Morphin geht beim Erhitzen mit konz. Salzsäure in eine neue Base über, die man Apomorphin genannt hat. Die Salze derselben zeichnen sich durch ihr Verhalten an der Luft aus, ihre Lösungen nehmen an derselben allmählich durch Oxydation eine grüne Farbe an. Alkalien nehmen das Apomorphin wie das Morphin leicht auf, färben sich aber bald purpurrot. Das salzsaure Apomorphin wird als starkes Brechmittel, in geringen Dosen zur Beförderung des Schleims der Luftwege, gebraucht.

2. **Codeïnum.****) Das Kodeïn bildet ansehnliche, farblose Krystalle, welche sich in Wasser, nicht aber in fixen Alkalien

*) Abgeleitet von Μορφεύς, Gott des Schlafes und der Träume, wegen der einschläfernden Wirkung.

**) Abgeleitet von κώδεια (Mohnkopf).

lösen und aus der Mutterlauge des Morphins gewonnen werden. Es findet sich nur spärlich (zu $^1/_2$ %) im Opium.

3. Das Narkotin*) kommt nächst dem Morphin am reichlichsten im Opium vor (6—10%), aber ungebunden. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist, wird durch Wasser nicht aus dem Opium extrahiert und ist daher nicht im wässerigen Opiumextrakt enthalten, dagegen wohl in der Opiumtinktur.

§ 274. Die Alkaloide der Chinarinden. In den Chinarinden finden sich vier Alkaloide: Chinin, Cinchonin, Chinidin (Conchinin) und Cinchonidin, gebunden an Chinasäure neben Chinagerbsäure. In der Königschina und roten China herrscht das Chinin vor, in der braunen Chinarinde dagegen das Cinchonin neben wenigem Chinin. Die Pharm. Germ. verlangt in der Chinarinde mindestens 3.5 Proz. Chinin.

Man extrahiert die Chinarinde mit salzsäurehaltigem Wasser, scheidet die Alkaloide aus dem Auszug durch Kalk aus, löst sie in Weingeist, sättigt sie mit Schwefelsäure, destilliert den Weingeist ab und lässt das schwefelsaure Alkaloid auskrystallisieren.

1. Das Chinin, Chininum, $\overset{+}{Ch}$, ein weisses, krystallinisches Pulver, löst sich kaum in Wasser, leicht in Weingeist, auch in Äther (Unterschied vom Cinchonin!). Seine Salze zeichnen sich durch einen stark bitteren Geschmack aus und färben sich bei Zusatz von Chlorwasser und darauf von überschüssigem Ammoniak grasgrün.

Chininum sulfuricum. Das schwefelsaure Chinin, Chininsulfat ($Ch_2H_2SO_4 + 8aq.$), in feinen, weissen, glänzenden Nadeln, schwerlöslich in Wasser, leicht in Weingeist und in Säuren.

Prüfung des Chininsulfats: Es darf sich weder mit Salpetersäure (*Morphin*), noch mit konzentrierter Schwefelsäure röten (*Salicin*). In einer Mischung aus Chloroform und Alkohol muss es sich völlig beim Erwärmen lösen (Rückstand: *unorganische Salze*). Das schwefelsaure *Chinidin* ähnelt dem Chininsulfate sehr, löst sich aber leichter in Wasser; eine Beimengung desselben veranlasst daher, wenn man 2 Teile Chininsulfat mit 20 Teilen kaltem Wasser schüttelt und 5 Teile Filtrat mit 7 Teilen Ätzammoniakflüssigkeit versetzt, eine dauernde Trübung (durch ausgeschiedenes Chinidin). Ein *Cinchonin*gehalt wird beim Fällen der sauren Lösung mit Salmiakgeist und Schütteln mit Äther durch eine Trübung konstatiert, da sich zwar das Chinin, aber nicht das Cinchonin im Äther auflöst.

Chininum bisulfuricum. Löst man 3 Teile Chininsulfat in 2 Teilen verdünnter Schwefelsäure, so krystallisiert das doppeltschwefelsaure Chinin (ChH_2SO_4) aus, welches sich im Wasser leicht und bläulichschillernd auflöst.

Chininum hydrochloricum. Das salzsaure Chinin, $ChHCl + 2aq.$), bildet feine, weisse, glänzende Krystallnadeln, die

*) So genannt, weil man ihm (fälschlich) die narkotischen Eigenschaften des Opiums zuschrieb.

sich in 20 Teilen Wasser lösen. Man stellt es aus dem schwefelsauren Chinin durch Zersetzung mit Chlorbaryum dar; schwefelsaurer Baryt scheidet sich dabei aus und die heiss abfiltrierte Flüssigkeit lässt beim Erkalten das Chininsalz auskrystallisieren.

Das gerbsaure Chinin, Chininum tannicum, erhält man als gelblichen, pulverigen Niederschlag beim Vermischen einer Chininsulfatlösung mit Tannin.

2. Das Cinchonin, Cinchoninum, $\overset{+}{\text{Cin}}$, unlöslich in Wasser wie in Äther, löslich in Weingeist; das schwefelsaure Cinchonin, Cinchoninum sulfuricum, krystallisiert in harten, glasglänzenden Säulen, die sich nur schwierig in reinem Wasser, aber leicht bei Säurezusatz auflösen.

Chinioidinum. Durch Ätzammoniak wird aus den Mutterlaugen der Chininbereitung ein Gemenge amorpher Chinabasen, das sog. Chinioidin, als harzähnliche, braune, in Wasser unlösliche Masse ausgefällt, welche sich in Weingeist, wie auch in verdünnten Säuren völlig auflöst und als wesentlichen Bestandteil Chinidin (Conchinin) enthält. Unorganische Beimengungen verraten sich durch einen Rückstand beim Einäschern, welcher nur sehr gering sein darf.

§ 275. Die Alkaloide der Strychnaceen. In den Strychnosarten wurden (von Pelletier und Caventou, 1818) zwei giftige Alkaloide, das Strychnin und Brucin, an eine Säure (Milchsäure oder Igasursäure?) gebunden, entdeckt. Man gewinnt sie aus den Strychnossamen (Brechnüssen, Nuces vomicae); Ignatiusbohnen u. a. Da sich das Brucin, nicht aber das Strychnin in Wasser auflöst, so bleibt ersteres in der Mutterlauge, nachdem das Strychnin auskrystallisiert ist.

a) Das Strychnin, Strychninum, $\overset{+}{\text{Str}}$, in weissen Krystallen von stark bitterem Geschmack, löst sich am besten in verdünntem Weingeist, nicht in wasserfreiem Alkohol, Äther und Wasser. Konz. Schwefelsäure löst es farblos, wird aber auf Zusatz eines Körnchens Braunstein oder eines Tropfens chromsaurer Kalilösung blau, darauf violett, endlich rot. Chromsaures Kali fällt aus seinen Salzlösungen schwerlösliches chromsaures Strychnin.

Strychninum nitricum. Das salpetersaure Strychnin (StrHNO_3) krystallisiert in weissen, seidenglänzenden Nadeln und löst sich leicht in heissem Wasser.

b) Das Brucin*), von milderer Wirkung wie das Strychnin, ist vorzugsweise im wässerigen Strychnosextrakte vorhanden und färbt Salpetersäure oder salpetersäurehaltige konz. Schwefelsäure rot. (Färbt Salpetersäure die Strychninsalze rot, so sind dieselben brucinhaltig.)

*) Abgeleitet von Brucea ferruginea, einem Strauche, von dem die giftige „falsche Angusturarinde“ stammt.

§ 276. Alkaloide der Colchicaceen. In der Herbstzeitlose (Colchicum autumnale) ist das giftige Colchicin, im Sabadillsamen Veratrin nebst Sabadillin enthalten. In der weissen Niesswurz (Rhizoma Veratri) findet sich neben dem Jervin ein Alkaloid, das man früher für Veratrin hielt.

Veratrinum. Das scharfgiftige Veratrin ist ein weisses Pulver, von welchem selbst die kleinste Menge in der Nase heftiges Niesen erzeugt; leichtlöslich in Weingeist und Äther, nicht in Wasser. Konz. Schwefelsäure löst es mit anfangs gelber, bald roter, später violetter Farbe. Dieselbe Reaktion besitzt Sabadillin, es löst sich aber nicht in Äther auf.

§ 277. Alkaloide der Ranunculaceen. Im Sturmhut (Aconitum Napellus) findet sich das stark giftige Akonitin, Aconitinum, ein weisses Pulver, welches in heissem Wasser zuerst wie ein Harz schmilzt und dann sich darin löst. Konz. Schwefelsäure löst es mit gelbroter, später braunroter Farbe (nicht karminrot, wie beim Veratrin!). Mit Phosphorsäure erwärmt, färbt es sich violett.

§ 278. Alkaloide der Solanaceen. Zahlreiche giftige Alkaloide finden sich in den Solanaceen, so das Atropin in der Tollkirsche (Atropa Belladonna), Daturin im Stechapfel (Datura Stramonium), Solanin im Nachtschatten (Solanum nigrum) und Kartoffelkraut, Hyoscyamin im Bilsenkraut (Hyoscyamus niger), sowie das flüssige und flüchtige Nikotin im Tabak (Nicotiana Tabacum).

Das Atropin, Atropinum, $\overset{+}{At}$, ist ein weissliches, in Wasser sehr schwer lösliches Pulver, welches selbst in kleinster Menge eine Erweiterung der Pupille bewirkt. Beim Erhitzen entwickelt es einen weissen Dampf mit einem feinen Blumenduft (nach Lilien).

Atropinum sulfuricum. Das schwefelsaure Atropin, ($At_2H_2SO_4$), löst sich leicht in Wasser und besitzt die Reaktionen des Atropins.

§ 279. Alkaloide der Umbelliferen. Das dem Nikotin sehr ähnliche, flüssige und flüchtige, höchst giftige Coniin, Coniinum, ist in allen Teilen des gefleckten Schierlings (Conium maculatum) enthalten. Es riecht nach Mäuseurin, löst sich in vielem Wasser auf und bräunt sich allmählich an der Luft.

§ 280. Alkaloide der Rubiaceen. Im Kaffee, chinesichen Thee, in der Guarana, sowie in den Cocablättern befindet sich ein gemeinsames Alkaloid als wirksamer Bestandteil, das Kaffeïn.

Coffeïnum. Es krystallisiert aus der heissgesättigten wässerigen Lösung in weissen, glänzenden Nadeln. Mit konz. Salpetersäure übergossen oder mit Chlorwasser im Wasserbade ab-

gedampft, hinterlässt es einen gelben Rückstand, der sich durch Ammoniak purpurn färbt. (Gleiche Reaktion mit der Harnsäure!)

In der Brechwurzel (Rad. Ipecacuanhae) findet sich das Emetin, im unreinen Zustande als Extractum Ipecacuanhae offizinell.

§ 281. Alkaloide der Papilionaceen. In der Kalabarbohne befindet sich das sehr giftige Physostigmin (Eserin), dessen Wirkung auf die Augen (es verengert die Pupille) benutzt wird. Seine Salzlösungen werden durch Sauerstoffanziehung an der Luft rot, endlich braun.

Physostigminum salicylicum. Das salicylsaure Salz, in weissen Krystallnadeln, ist das Haltbarste; es löst sich leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser auf.

§ 282. Alkaloide der Rutaceen. In den Jaborandiblättern (von Pilocarpus pennatifolius) ist das Pilokarpin enthalten.

Pilocarpinum hydrochloricum. Das salzsaure Salz stellt farblose, an der Luft sehr zerfliessliche Krystalle dar, welche einen starken Schweiss bewirken.

Praktische Übungen.

1. Prüfung des Opiums auf den Morphingehalt. a) Man digeriere einige Stunden lang 10 *g* feinzerriebenes Opium mit der zehnfachen Wassermenge, unter Beigabe von 2—3 *g* gepulverten Kalks, filtriere darauf, den Rückstand mit destilliertem Wasser nachspülend, und gebe zum klaren Filtrate 7 *g* Salmiak, worauf das Morphin auskrystallisiert. Man sammle es auf einem kleinen (gewogenen) Filter und wäge es nach dem Trocknen. — b) Nach Pharm. Germ. II. Man maceriert 8 *g* gepulpertes Opium mit 50 *g* Wasser 12 Stunden lang, filtriert 42,5 *g* davon ab und giebt 12 *g* Weingeist, 10 *g* Äther und 1 *g* Salmiakgeist hinzu, worauf man in einem verschlossenen Becherglase 12 Stunden stehen lässt. Das dann abgeschiedene Morphin wird auf einem gewogenen Filterchen gesammelt, nach dem Auswaschen getrocknet und gewogen.

2. Prüfung der Chinarinde auf Chinin. 20 *g* gepulverte Chinarinde werden in einem verschlossenen Glase mit 170 *g* Äther, 20 *g* Weingeist und 10 *g* Salmiakgeist 1 Tag maceriert und öfters umgeschüttelt. Dann giesst man 120 *g* klar ab, säuert mit Salzsäure an, verdampft den Äther und fällt aus dem filtrierten Rückstande das Chinin durch Kalilösung aus; nachdem der Niederschlag abfiltriert und etwas ausgewaschen ist, lässt man ihn lufttrocken werden (auf untergelegtem Fliesspapier), dann trocknet man ihn im Wasserbade auf einem tarierten Uhrglase.

Erkennung der offizinellen Alkaloide.

Man übergiesst eine kleine Probe des Alkaloids resp. seines Salzes auf einem Uhrglase mit 5—10 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und sucht durch Umrühren mit einem Glasstab die Lösung zu bewirken. Schliesslich betrachtet man, das Uhrglas auf ein Blatt weisses Papier stellend, die Färbung der Probe.

A. Die Probe nimmt eine gelbrote Färbung an: dieselbe wird
   a) bald karminrot, schliesslich violett . . . . *Veratrinum:*
   b) später braunrot . . . . . *Aconitinum.*

B. Die Probe bleibt farblos; man giebt ihr einen Tropfen verdünnte Salpetersäure zu.

a) Die Probe färbt sich rot.
   α) Die wässerige Lösung bleibt mit überschüssiger Kalilauge farblos und klar, giest aber auf Zusatz von Chlorammonium krystallinische Ausscheidung . . . . . *Morphinum.*
   β) Die wässerige Lösung wird durch überschüssige Kalilauge gerötet, nicht getrübt . . . . . *Apomorphin.*
b) Die Probe färbt sich gelb. Eine andere Lösung in Schwefelsäure, mit einer Spur Eisenschloridlösung versetzt und erwärmt, färbt sich blau . . . . . *Codeïnum.*
c) Die Probe bleibt farblos; man giebt einen Tropfen chromsaures Kali oder etwas Braunstein hinzu.
   α) Die Probe färbt sich vorübergehend violettblau, dann rot . . . . . *Strychninum.*
   β) Die Probe färbt sich nur gelb oder grünlich.
      aa) Die wässerige saure Lösung färbt sich auf Zusatz von Chlorwasser und überschüssigem Ätzammoniak grün: *Chininum.*
      bb) Statt der grünen Färbung erscheint eine gelbe Trübung: . . . . . *Cinchoninum.*
      cc) Es tritt weder Färbung noch Trübung ein.
         αα) Auf Platinblech erhitzt, stösst die Substanz einen weissen Rauch und Blütenduft aus: *Atropinum.*
         ββ) Mit Chlorwasser eingedampft, lässt sie einen gelblichen Rückstand, der durch eine Spur Ätzammoniak purpurn wird: . . . . . *Coffeïnum.*
         γγ) In rauchender Salpetersäure löst sich die Substanz mit blassgrünlicher Farbe . . . *Pilocarpinum.*

Die Substanzen des Tierkörpers.

46. Die tierischen Nährflüssigkeiten.

Blut, Fleischflüssigkeit, Milch.

§ 283. Was ist das Blut? Das Blut der höheren Tierklassen, wie des Menschen, ist eine an sich nur schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, in welcher Millionen sehr kleiner, roter Zellen, die sog. Blutkörperchen, schwimmen. Die Form der letzteren ist, wie Fig. 77 zeigt, bei den verschiedenen Tieren verschieden. (A die Blutkörperchen des Menschen, B des Vogels, C einer Amphibie, E wirbelloser Tiere, D Pilzzellen — alle unter mehrhundertfacher Vergrösserung.) Bei den Wirbeltieren besitzen die Blutzellen eine tiefrote

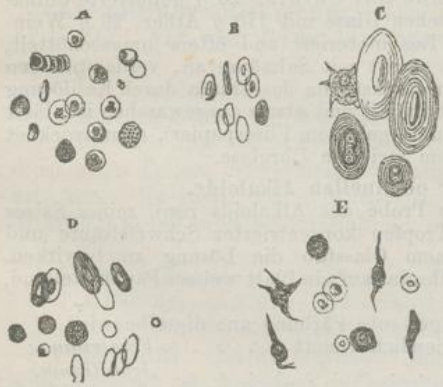


Fig. 77.

Farbe, welche sie vermöge ihrer grossen Zahl dem ganzen Blute gleichmässig erteilen.

Die eigentliche Blutflüssigkeit, das Blutplasma, ist eine strohgelbe, wässerige Auflösung zweier Eiweissstoffe: des Albumins (Eiweiss) und Fibrins (Faserstoff), welche neben Kohle, Wasserstoff und Sauerstoff auch Stickstoff und Schwefel ($^1/_2 - 1\,^1/_2\,\%$) enthalten. Man kennt die nähere Zusammensetzung und Formel für diese Stoffe noch nicht genauer. Mulder (ein holländischer Chemiker) hielt sie für Verbindungen des Sauerstoffs und Schwefels mit einem hypothetischen Radikal, dem er den Namen Proteïn gab; daher nannte er sämtliche Eiweissstoffe Proteïnkörper. Jedoch gelang es nicht, diese Theorie zu begründen.

Das Eiweiss oder Albumin zeichnet sich durch die Eigentümlichkeit aus, aus seiner wässerigen Lösung in der Siedhitze zu gerinnen. Man kann das geronnene Albumin durch die Verdauungsflüssigkeit des Magens, welche Pepsin enthält, wieder in Lösung überführen. Das Eiweiss findet sich, ausser im Blute, auch in den Vogeleiern, bei deren Abkochung es zu einer weissen Umhüllung des Dotters gerinnt, sowie in fast allen Pflanzensäften (als Pflanzenalbumin) gelöst.

Das Fibrin charakterisiert sich durch seine freiwillige Gerinnung, sobald das Blut dem Einflusse des Körpers entzogen worden, veranlasst daher die Gerinnung des erkaltenden Blutes. In koagulierter Form findet es sich in den Muskeln (als Muskelfibrin), auch im Samen der Gewächse (im Getreide als Kleber!).

Die Blutkörperchen enthalten neben einem Eiweisskörper (Globulin) einen roten Farbstoff, den Blutfarbstoff (Hämoglobin), welcher Eisen zu seinen Elementarbestandteilen zählt und beim Einäschern rotes Eisenoxyd zurücklässt.

Überlässt man das Blut ruhigem Erkalten, so gerinnt es, d. h. es scheidet ein tiefrotes Coagulum, den Blutkuchen (Cruor) ab, über welchem eine gelbliche Flüssigkeit, das Blutwasser (Serum), steht. Der stattfindende Prozess besteht in der freiwilligen Gerinnung des Fibrins, welches dabei die Blutkörperchen umschliesst und mit sich herabzieht. Wird dagegen frischgelassenes Blut mit einem Besen gequirlt, so schlägt sich das gerinnende Fibrin als zähe, weisse Fäden an das Reisig an, und das flüssig bleibende Blut bewahrt seine rote Färbung.

Die Blutkörperchen besitzen die für das Leben höchst wichtige Eigenschaft, beim Atmen Sauerstoffgas anzuziehen und, als Ozon, zu kräftigen Oxydationen — worin der Stoffwechsel zum Teil besteht — zu benutzen. Sie verdanken diese Eigenschaft dem Blutfarbstoff, der sich mit dem aufgenommenen Sauerstoff verbindet (zu Oxyhämoglobin). Sauerstoffaufnahme macht das Blut hellrot (arterielles Blut); beim Kreislauf durch den Körper verbraucht es diesen Sauerstoff zur Oxydierung der im Stoffwechsel abgängig gewordenen Teile, beladet sich dafür mit Kohlensäure und wird

blaurot (venöses Blut). Beim Passieren durch die Lungen giebt letzteres seine Kohlensäure ab und nimmt dafür wieder Sauerstoff auf (Atmungsprozess). Kohlenoxydgas, Blausäure, Arsen- und Schwefelwasserstoffgas wirken auf das Oxyhämoglobin zersetzend ein und benehmen den Blutkörperchen die Eigenschaft, bei der Atmung Sauerstoffgas aufzunehmen. Dadurch verhindern sie den Stoffwechsel und wirken direkt tödlich. Kohlensäure, Wasserstoffgas, Stickstoff zerlegen aber das Oxyhämoglobin nicht, wirken daher nicht direkt giftig, sondern nur dann erstickend, wenn sie in grösserer Menge zugegen sind (durch Abwesenheit des notwendigen Sauerstoffes).

§ 284. Fleischflüssigkeit. Die Muskelfaser birgt eine Flüssigkeit, welche Eiweiss enthält, neben gewissen organischen, stickstoffhaltigen Körpern, die man früher unter der Bezeichnung Osmazom zusammenfasste, jetzt aber in Kreatin*) und Kreatinin unterscheidet. Beide sind krystallisierbar, das letztere eine starke Salzbase (Alkaloid) und leicht aus dem Kreatin hervorgehend. Ausserdem finden wir in der Fleischflüssigkeit Milchsäure und einen eigenen Zucker (Inosit), neben vielen Kalisalzen.

Die Bestandteile der Fleischflüssigkeit sind, mit Ausschluss des Eiweisses, im Liebigschen Fleischextrakt, Extractum Carnis Liebig, enthalten. Man gewinnt dasselbe durch wiederholtes Anstossen des zerhackten Fleisches mit kaltem Wasser, Auspressen, Aufkochen des Saftes, wobei das Eiweiss ausgeschieden wird, und Eindampfen des Filtrates zur Extraktkonsistenz. Amerika (Buenos-Ayres) sowie Australien liefern Fleischextrakt, ersteres aus Büffelfleisch, letzteres aus Schaffleisch.

§ 285. Was ist die Milch? Die Milch ist eine emulsionartige Mischung feinverteilter Fett-Tröpfchen in einer wässerigen Flüssigkeit. Das Fett ist Butterfett, die Flüssigkeit eine Lösung von Käsestoff (Kaseïn) und Milchzucker nebst Salzen. Infolge der gleichmässigen Verteilung der Fettkügelchen und wässerigen Flüssigkeit erscheint die Milch undurchsichtig, da das Licht durch das fortwährende Passieren ungleicher Medien absorbiert wird.

Der Käsestoff, Kaseïn, gehört zu den Eiweissmaterien und unterscheidet sich vom Albumin und Fibrin dadurch, dass er weder freiwillig, noch beim Erhitzen gerinnt; dagegen gerinnt er durch Säuren, sowie durch den Labmagen des Rindes oder die daraus bereitete Labessenz (Liquor seriparus).

Auf der Koagulierung des Käsestoffs beruht die Gerinnung der Milch; dabei umschliesst das Kaseïn das Butterfett und scheidet sich als Käse ab von einer schwach trüben, wässerigen Flüssigkeit, den Molken, Serum Lactis. Der Käse besteht also aus Kaseïn und Butterfett, die Molken enthalten den Milchzucker nebst

*) Kreatin von κρέας (Fleisch).

den Salzen gelöst. Man unterscheidet süsse Molken, die man durch Zusatz von Labessenz zu der 200fachen Menge lauwarmer Milch bereitet, und saure Molken, Serum Lactis acidum, durch Zusatz von 1 Proz. Weinstein zu siedend heisser Milch gewonnen. Nimmt man statt des Weinsteins Alaun, so erhält man die Alaunmolken, Serum Lactis aluminatum; bei Anwendung von Tamarindenmus die Tamarindenmolken, Serum Lactis tamarindinatum.

Die freiwillige Gerinnung der Milch gründet sich auf die Selbstsäuerung derselben, indem der Milchzucker in Milchsäure übergeht.

Man nennt diese Selbstsäuerung saure Gährung; als Gährungserreger wirkt der Käsestoff; der Vorgang selbst ist das Zerfallen eines Moleküls Milchzucker in 4 Mol. Milchsäure:

$$\underset{\text{Zucker}}{C_{12}H_{24}O_{12}} = \underset{\text{Milchsäure.}}{4C_3H_6O_3}$$

Wir finden die Milchsäure dann sowohl in den Molken, wie im abgeschiedenen Käse. Diese Gährung ist von keiner Gasentwicklung begleitet und erfordert zum günstigen Fortgang laue Wärme (30° — 40°). Bei niederer Temperatur tritt geistige Gährung und Bildung von Essigsäure, bei höherer Wärme Bildung von Buttersäure ein.

§ 286. Die Milchsäure. **Acidum lacticum.** Die Milchsäure ($C_3H_6O_3$) ist eine farb- und geruchlose, sehr saure, sirupdicke Flüssigkeit, welche sich nicht verflüchtigen, mit Wasser- und Weingeist in allen Verhältnissen mischen lässt.

Die Milchsäure entsteht nicht allein bei der Säuerung der Milch, sondern auch bei der des Sauerkrautes, der Bohnen, Gurken u. a. m., stets von deren Zucker herstammend. Übrigens findet sie sich frei im Magensafte (neben Salzsäure) und der Fleischflüssigkeit.

Man gewinnt die Milchsäure aus der säuernden Milch unter Zusatz von Milchzucker, indem man sie bei 30—40° stehen lässt und von Zeit zu Zeit durch Zinkoxyd sättigt; aus dem Filtrate erhält man das milchsaure Zinkoxyd durch Krystallisation und zersetzt dasselbe durch Schwefelwasserstoffgas. Schwefelzink scheidet sich dann aus und die Milchsäure bleibt beim Abdampfen zurück.

Die Milchsäure bildet nur lösliche Salze, Laktate, von denen sich das Eisenoxydul- und Zinksalz am schwierigsten in Wasser auflösen. Man unterscheidet daher die Milchsäure von den meisten anderen Säuren dadurch, dass sie durch Bleizuckerlösung nicht gefällt wird. Ein besonderes Erkennungsmittel ist, dass sie durch übermangansaures Kali zu Aldehyd oxydiert wird.

Prüfung der Milchsäure auf Reinheit: Schwefelwasserstoffwasser darf sie nicht trüben (dunkle Trübung: *Eisen, Blei, Kupfer* u. a., weisse

Trübung: *Zink*); auch soll ihre wässerige Lösung nicht getrübt werden durch Baryumnitrat (weisse Trübung: *Schwefelsäure*), salpetersaures Silberoxyd (weisse Trübung: *Salzsäure*), oxalsaures Ammoniak (weisse Trübung: *Kalk*), überschüssiges Kalkwasser, weder in der Kälte (weisse Trübung: *Phosphorsäure*, *Weinsäure*), noch beim Erhitzen (*Citronensäure*); beim Erwärmen der Säure nehme man nicht den Geruch nach *Essigsäure* oder *Buttersäure* wahr. Mit Zinkoxyd im Wasserbad eingedampft, darf sie an Weingeist kein *Glycerin* abgeben.

§ 287. Milchsaure Salze.

a) **Ferrum lacticum.** Das milchsaure Eisenoxydul, Ferrolaktat ($Fe2C_3H_5O_3 + 3aq.$), krystallisiert aus einer Mischung von milchsaurem Natron mit Eisenchlorür oder Eisenvitriol in gelblich grünen Krusten; ein schwerlösliches Salz von schwachem, eigentümlichem Geruche. (Das milchsaure Eisenoxyd löst sich leicht in Wasser.)

Prüfung des Ferrolaktates: Die Lösung darf sich nicht trüben mit essigsaurem Bleioxyd (weisse Trübung: *Sulfat*, *Chlorid* u. a), noch angesäuert mit H_2S (dunkle Trübung: *Kupfer*, *Blei*). Ein Gehalt an *Zucker* wird durch die Trommersche Kupferprobe erforscht.

b) Das milchsaure Zinkoxyd, Zincum lacticum, wird aus der Lösung des Zinkoxyds in Milchsäure als weisse, nadelige Krystalle gewonnen, die sich in Wasser schwierig lösen.

Praktische Übungen.

Ferrum lacticum. Man lässt mehrere *l* Milch säuern, koliert, löst in der Flüssigkeit 100—200 *g* Milchzucker auf und neutralisiert täglich durch doppeltkohlensaures Natron (welches man in Stückchen anwende, und dessen Menge man notiere). Das Ganze befinde sich beständig in lauer Wärme (35°). Wenn keine weitere Säuerung mehr eintritt, kocht man auf, koliere und enge zur Syrupsdicke ein. Auf 3 Teile des verbrauchten doppeltkohlensauren Natrons werden 5 Teile reiner Eisenvitriol in seinem doppelten Gewichte warmen Wassers gelöst und der milchsauren Natronlösung beigemischt, worauf man einen Tag stehen lässt und in einem Seihtuche das krystallinisch ausgeschiedene milchsaure Eisenoxydul abpresst, worauf man dasselbe, wenn es Geruch besitzen sollte, nochmals mit etwas verdünntem Weingeist abwäscht, wieder abpresst und trocknet.

Fragen und Aufgaben.

1. Wieviel Milchsäure liefert der Milchzucker bei der Gährung? — Antw. Eine gleichgrosse Menge.

2. Wenn man in der Milch 8 % Milchzucker annimmt und zu 1 *l* derselben noch 100 *g* Milchzucker zugiebt — wieviel doppeltkohlensaures Natron wird zur Sättigung der entstehenden Milchsäure nötig sein? — Antw. In 1 *l* Milch sind hiernach 80 *g* Zucker; mithin entstehen 180 *g* Milchsäure, $C_3H_6O_3 : NaHCO_3 = 90 : 84$; $x = 168$ *g*.

47. Die tierischen Absonderungen.

Magensaft, Galle, Harn.

§ 288. Was enthält der Magensaft? Im Magensafte befindet sich eine mehr oder weniger grosse Menge freier Säure, Salzsäure und Milchsäure, daneben noch ein eigentümlicher Körper, in welchem das verdauende Prinzip liegt und dem man den Namen Pepsin*) gegeben hat.

Pepsinum. Das Pepsin wird als weisses Pulver durch Extraktion der Magenschleimhaut gewonnen, und zwar benutzt man hierzu den Magen des Schweines, sowie den vierten Magen (sog. Labmagen) des Kalbes. Durch Auflösen des Pepsins in Wein stellt man den Pepsinwein, Vinum Pepsini, dar. Auch ist das Pepsin der wirksame Bestandteil der Labessenz (Liquor seriparus), die man durch Behandlung der Schleimhaut des Kälberlabs mit Wein gewinnt. Es besitzt die Kraft, im Verein mit der Salzsäure die genossenen Eiweisskörper (Fleisch, Eier, Milch) aufzulösen und zur Verdauung zu bringen.

§ 289. Was ist die Galle? Die Galle, das Sekret der Leber, bildet eine dickliche, gelbe oder grüngelbe Flüssigkeit von höchst bitterem Geschmack, die beim Schütteln schäumt. Sie enthält, neben etwas unverseifbarem Fett (Gallenfett, Cholesterin), Schleim und Gallenfarbstoff, als wesentlichen Bestandteil zwei Natronsalze: glycocholsaures und taurocholsaures Natron. Die Glycocholsäure und Taurocholsäure sind gepaarte Säuren, indem sie durch Kochen mit Alkalien oder Säuren in Cholsäure**) und einen stickstoffhaltigen Paarling zerfallen. Dieser Paarling ist bei der Glycocholsäure das stickstoffhaltige Glycocoll (Leimsüss), bei der Taurocholsäure das stickstoff- und schwefelhaltige Taurin. In der Ochsengalle herrscht das glycocholsaure, in der menschlichen Galle des taurocholsaure Natron vor.

Die Galle reagiert frisch neutral, wird aber beim Stehen bald missfarbig, übelriechend und durch Ammoniakbildung stark alkalisch. Hervorgerufen wird diese sog. Gallengährung durch den sich zersetzenden Gallenschleim.

§ 290. Die Ochsengalle. Wird die frische Ochsengalle koliert und zur Extraktdicke eingedampft, so gewinnt man die eingedickte Ochsengalle, Fel Tauri inspissatum. Wenn man aber die Galle mit einer gleichen Menge Weingeist mischt, die filtrierte Flüssigkeit, nach Abdestillation des Weingeistes durch

*) Pepsin ist von πέψις (Verdauung) abgeleitet.
**) Von χόλος, Galle, abgeleitet.

Tierkohle entfärbt und zur Trockne eindampft, so gewinnt man die gereinigte Ochsengalle, Fel Tauri depuratum siccum, als gelbliches, hygroskopisches Pulver. Der Weingeist schlägt aus der Galle den Schleim nieder, die Tierkohle entzieht ihr zum grössten Teil den Farbstoff, sodass das Präparat fast nur aus dem glycocholsauren und taurocholsauren Natron besteht. Beim Verbrennen hinterlässt es eine geringe, weisse, alkalisch reagierende Asche (kohlensaures Natron).

§ 291. Was ist der Harn? Der Harn, das Exkret der Nieren, bildet eine schwachgelbe, etwas sauer reagierende Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch. Er enthält in wässeriger Lösung Harnstoff (3 %), Harnsäure (0, 1 %), sowie gewisse unorganische Salze (bis 2 %), von denen hervorzuheben sind: Chlornatrium und Phosphate von Natrium, Calcium und Magnesium. Der Gehalt an diesen Stoffen wechselt nach Art und Menge der genossenen Speisen; am grössten findet er sich im Morgenharn und bei tierischer Kost. Die pflanzenfressenden Tiere, wie die Pferde, Rinder, Schafe, führen im Harne Hippursäure statt der Harnsäure. (Vgl. § 267.)

Manche Salze gehen nach dem Genusse unverändert in den Harn über, z. B. Jodkalium, während die pflanzensauren (weinsauren, citronensauren) Alkalien als kohlensaure Salze darin entfernt werden; genossene Benzoësäure erscheint im Harne als Hippursäure.

§ 292. Der Harnstoff. Der Harnstoff (Urea) ist ein neutraler Körper, der mit Säuren krystallisierbare Verbindungen einzugehen imstande ist. Nach seiner Zusammensetzung ist er das Amid der Kohlensäure, Karbamid, $(NH_2)_2CO$, aus dem kohlensauren Ammoniak, $(NH_4)_2CO_3$, durch Austritt zweier Wassermoleküle entstanden. Der Harnstoff geht auch bei der Selbstentmischung des Harns wieder in kohlensaures Ammoniak über, indem er zwei Wassermoleküle aufnimmt. Nämlich:

$$\underset{\text{Harnstoff}}{(NH_2)_2CO} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O} = \underset{\text{kohlensaures Ammoniak.}}{(NH_4)_2CO_3}$$

Man kann den Harnstoff auch künstlich erhalten durch Erhitzen des cyansauren Ammoniaks, welches mit ihm isomer ist.

$$\underset{\text{cyansaures Ammoniak}}{(NH_4)CNO} = \underset{\text{Harnstoff.}}{\left.\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\right\} CO}$$

Der Harnstoff krystallisiert in farblosen, durchsichtigen, in Wasser leicht löslichen Säulen von salzigem Geschmack.

Wenn man Harn sich selbst überlässt, so zersetzt er sich freiwillig (Harngährung), wird durch Übergang des Harnstoffes

in kohlensaures Ammoniak alkalisch, nimmt den Geruch nach Ammoniak an und trübt sich durch reichliche Ausscheidung phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia ($MgNH_4PO_4 + 6$ aq.). Letzteres Doppelsalz löst sich nur schwer in reinem, nicht in ammoniakalischem Wasser. Die Harngährung wird durch den sich zersetzenden Schleim des Harnes eingeleitet und besteht in der Umwandlung des Harnstoffes in kohlensaures Ammoniak.

§ 293. Harnsäure. Die Harnsäure ist eine stickstoffhaltige organische Säure, ein weisses, in Wasser kaum lösliches Pulver, welches in geringer Menge durch die Phosphate im Harn gelöst gehalten wird und auf Salzsäurezusatz sich abscheidet. Die Schlangenexkremente, sowie der Vogelmist und Guano bestehen fast ausschliesslich aus Harnsäure und harnsaurem Ammoniak.

Es giebt eine grosse Zahl Oxydationsprodukte der Harnsäure, je nach Wahl und Einwirkung der Agentien: sie lassen auf eine sehr komplizierte Zusammensetzung der Harnsäure schliessen. Die Reaktion auf Harnsäure ist dieselbe wie auf das Kaffeïn: man dampft die Probe mit Salpetersäure zur Trockne und betupft den Rückstand mit Ammoniak, derselbe nimmt dann eine Purpurfarbe an (Murexid).

§ 294. Harnuntersuchung. In manchen Krankheiten enthält der Harn gewisse Bestandteile, welche für jene charakteristisch sind. So zeigt der Harn in der Zuckerruhr Glykose (Traubenzucker), in andern Leiden Albumin, Gallenbestandteile u. a. m.

Man konstatiert die Gegenwart von Zucker durch die sog. Trommersche Probe, indem man den Harn mit wenig Kupfervitriollösung und dann mit überschüssigem Ätzkali versetzt uud erhitzt; der Zucker zeigt sich durch Ausscheidung roten Kupferoxyduls an.

Die Anwesenheit von Eiweiss giebt sich an der Trübung des Harns beim Aufkochen zu erkennen. Um keine Täuschung durch phosphorsaure Salze zu erleiden, ist der Harn vor dem Kochen mit etwas Essigsäure schwach anzusäuern. — Auch kann man zum Harne Salpetersäure setzen, welche einen voluminösen Niederschlag hervorruft, wenn Eiweiss zugegen ist.

Gallenbestandteile verursachen eine hochgelbe Färbung des Harns und starkes Schäumen beim Schütteln.

Die Harnsedimente, sowie Harnsteine können bestehen aus Harnsäure, harnsaurem Ammoniak, phosphorsaurem oder oxalsaurem Kalk, phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia (krystallisiert) u. a. m. Harnsedimente enthalten oft Schleim, Eiter, Blut, Samenfäden u. dgl., welche am besten durch eine mikroskopische Untersuchung erkannt werden.

Praktische Übungen.

Fel Tauri depur. siccum. Man verdünne eine Quantität frischer Ochsengalle mit dem gleichen Gewichte Weingeist, filtriere nach einiger Zeit und verdampfe den Weingeist im Dampfbade (bei grösseren Mengen destilliere man ihn ab). Der rückständigen Flüssigkeit gebe man so viel Tierkohle (Ebur ustum nigrum) bei, bis sich eine filtrierte Probe nur mehr schwach gelb gefärbt zeigt; dann filtriere man sie und dampfe sie im Dampfbade unter Umrühren zur Trockne ein.

Die Zersetzungsprodukte der organischen Körper.

48. Die Produkte der trocknen Destillation.

§ 295. Was ist die trockne Destillation? Wenn man organische Körper in Retorten, bei Abschluss von Luft und Wasser, erhitzt, so setzt man sie der trocknen Destillation aus. Es entwickeln sich dabei zahlreiche Substanzen, zumal von kompliziert zusammengesetzten Materien. Der Sauerstoff derselben tritt bei Beginn der Destillation, in der anfänglich noch geringeren Hitze, mit dem Wasserstoff zu Wasser, mit der Kohle zu Kohlensäure und Kohlenoxydgas zusammen; es entstehen daher anfangs wässerige und gasförmige Produkte. Bei allmählich gesteigerter Temperatur bilden sich aus der Kohle und dem Wasserstoff schwerer-flüchtige, ölig-harzige Kohlenwasserstoffverbindungen, sowie leichtes und schweres Kohlenwasserstoffgas. Schliesslich restiert in der Retorte Kohle.

§ 296. Allgemeine Produkte der trocknen Destillation. Bei jeder trocknen Destillation erhält man viererlei:

1. ein Gas, — 2. ein wässeriges Destillat, — 3. ein harzig-öliges Destillat, den Teer, — 4. rückständige Kohle.

Während die gasförmigen Produkte die Destillation von Anfang bis zu Ende begleiten, erscheint das wässerige Destillat zu Anfang und nimmt an Menge immer mehr ab, dem Teer Platz machend; schliesslich geht gar keine wässerige Flüssigkeit, sondern nur Teer über. Kommt die Retorte in die Glühhitze, so beendigt sich die ganze Operation, und Kohle restiert in der Retorte.

Der Teer ist ein dunkelgefärbter Balsam, aus einem ätherischen Öle, dem Brandöle, bestehend, worin sich harzige Stoffe, Brandharze, aufgelöst befinden. Destilliert man den Teer mit Wasser, so geht das Brandöl mit den Wasserdämpfen über, während das Brandharz zurückbleibt.

Für die näheren Bestandteile dieser allgemeinen Produkte ist es von höchstem Belang, ob die der trocknen Destillation unterworfene Substanz Stickstoff enthält oder nicht. Der Stickstoff veranlasst nämlich die Bildung von Ammoniak und ammoniakalischen organischen Salzbasen, während stickstofffreie Materien saure Produkte mit vorwaltender Essigsäure erzeugen.

1. Die Produkte der trocknen Destillation stickstofffreier organischer Körper sind vorwiegend saurer Natur.

Die Gase bestehen teils aus Kohlenwasserstoffen, teils aus Kohlensäure und Kohlenoxydgas. Die wässerige Flüssigkeit enthält freie Essigsäure, der Teer sowohl sauerstoffhaltige Brandöle, zumal Karbolsäure, als auch sauerstoff-

freie, z. B. Benzol, Paraffin und Naphthalin. Die rückständige Kohle ist stickstofffrei.

2. *Die Produkte der trocknen Destillation stickstoffhaltiger organischer Körper sind vorwiegend ammoniakalischer Natur.*

Die Gase führen, ausser Kohlenwasserstoffen, freies Ammoniak, das wässerige Destillat reagiert durch freies und kohlensaures Ammoniak alkalisch und enthält ausserdem essigsaures Ammoniak, sowie auch Cyanammonium. Im Teer finden wir eine grössere Anzahl von Amid-, Imid- und Nitrilbasen, z. B. Phenylamin (Anilin). Die rückständige Kohle ist stickstoffhaltig. — Sofern die organischen Stoffe Schwefel enthalten, tritt in den Gasen auch Schwefelwasserstoff resp. Schwefelammonium auf.

Auf die Beschaffenheit der restierenden Kohle ist das Verhalten der verwendeten Materien von bestimmendem Einflusse. Gelangen diese nämlich ins Schmelzen, wie z. B. der Zucker, so erscheint ihre Kohle aufgequollen, glänzend, porös, ist leicht pulverisierbar, aber schwer verbrennlich und entbehrt der Eigenschaft, Farbestoffe und Gerüche aufzunehmen. — Schmelzen die Körper zwar nicht, enthalten sie aber schmelzende Bestandteile, wie das harzreiche Fichtenholz, so behält die Kohle wohl die ursprüngliche Form bei, ist aber glänzend, dicht und taugt ebenfalls wenig zur Entfärbung und Desinfektion. — Sobald aber gar keine Schmelzung eintritt, wie beim harzlosen Holze, bei den Knochen u. a., behält die Kohle die ursprüngliche Form des Körpers, erscheint stark porös und besitzt in hohem Grade die Fähigkeit, Flüssigkeiten zu entfärben und Gase in sich zu verdichten.

§ 297. Die trockne Destillation des Holzes. Je nachdem man das wässerige und ölige Destillat oder die restierende Kohle bezweckt, nimmt man die Destillation des Holzes in geschlossenen Behältern oder in sogenannten Meilern vor. Die Produkte sind saurer Natur, nämlich:

1. Der Holzessig. Zur Gewinnung des wässerigen Destillates und Teers bedient man

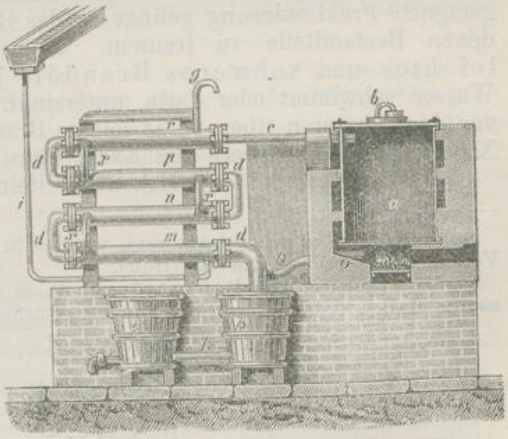


Fig. 78.

sich der Vorrichtung, wie sie Fig. 78 zeigt. Das Holz wird in dem eisernen Cylinder *a* erhitzt; die Dämpfe entweichen seitlich durch das Rohr *c* in die Kondensationsröhre *d*, welche nach Art des Liebigschen Kühlers (*g h i*) abgekühlt wird. Dabei entweichen die Gase bei *o*, das verdichtete Destillat sammelt sich aber in den Vorlagen *h* und *e*.

Acetum pyrolignosum crudum. Der gewonnene rohe Holzessig ist eine saure, wässerige Flüssigkeit von dunkler Farbe, in welcher mehr oder weniger Teerbestandteile schwimmen.

Acetum pyrolignosum rectificatum. Wird der Holzessig von dem Teer durch Rektifikation gereinigt, so liefert er den rektifizierten Holzessig, eine klare, schwachgelbe Flüssigkeit. Der Teer bleibt in der Retorte zurück.

Der Holzessig enthält, neben der Essigsäure (6 %), Methylalkohol*) (Holzgeist), essigsauren Methyläther, Aceton, etwas Karbolsäure u. a. Der Holzgeist ist zu 1 % darin enthalten und geht bei der Rektifikation mit über. Dem Karbolsäuregehalt verdankt der Holzessig den brenzlichen Geruch, sowie seine gährungs- und fäulniswidrigen (antiseptischen) Eigenschaften.

Das Aceton ist eine farblose, flüchtige Flüssigkeit von ätherischem Geruch, mischbar mit Wasser und ohne Reaktion auf Lackmus. Man gewinnt es rein durch Erhitzen trocknen essigsauren Kalkes, wobei kohlensaurer Kalk zurückbleibt:

$$\underset{\text{essigsaurer Kalk}}{Ca2C_2H_3O_2} = \underset{\text{kohlensaurer Kalk}}{CaCO_3} + \underset{\text{Aceton.}}{C_3H_6O.}$$

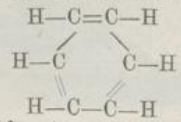
2. **Pix liquida,** Holzteer. Dem Holzessig folgt im weiteren Verlaufe der Destillation der braunschwarze Holzteer. Für sich der Destillation unterworfen, trennt derselbe sich in Brandöl, welches übergeht, und Brandharz, welches zurückbleibt. Durch geeignete Fraktionierung gelingt es, das Brandöl in seine verschiedenen Bestandteile zu trennen. Man unterscheidet zunächst leichtes und schweres Brandöl, je nachdem es auf dem Wasser schwimmt oder darin untersinkt. Das erstere destilliert vor dem letzteren über. Das leichte Brandöl besteht aus Benzol, Xylol u. a., das schwere aus Karbolsäure, Kreosot, Paraffin u. a.

a) Das Benzol**) (C_6H_6), auch Steinkohlen-Benzin genannt,

---

*) Methyl abgeleitet aus μετά, welches in der Zusammensetzung eine Veränderung anzeigt, und ὕλη (Holz).

**) Abgeleitet von Benzoësäure, da es durch Erhitzen des benzoësauren Kalkes entdeckt wurde. Die Strukturformel des Benzols ist:



Hier finden wir die Kohlenatome nicht in offener Reihe mit einander

der Hauptbestandteil des leichten Brandöles, geht bei 60—80° über und ist eine neutrale, farblose, ätherisch riechende, dünne Flüssigkeit, welche sich leicht entzünden lässt, auf dem Wasser schwimmt und mit demselben sich nicht mischt.

b) Die Karbolsäure oder das Phenol*) (C_6H_6O), ist der wesentlichste Bestandteil des schweren Brandöles. Der Zusammensetzung nach wird die Karbolsäure als der Alkohol des Radikals Phenyl (C_6H_5) betrachtet; sie unterscheidet sich aber sehr wesentlich von den Alkoholen dadurch, dass sie zugleich eine schwache Säure vorstellt und kein Aldehyd bildet. Man nennt solche Alkohole Phenole.

Acidum carbolicum crudum. Die rohe Karbolsäure ist eine dunkelfarbige, ätherisch-ölige Flüssigkeit, mit wechselndem Gehalte an reiner Karbolsäure. (Die Pharm. Germ. II. verlangt 90 % und stellt dies durch Schütteln der rohen Karbolsäure mit verd. Natronlauge fest.)

Acidum carbolicum (crystallisatum). Man gewinnt die reine Karbolsäure durch Behandlung der rohen Säure mit Kali, welches die Karbolsäure löst, aber nicht die anderen indifferenten, übelriechenden Brandöle. Von der Kalilauge wird sie durch Schwefelsäure wieder abgeschieden und durch Rektifikation bei 180° entwässert. Im wasserfreien Zustande krystallisiert sie in nadeligen, farblosen Krystallen, welche in gelinder Wärme schmelzen, sich in 20 Teilen Wasser, leicht in Weingeist, Äther, Glycerin und Ölen lösen und mit Eisenchlorid sich violettblau färben.

Die Karbolsäure zeichnet sich in hohem Grade durch fäulnis- und gährungswidrige (antiseptische) Eigenschaften aus, koaguliert Eiweiss und ist der konservierende Bestandteil des Rauches. Brom scheidet aus ihrer Lösung Tribromphenol ($C_6H_3Br_3O$) in weissen Flocken aus.

Prüfung: Die Karbolsäure muss sich in (20 Teilen) Wasser klar auflösen und ohne unangenehmen Geruch sein — andernfalls enthält sie *fremde Brandöle.*

Mit konzentr. Schwefelsäure mischt sich die Karbolsäure zu Karbolschwefelsäure, die der Ätherschwefelsäure analog zu-

---

verbunden, sondern einen geschlossenen Ring (Benzolkern) bildend, worin sie sich abwechselnd mit einfacher und doppelter Valenz binden. Werden die Wasserstoffatome des Benzols vertreten

a) durch Chlor, so entstehen Chlorbenzole (C_6H_5Cl bis C_6Cl_6);
b) durch (OH), so entsteht das Phenol (Karbolsäure), (CH_5,OH);
c) durch NO_2, so entstehen Nitrokörper: Nitrobenzol (C_6H_5,NO_2);
d) durch NH_2, so entstehen Salzbasen: Anilin, (C_6H_5,NH_2).

*) Phenol abgeleitet von φαίνω (leuchten), als Produkt bei der Bereitung des Leuchtgases; Karbolsäure von carbo (Kohle) und oleum (Öl).

sammengesetzt ist ($C_6H_5HSO_4$) und wie diese mit Baryt und Kalk lösliche Salze bildet.

Zincum sulfocarbolicum. Das karbolschwefelsaure Zinkoxyd (Zinksulfophenylat) ähnelt dem schwefelsauren Zinkoxyd, riecht jedoch meistens schwach nach Karbolsäure, löst sich in Wasser und auch in Weingeist auf und färbt Eisenchlorid violettblau.

Kreosotum.*) Im Buchenholzteer ist die Karbolsäure vertreten durch Kreosot, eine ätherisch-ölige, von der Karbolsäure im Geruch und in der Zusammensetzung etwas abweichende, leicht rötlich werdende Flüssigkeit, ebenfalls mit stark antiseptischen Eigenschaften begabt. Es unterscheidet sich von der Karbolsäure durch viel geringere Löslichkeit in Wasser (1 : 100), Unlöslichkeit in Glycerin, Mischbarkeit mit Kollodium (womit die Karbolsäure eine Gallerte bildet) und schmutzig grüne Färbung mit Eisenchlorid. Es ist ein Gemenge aus Kreosol und Guajakol.

c) In höherer Hitze als die Karbolsäure destilliert aus dem Holzteer das Paraffin, ein fester Kohlenwasserstoff, ohne Geruch und Geschmack, weiss, wachsartig, in sehr gelinder Wärme schmelzend (Unterschied vom Paraffinum solidum der Ph. Germ.) und weder von Alkalien, noch von Säuren angreifbar — daher sein Name: parum (wenig) affinis (verwandt).

d) Der Rückstand der Teerdestillation liefert, abgedampft, das Schiffspech, Pix navalis (P. nigra), ein schwarzes, sprödes Harz mit Teergeruch.

Übergiesst man den Holzteer mit heissem Wasser, so erhält man das schwachgelbe, säuerlich schmeckende und nach Teer riechende Teerwasser, Aqua Picis, welches karbolsäurehaltig ist.

In Russland gewinnt man den Teer des Birkenholzes und gebraucht ihn als Oleum Rusci, einen dunkelbraunen Balsam.

3. Die bei der Verkohlung in Meilern restierende Kohle ist die Holzkohle (Carbo vegetabilis).

§ 298. Die trockne Destillation der Steinkohlen. Die Steinkohlen, die verkohlten Reste einer untergegangenen, vorzeitlichen Vegetation, finden sich häufig gemengt mit eingestreutem Schwefelkies und zeigen auch einen Gehalt an Stickstoff. Daher weichen die Produkte der trockenen Destillation der Steinkohlen, die man zur Leuchtgasbereitung in den sog. Gasfabriken vornimmt, von denen des Holzes etwas ab.

1. Das gewonnene Gas, das Leuchtgas, besteht aus schwerem Kohlenwasserstoffgas (Ölgas), welchem es seine

*) Kreosot von κρέας (Fleisch) und σωτήρ (Erhalter).

Leuchtkraft verdankt, gemengt mit leichtem Kohlenwasserstoffgase, reinem Wasserstoff, Kohlenoxyd, Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff; von den drei letzteren muss es gereinigt werden.

Man lässt das Gas zunächst durch lange Röhren streichen, worin der Schwefelkohlenstoff mit den abgedunsteten Brandölen (Benzol u. a.) sich absetzt; dann leitet man das Gas durch Kalkmilch, zur Absorption des Schwefelwasserstoffs und der Kohlensäure, schliesslich durch verdünnte Schwefelsäure, zur Absorption des Ammoniaks.

2. Das wässerige Destillat, das Gaswasser, enthält kohlensaures und essigsaures Ammoniak, Schwefelammonium, neben Cyan- und Chlorammonium gelöst. Man verarbeitet es auf Ammoniak.

3. Der Steinkohlenteer, der Gasteer, besteht aus ähnlichen Stoffen wie der Holzteer. Das bei der Destillation desselben zuerst übergehende leichte Teeröl enthält Benzol (Steinkohlenbenzin), Xylol u. a., das nachfolgende schwere Teeröl enthält Karbolsäure*) und an Stelle des Paraffins das Naphthalin, einen krystallinischen, fettartigen Kohlenwasserstoff, von brennendem Geschmack und eigentümlichen Geruch. Im Teeröle finden wir auch eine Anzahl stickstoffhaltiger Salzbasen; vor allen zu nennen das Anilin ($NH_2C_6H_5$), eine farblose, flüchtig-ölige Flüssigkeit von gewürzigem Geruch und alkalischer Reaktion, welche durch Oxydationsmittel die verschiedenen Anilinfarben liefert.

4. Die rückständige Kohle, Kohks, führt mehr oder weniger Schwefeleisen und verbrennt schwerer, als die Steinkohlen selbst.

§ 298. Trockne Destillation tierischer Substanzen. Werden tierische Abfälle, wie Horn, Knochen, Blut u. dgl. erhitzt, so entstehen durch den Stickstoff-Reichtum dieser Materien stark ammoniakalische Produkte. Man gewinnt aus jenen Abfällen die Blutkohle und Knochenkohle als Rückstand, eine Stickstoffkohle, die zur Bereitung des Blutlaugensalzes, sowie als Entfärbungsmittel Anwendung findet. Nebenprodukte dieser Fabrikation sind:

1. Ein wässeriges Destillat, früher als Hirschhorngeist (Spiritus Cornu Cervi) offizinell, eine mit Tier-Brandöl geschwängerte Lösung von kohlensaurem Ammoniak.

2. Ein festes, sich im Retortenhals ansetzendes Sublimat, als Hirschhornsalz (Sal Cornu Cervi) ehedem gebräuchlich, ein mit Tier-Brandöl getränktes kohlensaures Ammoniak.

3. Ein Teer, das stinkende Tieröl oder Hirschhornöl, Oleum animale foetidum, ein braunschwarzer Balsam von

*) Dieses karbolsäurehaltige, schwere Teeröl, welches bei 150° siedet, führt im Handel den Namen Steinkohlenkreosot, ist aber vom echten Kreosot (aus Buchenholz) sehr verschieden.

höchst unangenehmem Geruch. Mit Wasser destilliert, liefert er ein ätherisches Brandöl, das ätherische Tieröl, Oleum animale aethereum, ein anfangs farbloses, aber sehr bald an der Luft sich bräunendes ätherisches Öl, ein Gemenge von alkalischen Amid-, Imid- und Nitrilbasen.

Das Hirschhornsalz, wie der Hirschhorngeist, werden jetzt aus dem reinen kohlensauren Ammoniak durch Zusatz des ätherischen Tieröls bereitet: Ammonium carbonicum pyrooleosum, resp. Liquor Ammonii carbonici pyrooleosi. Sie bräunen sich sehr bald an der Luft und riechen sowohl nach Ammoniak wie nach Tieröl.

Übersicht der Produkte der trocknen Destillation.

Material	gasförmige Produkte	wässeriges Destillat	öliges Destillat	Rückstand
Holz (stickstofffrei)	CO, CO_2 C_2H_4, CH_4 H	brenzliche Essigsäure. (*Holzessig.*)	Benzol, Xylol, Karbolsäure, Paraffin. (*Holzteer.*)	*Holzkohle*
Steinkohlen (stickstoffarm, schwefelhaltig)	CO, C_2H_4, CH_4, NH_3 H_2S, H. (*Leuchtgas.*)	kohlensaures und essigsaures Ammoniak, Schwefelammonium u. a. (*Gaswasser.*)	Benzol, Xylol, Karbolsäure, Naphthalin, Anilin. (*Steinkohlenteer.*)	*Kokks*
Horn, Knochen, Blut u. dgl. (stickstoffreich)	CO, C_2H_4, CH_4, NH_3 H	kohlensaures, essigsaures und freies Ammoniak, Cyanammonium. (*Hirschhorngeist.*)	flüchtige Amid-, Imid- und Nitrilbasen. (*Hirschhornöl.*)	*Blutkohle* *Knochenkohle*

Natürlich vorkommende Brandöle und Brandharze.

§ 300. Was sind Steinöl und Erdwachs? 1. Das Steinöl, Petroleum (Oleum Petrae), ist ein an manchen Orten aus der Erde quillendes, ätherisch-öliges Produkt unterirdischer Verkohlung, ein Gemenge verschiedener Kohlenwasserstoffe von grosser Analogie mit dem ätherischen Brandöle des Holzteers. Am längsten bekannt ist das persische, sowie das italienische Steinöl (letzteres rötlich), am häufigsten gebraucht das seit den letzten Jahrzehnten in Nordamerika durch Bohrung gewonnene Steinöl. Letzteres dient als Leuchtmaterial und muss zu dem Zwecke von seinen flüchtigeren Bestandteilen durch Abdestillieren derselben befreit werden. Die-

selben kommen als Petroleumäther und Benzin in den Handel. Erst die über 100° überdestillierten Anteile werden als gereinigtes Steinöl zur Beleuchtung verwendet. Der Rückstand in der Retorte wird zu Paraffinöl verarbeitet.

Benzinum Petrolei. Die Pharm. Germ. versteht unter Petroleumbenzin die zwischen 55° und 75° übergehenden Partieen des Steinöls, dessen flüchtigeren Anteile gewöhnlich den Namen Petroleumäther tragen. Eine farblose, dünne, sehr brennbare Flüssigkeit vom spez. Gew. 0,64—0,67, dem Benzol ähnlich, aber von weniger widrigem Geruche.

Paraffinum liquidum. Nachdem das Leucht-Petroleum überdestilliert ist, bleibt in der Retorte ein schwerflüchtiger, dickflüssiger Rückstand. Was davon bei 360° übergeht, ist ein farbloses Öl, das sog. Paraffinöl, welches zur Darstellung der Paraffinsalbe dient. — In Amerika reinigt man den am schwersten flüchtigen Rückstand der Steinöldestillation zu sog. Vaselin, einem salbenartigen Körper.

2. An einigen Orten (z. B. in den Karpathen) wird ein wachsweicher, gelber Kohlenwasserstoff, das sog. Erdwachs (Ozokerit) gefunden, welches im gereinigten Zustande weiss ist, als Ceresin in den Handel gebracht und unter dem Namen

Paraffinum solidum, festes Paraffin, zur Darstellung der Paraffinsalbe gebraucht wird. Es unterscheidet sich von dem viel leichter schmelzbaren eigentlichen Paraffin (aus dem Holzteer) durch seinen höheren Schmelzpunkt (74°—80°).

Prüfung des flüssigen und festen Paraffins: Beide dürfen bei 100° konzentr. Schwefelsäure nicht bräunen oder schwärzen, noch Natriummetall oxydieren (*sauerstoffhaltige Fette*).

Praktische Übungen.

1. Zincum sulfocarbolicum. Man bereitet zunächst Karbolschwefelsäure, indem man 6 Teile konzentr. Schwefelsäure mit 5 Teilen reiner Karbolsäure mischt und 8 Tage in mittlerer Temperatur stehen lässt. Dann wird die Michung mit ihrer zehnfachen Wassermenge verdünnt, durch kohlensauren Kalk (Kreide) gesättigt und nach der Filtration auf 10 Teile eingedampft. Man filtriert abermals (von dem ausgeschiedenen Gips) und giebt soviel Zinkvitriollösung (höchstens 7 ½ Teile Zinkvitriol) hinzu, bis kein Niederschlag mehr entsteht; die von dem entstehenden Gips abfiltrierte Flüssigkeit wird schliesslich zur Krystallisation abgedampft.

Erkennung und Prüfung der chemischen Präparate.

A. Qualitative Analyse.

Die Untersuchung eines Körpers auf seine chemischen Bestandteile ist Gegenstand der qualitativen chemischen Analyse. Hierbei handelt es sich ausschliesslich darum, welche chemischen Körper zugegen sind. Ist dies festgestellt, so folgt die zweite Frage, in welchen Mengeverhältnissen die Bestandteile mit einander verbunden oder gemischt sind; die Beantwortung dieser Frage ist Gegenstand der quantitativen chemischen Analyse.

Für den Pharmazeuten hat die qualitative Analyse hauptsächlichen Wert:

1. Zur Erkennung der chemisch-pharmazeutischen Präparate resp. Feststellung ihrer Identität;
2. zur Prüfung derselben auf ihre Reinheit.

I. Die Erkennung der chemischen Präparate.

A. Allgemeine Prüfung. (Vorprüfung.)

§ 301. Physikalische Charaktere. Man leitet die allgemeine Prüfung der chemisch-pharmazeutischen Präparate mit der Prüfung ihrer physikalischen Charaktere ein und berücksichtigt hierbei der Reihe nach den Aggregatzustand, die Farbe, den Geruch und Geschmack, sowie das spez. Gew. des Körpers und sein Verhalten an der Luft.

1. Der Aggregatzustand giebt sehr häufig wesentliche Erkennungsmerkmale ab. Hierbei muss zunächst beachtet werden:

a) ob der Körper tropfbarflüssig, oder
b) ob er fest ist; im letzteren Falle ob er
   α) krystallisiert oder
   β) amorph ist.

Die Flüssigkeiten zeigen häufig eine besondere Konsistenz. Eine dickliche, ölige Beschaffenheit finden wir bei *Acidum sulfuricum*, *Acidum lacticum*, *Liquor Ferri sesquichlorati* und *sulfurici oxydati*; Dünnflüssigkeit finden wir beim *Aether*, *Aether aceticus*, *Chloroformium* u. a.

Für die krystallisierten Körper ist die Krystallgestalt häufig charakteristisch. Als Beispiele mögen dienen:

in regelmässigen Würfeln: *Kalium jodatum, K. bromatum;*
in regelmässigen Oktaëdern: *Alumen;*
in quadratischen Tafeln: *Kalium ferrocyanatum;*
in rhombischen Tafeln: *Jodum, Barium chloratum, Kalium chloricum, Zincum aceticum, Acidum boricum;*
in rhombischen Säulen: *Kalium nitricum* (in längsstreifigen, abgestumpften, sechsseitigen Säulen), *Magnesium sulfuricum, Zincum sulfuricum, Natrium sulfuricum, Natrium aceticum* u. v. a.
in Rhomboëdern: *Natrium nitricum* (sehr ähnlich dem Würfel);
in sublimierten Stücken mit strahligem Gefüge: *Hydrargyrum chloratum* und *H. bichloratum*; mit faserigem Gefüge: *Ammonium chloratum.*

2. Durch eine besondere Färbung zeichnen sich aus:
grün: *Eisenoxydulsalze* (hellgrün), manche *Kupfersalze* (blaugrün), gewisse *Chromoxydverbindungen;*
blau: *Kupfersalze;*
rot: *übermangansaure Salze* (violettrot), *Chromsäure;*
gelb: *Eisenoxydsalze* (braungelb), *neutrale chromsaure Salze* (hellgelb), *Gold-* und *Platinsalze.*

3. Am Geruche sind viele Körper sofort zu erkennen:
Liquor Ammonii caustici durch seinen stechenden Geruch; *Chlorum* durch seinen erstickenden Geruch, *Chloroformium, Aether aceticus* durch ihren belebenden Geruch, *Acidum benzoicum* durch ihren benzoëartigen Geruch u. s. f.

Was den Geschmack betrifft, so lässt sich derselbe wegen der häufigen Giftigkeit der Chemikalien nur mit grosser Vorsicht ermitteln. Sämtliche *Schwermetallsalze* besitzen einen widrigen, sog. metallischen Geschmack, *Eisensalze* schmecken tintenartig, *Bleisalze* süsslich herbe, *Thonerdesalze* schrumpfend, *Magnesiasalze* bitterlich.

4. Das spezifische Gewicht ist häufig charakteristisch.
Durch eine bedeutende Eigenschwere zeichnen sich aus: *Acidum sulfuricum, Chloroformium* u. a.; durch eine sehr geringe: *Aether, Benzinum* u. a. Durch sein höheres spez. Gew. unterscheidet sich z. B. das Chloroform von den ihm äusserst ähnlichen Äthylenchlorid.

5. Das Verhalten an der Luft kennzeichnet manche chemischen Körper. So tritt ein:
schleuniges Verdunsten bei *Aether, Aether aceticus, Chloroformium, Benzinum;*
Feuchtwerden und endlich Zerfliessen infolge von Wasseranziehung bei *Kalium carbonicum, Tartarus boraxatus, Acidum chromicum* u. a.;
Zerfallen infolge von Verwitterung bei *Natrium phosphoricum, Natrium carbonicum* u. a.

§ 302. Verhalten beim Erhitzen. Nachdem man die sinnlichen Eigenschaften des fraglichen Körpers festgestellt hat, fährt man in der Vorprüfung fort durch Erhitzen einer kleinen Probe auf Platinblech oder in einem porzellanenen Glühschälchen. Hierbei können folgende Fälle eintreten:

1. Der Körper verflüchtigt sich ohne Rückstand.
Hierhin gehören die meisten *Mineralsäuren* (excl. Chromsäure

und Phosphorsäure), sämtliche *Ammoniak-* und *Arsenverbindungen*, *Quecksilber* und seine Verbindungen, *Jod* und *Brom*.

2. Der Körper verbrennt resp. verkohlt.

Hierhin zählen die *organischen Körper*. Hinterlassen sie auch in der Glühhitze einen fixen Rückstand, so liegt das Salz *einer organischen Säure* vor und zwar hinterlassen die Alkalisalze kohlensaures Alkali als Rückstand, kenntlich an der alkalischen Reaktion nach dem Anfeuchten mit Wasser. Die organisch-sauren Schwermetalle lassen aber reines Metalloxyd zurück, die der leicht reduzierbaren Metalle (Blei, Antimon u. a.) ergeben regulinisches Metall. (Solche Verbindungen darf man nicht auf Platinblech glühen, da letzteres mit dem Metalle zusammenschmilzt und durchlöchert wird.)

3. Der Körper schmilzt und hinterlässt dann einen festen Rückstand. Es liegt ein Körper mit *Krystallwasser* vor, z. B. *Natrium carbonicum*, *sulfuricum*, *phosphoricum* u. a., welche in ihrem Krytsallwasser schmelzen, dasselbe verdampfen lassen und dann wasserfrei zurückbleiben.

4. Der Körper bläht sich stark auf.

Dies thun *Borax* und *Alumen*.

5. Der Körper verändert seine Färbung.

Hierhin das *Zincum oxydatum*, welches gelb wird, beim Erkalten aber seine weisse Farbe wieder annimmt; *Cerussa* wird dauernd gelb.

6. Der Körper verändert sich nicht.

Hierhin die Oxyde der Schwermetalle, der alkalischen Erden, Thonerde, viele Salze.

§ 303. Verhalten zu Lösungsmitteln. Als Lösungsmittel wendet man zuerst reines Wasser an; wirkt dasselbe nicht in gewöhnlicher Temperatur, so erhitzt man zum Sieden. Beobachtet man auch dann keine Veränderung resp. Lösung, so fügt man Salpetersäure portionenweise zu und erhitzt nötigenfalls. Hiernach unterscheidet man:

1. In Wasser lösliche Körper: die *ätzenden* und *kohlensauren Alkalien*, die meisten *Säuren*, alle *salpetersauren* und *essigsauren Salze*, die meisten *schwefelsauren Salze* und *Chlormetalle*, die *Salze der Alkaloide* u. a. m.

2. Nicht in Wasser, aber in verdünnten Säuren lösliche Körper: die *kohlensauren*, *phosphorsauren*, *weinsauren alkalischen Erden* und *Schwermetallsalze*, die *reinen Alkaloide*, *Schwermetalloxyde* u. a. m.

3. Weder in Wasser, noch in verdünnten Säuren lösliche Körper: *Schwefel*, *Kohle*, *Zinnober*, *Quecksilberchlorür* und *-jodür*, die Sulfate von *Baryum*, *Strontium*, *Blei* u. a.

B. Spezielle Untersuchung.

§ 304. Was ist ein Reagens? Die spezielle Prüfung bedient sich der Reagentien. Man versteht unter einem Reagens ein Mittel, mittelst dessen man die Anwesenheit eines fraglichen Körpers konstatieren kann. Durch ein Reagens wird bei Anwesenheit des gesuchten Körpers irgend eine Erscheinung hervorgerufen, sei es ein Niederschlag, eine Gasentbindung, eine Färbung oder dgl. Bleibt die erwartete Erscheinung aus, so ist damit die Abwesenheit des fraglichen Stoffes nachgewiesen.

Man unterscheidet unter den Reagentien allgemeine und besondere. Erstere zeigen eine ganze Gruppe von Körpern an, letztere nur einen bestimmten Stoff.

Zu den allgemeinen Reagentien zählen in erster Reihe die Reagenspapiere, welche freie Säuren resp. Ätzalkalien anzeigen. Man benutzt hierzu:

1. blaues Lackmuspapier, mit einem wässerigen Auszuge von Lackmus (Lackmustinktur) getränktes Schreibpapier, ein Reagens auf *freie Säuren* und *saure Salze*, durch die es gerötet wird;

2. rotes Lackmuspapier, mittelst verdünnter Säure gerötetes Lackmuspapier, ein Reagens auf *ätzende Alkalien* und *kohlensaure Alkalien* (auch borsaure und kieselsaure Alkalien), durch die es gebläut wird;

3. Kurkumapapier, mittelst Kurkumatinktur gelb gefärbtes Schreibpapier, welches von *alkalischen Flüssigkeiten* gebräunt wird.

Bevor man zur weiteren Untersuchung schreitet, muss mittelst der genannten Reagenspapiere die Lösung des fraglichen Körpers auf seine Reaktion geprüft werden.

Die übrigen Reagentien sind:

Säuren: verd. Essigsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Gerbsäure, Weinsäure;

Gaslösungen: Chlor-, Schwefelwasserstoffwasser;

Ätzalkalien: Natronlauge, Kalkwasser, Ätzammoniak;

Schwefelalkalien: Schwefelammonium;

Salzlösungen: kohlensaures Natron, kohlensaures Ammoniak, phosphorsaures Natron, oxalsaures Ammoniak, essigsaures Kali, übermangansaures Kali, salpetersaurer Baryt, schwefelsaurer Kalk, schwefelsaure Magnesia, schwefelsaures Eisenoxydul, schwefelsaures Kupferoxyd, essigsaures Bleioxyd, salpetersaures Silberoxyd;

Chlorammonium, Chlorcalcium, Eisenchlorid, Platinchlorid, Quecksilberchlorid, Jodkalium, Ferrocyankalium, Ferridcyankalium, Rhodankalium:

Metalle: Zink, Kupfer, Eisen.

1. Auffindung des metallischen Bestandteils.

§ 305. Analytische Einteilung der Metalle.

1. Gruppe: Durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbare Metalle: *Blei*, *Kupfer*, *Kadmium*, *Wismut*, *Zinn*, *Antimon*, *Arsen*, *Quecksilber*, *Silber*, *Gold*, *Platin*.

2. Gruppe: Nicht durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung, jedoch durch Schwefelammonium fällbare Metalle: *Zink*, *Eisen*, *Mangan*, *Kobalt*, *Nickel*, *Chrom*, *Aluminium*.

3. Gruppe: Weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch Schwefelammonium, jedoch durch kohlensaures Natron fällbare Metalle: *Baryum*, *Strontium*, *Calcium*, *Magnesium*.

4. Gruppe: Weder durch Schwefelwasserstoff, noch Schwefelammonium, noch kohlensaures Natron fällbare Metalle: *Kalium*, *Natrium*, *Lithium* (*Ammonium*).

I. Gruppe.

Durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbare Metalle.

§ 306. Verhalten der hierhin gehörigen Metalle gegen Salzsäure. Die Ansäuerung der Lösung, welche mit Schwefelwasserstoff behandelt werden soll, geschieht durch Salzsäure. Hierdurch werden *Silber-*, *Blei-* und *Quecksilberoxydulsalze* als Chlormetalle ausgefällt, — zu unterscheiden durch ihr Verhalten zu heissem Wasser und zu Ammoniak.

Schwefelwasserstoff schlägt aus den Lösungen dieser Metalle schwarzes Schwefelmetall aus.

Bleisalze: *Schwefelwasserstoff* fällt schwarzes Schwefelblei.
Ätzalkalien fällen weisses Bleioxydhydrat, schwierig löslich in Natronlauge.
Salzsäure fällt weisses Chlorblei, welches sich in heissem Wasser auflöst, nicht in Ammoniak.
Schwefelsäure fällt weisses Bleisulfat.
Jodkalium fällt gelbes Jodblei.

Silbersalze: *Schwefelwasserstoff* fällt schwarzes Schwefelsilber.
Ätzalkalien fällen braunes Silberoxydhydrat, leichtlöslich in Ammoniak.
Salzsäure (Chlormetalle) fällt weisses Chlorsilber, in Ammoniak leicht löslich.

Quecksilberoxydulsalze: *Schwefelwasserstoff* fällt schwarzes Schwefelquecksilber.
Ätzalkalien fällen schwarzes Quecksilberoxydul.
Salzsäure (Chlormetalle) fällt weisses Quecksilberchlorür, welches durch Ammoniak schwarz wird.

§ 307. Verhalten der durch Salzsäure nicht fällbaren Metalle. Nicht durch Salzsäure werden niedergeschlagen: *Antimon-*, *Arsen-*, *Zinn-*, *Gold-*, *Wismut-*, *Kupfer-*, *Kadmium-*, *Quecksilberoxydsalze*. Man unterscheidet sie zunächst an der Farbe des Niederschlags durch Schwefelwasserstoff.

Antimonsalze: *Schwefelwasserstoff* fällt orangerotes Sulfid, in Schwefelammonium löslich, desgl. in (heisser) Salzsäure.

Arsen: *Schwefelwasserstoff* fällt gelbes Schwefelarsen, leichtlöslich in Schwefelammonium oder Ammoniak, nicht in Salzsäure.

Zink und Salzsäure erzeugen Arsenwasserstoffgas, das angezündet glänzendschwarze Flecken absetzt auf eine hineingehaltene Porzellanplatte; Silbernitratlösung schwärzt sich durch das Gas.

Silbernitrat fällt aus arsenigsauren Salzen gelbes Silberarsenit, aus arsensauren Salzen ziegelrotes Silberarseniat, beide löslich in Salpetersäure, wie in Ammoniak.

Zinnsalze: *Schwefelwasserstoff* fällt aus den Zinnoxydulsalzen braunes Zinnsulfür, aus den Zinnoxydsalzen gelbes Zinnsulfid.

Goldsalze: *Schwefelwasserstoff* fällt schwarzes Schwefelgold.

Ferrosulfat scheidet gelbes Goldpulver ab.

Zinnchlorür fällt braunvioletten Cassischen Purpur.

Wismutsalze: *Schwefelwasserstoff* fällt schwarzes Schwefelwismut.

Wasser zerlegt die Wismutsalze, sich milchig trübend.

Kupfersalze: *Schwefelwasserstoff* fällt schwarzes Schwefelkupfer.

Ammoniak im Überschuss färbt tiefblau.

Ferrocyankalium fällt rotbraunes Ferrocyankupfer.

Eisen überzieht sich mit roter Kupferschicht.

Quecksilberoxydsalze: *Schwefelwasserstoff* fällt schwarzes Sulfid, nur löslich in Königswasser.

Ätznatron (kali) fällt gelbes Quecksilberoxyd.

Ammoniak fällt weissen Präzipitat.

Kupferblech überzieht sich weiss.

Kadmiumsalze: *Schwefelwasserstoff* fällt gelbes Schwefelkadmium, unlöslich in Schwefelammonium.

2. Gruppe.

Durch Schwefelammonium fällbare, durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung nicht fällbare Metalle.

§ 308. Verhalten der hierhin gehörenden Metalle. Von den durch Schwefelammonium (nicht aber aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff) fällbaren Metallen werden gefällt:

1. Als Sulfide: *Zink, Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel;*
2. als Oxydhydrate: *Chrom* und *Aluminium.*

Man unterscheidet sie zunächst an der Farbe des Niederschlags.

Eisensalze: Schwefelammonium fällt schwarzes Schwefeleisen, leichtlöslich in Salzsäure.

Ätzalkalien fällen aus Eisenoxydulsalzen schmutziggrünes Oxydul, aus Eisenoxydsalzen braunrotes Oxyd.

Ferrocyankalium fällt aus Eisenoxydulsalzen hellblaues Cyanür, aus Eisenoxydsalzen dunkelblaues Berlinerblau.

Ferricyankalium fällt Eisenoxydulsalze dunkelblau, Eisenoxydsalze gar nicht.

Schwefelcyankalium färbt die Eisenoxydsalze rot.

Mangansalze: *Schwefelammonium* fällt aus den Manganoxydulsalzen rötlichweisses Schwefelmangan.

Ätznatron, mit etwas Mangansalz geschmolzen, giebt eine dunkelgrün lösliche Masse (mangansaures Natron).

Zinksalze: *Schwefelammonium* fällt weisses Schwefelzink, in Säuren, aber nicht in Natronlauge löslich.

Ätznatron wie *Ammoniak* fällen weisses Oxydhydrat, leichtlöslich im Überschuss des Alkalis.

Thonerdesalze: *Schwefelammonium* fällt weisses Thonerdehydrat, löslich in Natronlauge wie in Säuren, nicht in Ammoniak.

Ätznatron (kali) fällt weisses, gallertiges Oxydhydrat, löst es im Überschuss wieder auf; *Chlorammonium* scheidet es daraus wieder aus.

Ammoniak fällt weisses Oxydhydrat, im Überschuss nicht lösend.

Chromoxydsalze: *Schwefelammonium* fällt blaugrünes Oxydhydrat, löslich in Natronlauge, wie in Säuren.

Ätznatron (kali) fällt blaugrünes Oxydhydrat, löst es im Überschuss.

§ 309. Verhalten gewisser Salze der alkalischen Erden. Im Falle der zu prüfende Körper ein phosphorsaures, oxalsaures oder weinsaures Salz einer alkalischen Erde (Baryt, Strontian, Kalk, Magnesia) ist, wird derselbe durch Schwefelammonium in ähnlicher Weise wie die im vorigen § behandelten Metalle ausgeschieden. Diese Salze lösen sich nämlich nicht in Wasser, aber in verdünnten Säuren auf; wird nun die zur Lösung dienende Säure durch das Schwefelammonium neutralisiert, so entzieht sich jenen Salzen das Lösungsmittel, und sie scheiden sich wieder aus. Da sie weiss von Farbe sind, sich auch nicht in Ätzalkalien auflösen, kann man sie nicht wohl mit Thonerde- und Zinksalzen verwechseln.

Beim Glühen verwandeln sich die oxal- und weinsauren alkalischen Erden, letztere unter Schwärzung, in kohlensaure Salze, sodass der Rückstand mit Salzsäure aufbraust. Die phosphorsauren alkalischen Erden verändern sich beim Glühen nicht.

3. Gruppe.

Weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch Schwefelammonium, aber durch kohlensaures Natron fällbare Metalle — alkalische Erden.

§ 310. Verhalten der hierhin gehörigen Metalle. Durch kohlensaures Natron werden die *alkalischen Erden* als weisse Karbonate ausgefällt. Der Niederschlag löst sich leicht in Salzsäure oder Salpetersäure und wird zunächst unterschieden durch das Verhalten dieser Lösung zu verdünnter Schwefelsäure, sowie zu kohlensaurem Ammoniak.

Calciumsalze: *Ammoniak* lässt ungetrübt.

Ammoniumkarbonat fällt weisses Calciumkarbonat.

Ammoniumoxalat fällt weisses Calciumoxalat, löslich in Mineralsäuren, nicht in Essigsäure.

Verd. Schwefelsäure fällt nur aus konzentrierter Lösung weisses Calciumsulfat. *Gipswasser* trübt nicht.

Baryum- und **Strontiumsalze:** *Ammoniak* fällt nicht.
Ammoniumkarbonat fällt weisses Karbonat.
Verd. Schwefelsäure, auch *Gipswasser,* fällen weisses Sulfat.
Mit Salzsäure befeuchtet färben die Baryumsalze die Weingeistflamme grün, die Strontiumsalze karminrot.

Magnesiumsalze: *Ammoniak* fällt weisses Oxydhydrat, löslich in Chlorammonium. (Saure Lösungen werden daher nicht gefällt.)
Ammoniumkarbonat trübt nicht.
Natriumphosphat fällt aus der mit Chlorammonium und Ammoniak versetzten Probe weisse phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, löslich in Säuren.

4. Gruppe.

Weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch Schwefelammonium oder kohlensaures Natron fällbare Metalle: Alkalien.

§ 311. Verhalten der Alkalien. Die *Alkalien* werden weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch Schwefelammonium, noch durch kohlensaures Natron aus ihren Salzlösungen gefällt. Man unterscheidet sie an ihrer Flammenfärbung.

Natriumsalze färben die Weingeistflamme hochgelb.
Weinsäure, Platinchlorid lassen sie ungetrübt.

Kaliumsalze färben die Weingeistflamme schwachviolett, durch ein blaues Glas gesehen rot. Natrium verdeckt diese Färbung; will man Kalium neben Natrium wahrnehmen, muss man die Flamme durch ein blaues Glas betrachten, das die gelbe Natriumflamme durch ihr komplementäres Blau unsichtbar macht.
Weinsäure fällt aus den nicht zu sehr verdünnten Salzlösungen Weinstein als krystallinischen Niederschlag. (Kräftiges Umschütteln und Stehenlassen!)
Platinchlorid fällt gelbes Kaliumplatinchlorid.
(Bemerkenswert ist, dass beide Reagentien mit Ammoniaksalzen dieselbe Reaktion hervorrufen. Will man mit ihnen also auf Kalium untersuchen, so hat man zuvor die Prüfung auf Ammoniak anzustellen und bei dessen Gegenwart durch Glühen sämtliche Ammoniaksalze zu verjagen.)

Lithiumsalze färben die Weingeistflamme karminrot.

§ 312. Erkennung des Ammoniaks. Den Alkalien schliesst sich das *Ammoniak* an, ausgezeichnet durch die Flüchtigkeit aller seiner Verbindungen beim Glühen. Man weist es in seinen Salzen dadurch nach, dass man es mittelst Ätzalkalien frei macht, entweder durch Erhitzen der Salzlösungen mit Natronlauge, oder des trocknen Salzes mit gepulvertem Kalk.

Das (freie) **Ammoniak** giebt sich zu erkennen:
1. durch seinen stechenden Geruch;
2. durch die (vorübergehende) Bläuung von befeuchtetem roten Lackmuspapier, welches man über die Probe hält;
3. durch die Bildung weisser Nebel, wenn man einen mit Salzsäure befeuchteten Glasstab in den Reagiercylinder über die Probe einführt.

2. Auffindung der Säuren, resp. der sie vertretenden Nichtmetalle.

§ 313. Analytische Einteilung der Säuren. Man teilt die Säuren resp. die sie vertretenden Nichtmetalle (Salzbildner, Schwefel) in folgende Gruppen ein:

A. Unorganische Säuren (beim Glühen nicht verkohlend).

1. Gruppe. Durch Baryumnitrat aus neutraler Lösung fällbare Säuren: *Schwefelsäure, Phosphorsäure, Borsäure, Oxalsäure*), Kohlensäure, Kieselsäure, Chromsäure.*

2. Gruppe. Durch Silbernitrat auch aus saurer Lösung fällbare Säuren: *Chloride, Bromide, Jodide, Cyanide, Sulfide.*

3. Gruppe. Weder durch Chlorbaryum, noch durch salpetersaures Silberoxyd fällbare Säuren: *Chlorsäure, Salpetersäure.*

B. Organische Säuren (beim Glühen verkohlend).

4. Gruppe. Durch Chlorcalcium resp. Kalkwasser fällbare Säuren: *Weinsäure, Citronensäure (Oxalsäure).*

5. Gruppe. Nicht durch Chlorcalcium fällbare, sich durch Eisenchlorid in neutraler Lösung anzeigende Säuren.

Benzoësäure, Bernsteinsäure, Baldriansäure, Essigsäure, Ameisensäure, Salicylsäure, Karbolschwefelsäure, Gerbsäure.

6. Gruppe. Weder durch Kalksalze, noch durch Eisenchlorid sich anzeigende Säuren: *Milchsäure.*

A. Unorganische Säuren resp. Salze.

§ 314. Verhalten zu Baryumnitrat. Von den hierhin zählenden Säuren scheidet die *Schwefelsäure* mit Bariumnitrat weisses Baryumsulfat selbst aus sauren Lösungen aus. Die Baryumsalze der *Phosphorsäure, Borsäure, Kohlensäure, Kieselsäure, Oxalsäure* und *Chromsäure* lösen sich in Salzsäure resp. Salpetersäure auf, scheiden sich also aus sauren Flüssigkeiten gar nicht aus.

a) Aus saurer Lösung fällbare Säuren.

Schwefelsäure und ihre Salze: *Baryumnitrat* fällt weisses Baryumsulfat, unlöslich in Säuren.
Bleiacetat fällt weisses, in Säuren unlösliches Bleisulfat.

b) Nur aus neutralen Lösungen fällbare Säuren.

Phosphorsäure und ihre Salze: *Baryumnitrat* fällt aus neutraler Lösung weisses Baryumphosphat, löslich in Salpetersäure.

---

*) Die Oxalsäure zählt in der Analyse zu den unorganischen Säuren, da sie und ihre Salze, auf Platinblech geglüht, nicht geschwärzt werden.

Silbernitrat fällt aus neutraler Lösung gelbes Silberphosphat, löslich in Salpetersäure wie in Ammoniak.

Magnesiumsulfat in Verbindungen mit *Ammoniak* fällt weisse, krystall. phosphorsaure Ammoniak- Magnesia, löslich in Säuren.

Borsäure und ihre Salze (mit Schwefelsäure benetzt) färben die Flamme grün.

Kurkumapapier färbt sich von der freien Säure oder der mit Salzsäure versetzten Salzlösung (nach dem Abtrocknen) rotbraun.

Oxalsäure und ihre Salze: *Chlorcalcium* fällt aus der neutralen oder ammoniakalischen Lösung weisses Kalkoxalat, löslich in Salzsäure, nicht in Natronlauge.

Gipswasser trübt ebenfalls weiss.

Kohlensaure Salze: *Salzsäure* treibt CO_2 als farb- und geruchloses Gas unter Aufbrausen aus.

Kalkwasser fällt weisses Calciumkarbonat.

Kieselsaure Salze: *Salzsäure* scheidet aus konzentr. Lösung gallertige Kieselsäure aus; zur Trockne verdampft, hinterterlässt die Probe beim Auflösen in Wasser sandiges Pulver (SiO_2).

Chromsäure und ihre Salze: *Baryumnitrat* fällt gelbes Baryumchromat, löslich in Säuren.

Salzsäure färbt die Lösung beim Erhitzen (oder bei Zusatz von Weingeist) grün und entwickelt Chlorgas.

Silbernitrat fällt rotes Silberchromat, löslich in Salpetersäure.

§ 315. Verhalten zu Silbernitrat. Fügt man zu der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung Silbernitrat, so erfolgt ein Niederschlag bei *Chlor-, Brom-, Jod-, Cyan-, Schwefelmetallen* resp. *Chlor-, Brom-, Jod-, Cyan-, Schwefelwasserstoff*. Man unterscheidet sie an der Farbe und der Löslichkeit des Niederschlages in Ätzammoniak.

Chloride: *Silbernitrat* fällt aus neutraler, wie aus saurer Lösung weisses Chlorsilber, leicht löslich in Ammoniak.

Bromide: *Silbernitrat* fällt gelblichweisses Bromsilber, in Ammoniak schwerlöslich.

Chlorwasser scheidet Brom aus; schüttelt man die Mischung mit Chloroform (oder Äther, CS_2), so färbt sich letzteres rotgelb. (Ein Überschuss von Chlorwasser ist zu vermeiden!)

Jodide: *Silbernitrat* fällt gelbliches Jodsilber, unlöslich in Ammoniak.

Chlorwasser scheidet Jod aus; schüttelt man die Mischung mit Chloroform (oder CS_2), so färbt sich letzteres violettrot. (Ein Überschuss von Chlorwasser ist zu vermeiden!)

Eisenchlorid macht ebenfalls Jod frei, welches zugesetzten *Stärkekleister* bläut.

Cyanide: *Silbernitrat* fällt weisses Cyansilber, in Ammoniak etwas schwierig löslich.

Eisenvitriol mit *Eisenchlorid* und *Natronlauge* der Probe zugesetzt und nach dem Erwärmen mit Salzsäure angesäuert, erzeugt Berlinerblau.

Sulfide: *Silbernitrat* fällt schwarzes Schwefelsilber.

Bleiacetat fällt schwarzes Schwefelblei.

§ 316. Verhalten der noch übrigen Säuren. Weder durch Baryum- noch Silbernitrat gefällt werden die *Salpetersäure* und *Chlorsäure*. Ihre Salze besitzen die gemeinsame Eigenschaft, auf glühenden Kohlen zu verpuffen.

Erwärmt man die Säuren resp. ihre Salze mit Salzsäure, so wird Chlor entwickelt, unter Abgabe gelber Dämpfe (Untersalpetersäure) resp. Gelbfärbung (Unterchlorsäure).

Salpetersäure und ihre Salze: *Eisenvitriol* färbt die mit konzentr. Schwefelsäure gemischte Probe dunkelbraun.
Chlorsäure Salze: *Konzentr. Schwefelsäure* färbt sie gelb, unter Aushauchung chlorartig riechender Unterchlorsäure.

B. Organische Säuren.

§ 317. Verhalten der Säuren zum Kalk. Giebt man zur freien Säure Kalkwasser im Überschuss, zu den neutralen Salzlösungen Chlorcalcium, so entsteht sofort ein weisser Niederschlag durch *Weinsäure* und *Oxalsäure* (die bei den unorganischen Säuren gefunden wird), dagegen erst in der Siedhitze durch *Citronensäure*.

Weinsäure und ihre Salze verkohlen beim Erhitzen mit dem Geruch nach gebranntem Zucker.
Kalkwasser resp. *Chlorcalcium* fällt schon in der Kälte weissen weinsauren Kalk, der sich in kalter Natronlauge auflöst.
Gipswasser trübt nicht (Unterschied von Oxalsäure).
Kaliumacetat scheidet krystallin. Weinstein ab (nach starkem Schütteln und Stehenlassen).
Citronensäure und ihre Salze verkohlen beim Erhitzen.
Kalkwasser resp. *Chlorcalcium* fällen nicht in der Kälte, aber in der Siedhitze Calciumcitrat, das sich beim Erkalten wieder löst.
Kaliumacetat löst ungetrübt.

§ 318. Verhalten zu Eisenchlorid. In ihren neutralen Salzlösungen, nicht immer aber als freie Säuren, geben mit Eisenchloridlösung

1. einen braunen Niederschlag: Die *Bernsteinsäure*, *Benzoësäure* und *Baldriansäure*;

Bernsteinsäure: *Eisenchlorid* fällt aus den neutralen Salzlösungen braunrötliches bernsteinsaures Eisenoxyd.
Salzsäure trübt die Salzlösungen nicht.
Benzoësäure: *Eisenchlorid* fällt aus den neutralen Salzlösungen gelbbraunes benzoësaures Eisenoxyd.
Salzsäure scheidet aus den Salzlösungen weisse, voluminöse Benzoësäure aus, die sich in Weingeist löst.
Baldriansäure: *Eisenchlorid* fällt braungelbes baldriansaures Eisenoxyd.
Salzsäure scheidet die ölige, starkriechende Säure ab.

2. eine Färbung, und zwar:

a) blutrote Färbung zeigt an: *Essigsäure* und *Ameisensäure*; Säurezusatz hebt die Färbung auf (Unterschied von den *Schwefelcyan*verbindungen);

Essigsäure und ihre Salze: *Silbernitrat* fällt aus konz. neutralen Salzlösungen weisses Silberacetat, löslich in heissem Wasser.
Ameisensäure und ihre Salze: *Silbernitrat* lässt ungetrübt; beim Erhitzen tritt aber Schwärzung (Reduktion) ein.

b) blauviolette Färbung zeigt an: *Salicylsäure*, *Karbolsäure* und *Karbolschwefelsäure*;

Salicylsäure und ihre Salze: *Salzsäure* scheidet aus den Salzlösungen weisse Salicylsäure, die sich in Weingeist löst.
Karbolsaure Salze: *Salzsäure* scheidet aus den Salzlösungen ölige Säure als schwere Schicht ab.
Karbolschwefelsaure Salze: *Salzsäure* scheidet nichts ab.

c) schwärzliche Färbung und Trübung zeigt an: *Gerbsäure*.

§ 319. Verhalten der noch übrigen Säuren. Zu den Säuren, welche weder durch Kalksalze, noch durch Eisenchlorid angezeigt werden, gehört die *Milchsäure*.

Milchsäure und ihre Salze: *Kaliumpermanganat* entwickelt beim Erhitzen Aldehyd mit seinem durchdringenden Geruche.
Bleiacetat lässt unverändert.

II. Die Prüfung der Chemikalien auf Reinheit.

§ 320. Allgemeine Gesichtspunkte. Soll ein chemisches Präparat auf seine Reinheit geprüft werden, so lassen sich folgende allgemeine Regeln aufstellen:

a) In Wasser lösliche Präparate müssen mit der hinreichenden Menge Wasser klare Lösungen geben. Rückstände oder Trübungen verraten fremde Beimengungen. Löst sich z. B. Acidum arsenicosum nicht vollständig in 15—20 Teilen siedendem Wasser, so ist es verunreinigt.

b) In Wasser unlösliche, aber in verdünnten Säuren oder in Weingeist lösliche Körper dürfen beim Schütteln resp. Kochen mit Wasser nichts an dasselbe abgeben. So darf Wasser mit Zincum oxydatum geschüttelt oder mit Magnesium carbonicum gekocht, beim Verdampfen (auf Platinblech) keinen Rückstand hinterlassen, andrenfalls enthalten jene Präparate, zufolge ungenügenden Auswaschens, Mutterlaugensalze.

c) Gänzlich unlösliche Körper dürfen an Wasser, Weingeist, Säuren resp. Alkalien nichts abgeben, z. B. Carbo pulveratus.

d) Flüchtige Körper dürfen beim Erhitzen (auf Platinblech oder in Glühschälchen) keinen feuerbeständigen Rückstand hinterlassen. Z. B. Acidum aceticum, Acidum hydrochloricum, Acidum nitricum, Acidum sulfuricum, die Ammonium-Präparate, Quecksilberverbindungen.

e) Verbrennliche Körper dürfen, wenn sie auf Platinblech verbrannt werden, keinen Glührückstand hinterlassen. Z. B. Sulfur, Glycerin, sämtliche Alkaloïde und deren Salze.

§ 321. Spezielle Prüfung. Die Prüfung auf bestimmte Verunreinigungen geschieht nach denselben Methoden, welche bei der Erkennung der Chemikalien befolgt werden und im Vorhergehenden erörtert wurden.

Häufig wiederkehrende Untersuchungen sind folgende:

1. Mit *Schwefelwasserstoffwasser* und *Schwefelammonium* auf Schwermetalle im allgemeinen.

So prüft man die offizinellen Säuren, Alkalisalze u. a. mittelst Schwefelwasserstoffwasser auf Kupfer und Blei, die sich durch eine schwarze Trübung zu erkennen geben. Auf Eisen prüft man die Salpetersäure, den Weinstein u. a. in ammoniakalischer Lösung mittelst Schwefelammonium, wobei zur Verhütung der Ausscheidung des Eisenoxyds häufig eine kleine Menge Weinsäure zuvor zuzugeben ist.

2. Mit *Zink* und *Säure* auf Arsen.

So prüft man die Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salzsäure, das Natriumphosphat und Wismutsubnitrat auf einen Arsengehalt, indem man der sauren resp. angesäuerten Probe ein Stückchen reines Zink zugiebt, in den oberen Teil des Reagiercylinders einen Baumwollenpropf steckt und das Glas mit Filtrierpapier überdeckt, worauf man 1 Tropfen konz. Silbernitratlösung (1 : 2) gebracht hat. Bei Gegenwart von Arsen entwickelt sich Arsenwasserstoffgas, welches das Silbernitrat erst gelb färbt, dann mit einem schwarzen Rand umzieht, endlich gänzlich schwärzt. Da Schwefelwasserstoff ebenso wirkt, so ist dessen Gegenwart zu vermeiden, was durch einige Tropfen Jodlösung geschieht, die zuvor zur Probe zuzusetzen sind. (Das Jod verwandelt etwa vorhandene schweflige Säure in Schwefelsäure, selbst in Jodwasserstoff übergehend.)

3. Mit *Ammoniak* auf Kupfer.

So prüft man das Silbernitrat, Ferrosulfat u. a. mittelst überschüssigen Ammoniaks auf einen Gehalt an Kupfer, welches durch eine blaue Färbung der Flüssigkeit angezeigt wird.

4. Mit *Blutlaugensalzen* auf Eisen und Kupfer.

Man prüft den Alaun u. a. mit *Ferrocyankalium* auf Eisen, welches die Probe blau färbt. — Eisenoxydsalze, z. B. Eisenchlorid, erzeugen mit *Ferricyankalium* eine blaue Färbung, wenn sie Eisenoxydulsalz enthalten. — Eisenoxydsalze werden auch mittelst *Schwefelcyankalium* an der blutroten Färbung erkannt, z. B. in der Borsäure.

Ferrocyankalium dient beim Bleiacetat u. a. als Reagens auf Kupfer, mit dem es einen braunroten Niederschlag erzeugt.

5. Mit *Ammoniumoxalat* auf Kalk.

Die Anwesenheit von Kalk in der Weinsäure, Citronensäure, Weinstein, Magnesia u. a. wird an der weissen Trübung erkannt, welche oxalsaures Ammoniak hervorruft. (Freie Mineralsäuren dürfen nicht zugegen sein.)

6. Mit *Baryumnitrat* auf Schwefelsäure und deren Salze.

Die Alkalisalze, Säuren u. a. werden in neutraler oder saurer (aber nicht alkalischer) Lösung mit Baryumnitrat geprüft, welches durch weisse Trübung die Gegenwart von Schwefelsäure oder schwefelsaurer Salze anzeigt. Die Trübung verschwindet nicht bei Zusatz von Salpetersäure.

7. Mit *Silbernitrat* auf Chlor.

Eine der häufigsten Verunreinigungen sind Salzsäure resp. Chlormetalle, welche bei Zusatz von Silbernitrat zur neutralen oder sauren (aber nicht alkalischen) Probe einen weissen, käsigen Niederschlag hervorrufen. Letzterer löst sich nicht in Salpetersäure, aber leicht in Ammoniak.

8. Mit *Säuren* auf kohlensaure Salze.

Viele Körper, welche aus der Luft Kohlensäure anziehen, wie die Ätzalkalien, gebrannte Magnesia, Zinkoxyd u. a., werden mit überschüssiger Säure (Essigsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure) versetzt, welche die Kohlensäure unter Aufbrausen vertreibt.

9. Mit *Eisenvitriol* auf Salpetersäure und deren Salze.

Die Phosphorsäure, Eisenchloridlösung u. a., zu deren Bereitung Salpetersäure benutzt wird, prüft man auf einen Rückhalt an derselben, indem man die Probe mit $^1/_2$ Vol. konz. Schwefelsäure versetzt und Ferrosulfatlösung überschichtet oder einen Eisenvitriolkrystall hineinwirft. Bei Gegenwart von Salpetersäure entsteht eine tiefbraune Zwischenschicht.

10. Mit *Eisenvitriol* und *Eisenchlorid* auf Cyan.

Man prüft Jodkalium u. a. auf einen Cyangehalt, indem man die Lösung mit einem Körnchen Eisenvitriol und 1 Tropfen Eisenchlorid versetzt, mit Natronlauge übersättigt und schwach erwärmt; beim Übersäuern mit Salzsäure darf die Probe nicht blau erscheinen.

11. Mit *Eisenchlorid* auf Jod.

Die Brommetalle werden, zur Prüfung auf Jod, mit Eisenchlorid versetzt und mit Chloroform geschüttelt; letzteres darf nicht violett erscheinen (herrührend von dem durch das Eisenchlorid frei gemachten Jod).

12. Mit *Kaliumpermanganat* auf schweflige Säure.

Schwefelsäure, Essigsäure u. a. versetzt man mit kleinen Mengen Kaliumpermanganatlösung, welche entfärbt wird, sofern schweflige Säure zugegen ist.

Analytischer Gang
zur Erkennung der chemischen Präparate.

1. In Wasser oder verdünnten Säuren lösliche Körper.

A. Auffindung des metallischen Bestandteils.

I. Reagens: Salzsäure. Man fügt zur Lösung etwas Salzsäure.
1. Es entsteht ein weisser Niederschlag. — Man verdünnt die Mischung mit Wasser und erhitzt zum Sieden.
   a) Der Niederschlag löst sich im Sieden: Blei.
   b) Der Niederschlag löst sich nicht;
      Man fügt überschüssigen Salmiakgeist hinzu.
      α) Der Niederschlag löst sich auf: Silber.
      β) Der Niederschlag wird schwarz: Quecksilber als Oxydul.
2. Es entsteht kein Niederschlag. Man geht zu II. über.

II. Reagens: Schwefelwasserstoff. Man fügt zu der mit Salzsäure angesäuerten Probe Schwefelwasserstoffwasser.
1. Es entsteht ein gefärbter Niederschlag, und zwar ist derselbe:
   a) Orangerot: Antimon.
   b) Gelb; man übergiesst den Niederschlag mit überschüssigem kohlensauren Ammoniak.
      α) Er löst sich auf: Arsen.
      β) Er löst sich nicht, verschwindet aber beim Erhitzen mit Salzsäure: Kadmium.
   c) Kaffeebraun, in gelbem Schwefelammonium löslich und daraus durch Salzsäure gelb (Zinnsulfid) fällbar: Zinn als Oxydul.
   d) Weiss, bei grösserem Zusatz von H_2S gelb, dann braun, endlich schwarz werdend: Quecksilber als Oxyd.
   e) Sofort schwarz. Man prüft portionenweise die ursprüngliche Lösung.
      α) Ätzammoniak im Überschuss färbt tiefblau: Kupfer.
      β) Verdünnte Schwefelsäure fällt sie weiss: Blei.
      γ) Viel Wasser trübt sie milchig: Wismut.
      δ) Zinnchlorür fällt sie braunviolett: Gold.
      ε) Chlorammonium fällt sie gelb: Platin.
2. Es entsteht kein Niederschlag oder nur eine weisse Trübung (Schwefel); man geht zu III. über.

III. Reagens: Schwefelammonium. Zu der mit Schwefelwasserstoffwasser versetzten Probe gebe man überschüssigen Salmiakgeist und wenige Tropfen Schwefelammonium.

1. Es entsteht ein Niederschlag; derselbe ist:
   a) Schwarz. Man prüfe die ursprüngliche Lösung.
      α) Ferrocyankalium fällt sie tiefblau: Eisen als Oxyd.
      β) Ferridcyankalium fällt sie tiefblau: Eisen als Oxydul.
   b) Fleischrot: Mangan.
   c) Graugrün: Chrom als Oxyd.
   d) Weiss. Man übersättige die ursprüngliche Lösung mit überschüssiger Natronlauge.
      α) Der anfangs sich bildende Niederschlag löst sich wieder auf. Man giebt zu dieser alkalischen Lösung Chlorammonium.
         aa) Es entsteht ein gelatinöser Niederschlag: Aluminium.
         bb) Die Mischung bleibt ungetrübt, aber giebt mit Schwefelammonium einen weissen Niederschlag: Zink.
      β) Der Niederschlag löst sich in überschüssigem Kali (Natron) nicht wieder auf. Die reine Substanz löst sich nur in verdünnter Salz- oder Salpetersäure, welche Lösung durch Schwefelsäure gefällt wird. Auf Platinblech geglüht unveränderlich: Calciumphosphat.
2. Es entsteht keine Fällung. Man geht zu IV. über.

IV. Reagens: Kohlensaures Natron. Die Lösung wird mit kohlensaurem Natron versetzt.

1. Es entsteht ein weisser Niederschlag. Man löst ihn in Salzsäure und übersättigt mit kohlensaurem Ammoniak.
   a) Es erfolgt eine weisse Trübung. Man fügt zur ursprünglichen Lösung Gipswasser.
      α) Es tritt sofort Trübung ein: Baryum.
      β) Es tritt nach einiger Zeit Trübung ein: Strontium.
      γ) Es tritt keine Trübung ein, dagegen ruft oxalsaures Ammoniak in der wässerigen oder essigsauren Lösung weissen Niederschlag hervor: Calcium.
   b) Es entsteht keine Trübung; man fügt darauf phosphorsaures Natron zur Mischung und schüttelt kräftig um.
      Es entsteht ein weisser, krystallinischer Niederschlag: Magnesium.
2. Es entsteht keine Trübung. Man geht zu V. über.

V. Prüfung auf Alkalien. Man erhitzt die ursprüngliche Probe mit Natronlauge oder Ätzkalk.

1. Ein stechender Geruch zeigt an: Ammoniak.
2. Es entweicht kein Ammoniakgas. Man giebt zur ursprünglichen Lösung überschüssige Weinsäure und schüttelt kräftig um.
   a) Es entsteht ein weisser, krystallinischer Niederschlag: Kalium.
   b) Es entsteht kein Niederschlag. Man bringt den mit etwas Salzsäure befeuchteten Körper in die Weingeistflamme.
      α) Die Flamme färbt sich gelb: Natrium.
      β) Dieselbe erscheint karminrot: Lithium.

B. Auffindung der Säure resp. des Nichtmetalls.

a) Es tritt beim Erhitzen auf Platinblech keine Verkohlung resp. Verbrennung ein.

I. Reagens: Salzsäure. Man übergiesst die trockene, gepulverte Substanz mit Salzsäure und erwärmt gelinde.

1. Es entweicht ein Gas, bemerkbar am Aufbrausen oder am Geruch.
   - a) Das Gas ist ohne Farbe und Geruch: Kohlensäure.
   - b) Das Gas besitzt einen
     - α) Geruch nach faulen Eiern: Schwefel(metalle).
     - β) Geruch nach brennendem Schwefel.
       - aa) Zugleich trübt sich die Probe nicht: Schweflige Säure.
       - bb) Die Probe trübt sich dabei weiss (durch ausgeschiedenen Schwefel): Unterschweflige Säure.
     - γ) Geruch nach Bittermandelwasser: Cyan(metalle).
     - δ) Geruch nach Chlor.
       - aa) Der Körper ist farblos und färbt sich durch die Salzsäure gelb: Chlorsäure.
       - bb) Der Körper ist gelb oder gelbrot, wird durch die Salzsäure grün: Chromsäure.
       - cc) Der Körper ist violettrot, wird durch die Salzsäure farblos: Übermangansäure.
     - ε) Geruch und gelbe Dämpfe der Untersalpetersäure: Salpetersäure.

2. Es findet weder ein Aufbrausen, noch die Entwicklung eines Geruches statt. Man geht zu II. über:

II. Reagens: Salpetersaurer Baryt. Man giebt zur neutralen Lösung Baryumnitrat.

1. Es entsteht ein weisser Niederschlag. Man giebt Salpetersäure hinzu.
   - a) Der Niederschlag löst sich nicht auf: Schwefelsäure.
   - b) Der Niederschlag verschwindet. Man fügt zur reinen, völlig neutralen Lösung salpetersaures Silberoxyd.
     - α) Es entsteht ein gelber Niederschlag. Die ursprüngliche Probe hat mit Schwefelwasserstoff gegeben
       - aa) keine Trübung: Phosphorsäure.
       - bb) einen gelben Niederschlag: Arsenige Säure.
     - β) Es entsteht ein ziegelroter Niederschlag: Arsensäure.
     - γ) Es entsteht ein weisser Niederschlag.
       - aa) Die mit Salzsäure angesäuerte Probe färbt Kurkumapapier nach dem Trocknen rötlich: Borsäure.
       - bb) Die mit Essigsäure angesäuerte reine Probe (bei saurer Reaktion der Probe fügt man essigsaures Natron zu) wird durch Gipslösung weiss gefällt: Oxalsäure.

2. Es entsteht kein Niederschlag. Man geht zu III. über.

III. Reagens: Salpetersaures Silberoxyd. Man säuert die reine Probe mit Salpetersäure an und prüft mit Silbernitrat.
1. Es entsteht ein weisser oder gelber Niederschlag.
a) Der Niederschlag löst sich in Salmiakgeist leicht auf: Chlor.
b) Der Niederschlag löst sich in Salmiakgeist wenig oder gar nicht. Man giebt zur reinen Probe etwas Chlorwasser und Chloroform; letzteres färbt sich
α) gelb: Brom.
β) violett: Jod.
2. Es entsteht ein schwarzer Niederschlag: Schwefel(metalle).

b) Es tritt beim Erhitzen auf Platinblech Verbrennung resp. Verkohlung ein.

I. Reagens: Kalkwasser resp. Chlorcalcium. Die freie Säure übersättige man mit Kalkwasser; zur neutralen Salzlösung setze man etwas Chlorcalcium.
1. Es entsteht ein weisser Niederschlag, der sich in Natronlauge löst. Essigsaures Kali fällt die saure resp. mit Essigsäure versetzte Probe weiss: Weinsäure.
2. Die Probe bleibt klar. Man erhitze sie zum Sieden.
a) Es entsteht in der Siedhitze ein weisser Niederschlag: Citronensäure.
b) Es entsteht keine Trübung. Man geht zu II. über.

II. Reagens: Eisenchlorid. Man füge einige Tropfen Eisenchlorid zur neutralen oder genau mit Na_2CO_3 neutralisierten Probe.
1. Es entsteht ein Niederschlag.
a) Er ist hellbräunlich. Man fügt zur neutralen Salzlösung Salzsäure.
α) Es tritt weisse Fällung ein, die beim Aufkochen verschwindet: Benzoësäure.
β) Es scheidet sich eine baldrianartig riechende Ölschicht oben ab: Baldriansäure.
γ) Es findet keine Ausscheidung statt: Bernsteinsäure.
b) Es entsteht ein schwarzer Niederschlag: Gerbsäure.
c) Es entsteht ein tiefblauer Niederschlag: Ferrocyan(metalle).
2. Es entsteht kein Niederschlag, aber eine Färbung.
a) Eine blauviolette Färbung. Man fügt zur neutralen Lösung Salzsäure.
α) Es erfolgt eine weisse Fällung, welche sich beim Erhitzen auflöst: Salicylsäure.
β) Es wird nichts abgeschieden: Karbolschwefelsäure.
b) Eine blutrote Färbung, die durch Salzsäure verschwindet. Zur reinen Salzlösung giebt man Silbernitrat und erhitzt.
aa) Die Flüssigkeit bleibt klar: Essigsäure.
bb) Es tritt Schwärzung ein: Ameisensäure.
3. Es erfolgt weder ein Niederschlag, noch eine Färbung. Man fügt zur neutralen Probe essigsaures Bleioxyd.
Es entsteht kein Niederschlag; übermangansaures Kali und verdünnte Schwefelsäure entwickeln beim Erhitzen Aldehyd: Milchsäure.

2. In Wasser und verdünnten Säuren unlösliche Körper.

I. Man erhitzt eine trockene Probe im Probiercylinder.
1. Es findet Sublimation statt.
   a) Der Körper ist gelb,
      α) löslich in Schwefelkohlenstoff: Schwefel.
      β) unlöslich in Schwefelkohlenstoff: Quecksilberjodür.
   b) Der Körper ist weiss, in Königswasser löslich: Quecksilberchlorür.
   c) Der Körper ist rot, liefert beim Erhitzen mit Kalk Quecksilberspiegel.
      α) Er löst sich in warmem Weingeist: Quecksilberjodid.
      β) Er löst sich nicht in Weingeist auf: Zinnober.
   d) Der Körper ist schwarz, liefert beim Erhitzen mit Kalk Quecksilberspiegel: schwarzes Schwefelquecksilber.
   e) Der Körper ist glänzend, schwarz, in violetten Dämpfen flüchtig: Jod.
2. Es tritt keine Sublimation ein. Man geht zu II. über.

II. Man erhitzt eine Probe auf Platinblech zum Glühen.
1. Der Körper ist schwarz, verbrennlich: Kohle.
2. Der Körper ist weiss, unveränderlich. Feingepulvert mit Wasser geschüttelt giebt er ein Filtrat, das durch oxalsaures Ammoniak sich weiss trübt: schwefelsaurer Kalk.

Regeln beim Analysieren.

1. Zur Vorprüfung auf dem Platinblech verwende man die Substanz gepulvert.
2. Zum Auflösen einer Substanz, deren Löslichkeit nicht bekannt ist, verwende man dieselbe gepulvert und nur in geringer Quantität.
3. Man versäume niemals, sich von der Reaktion einer Probe gegen Lackmus zu vergewissern, bevor man mit Reagentien prüft.
4. Gewisse Reagentien, z. B. Schwefelwasserstoffwasser, sind in grösserer Menge zuzusetzen; in den anderen Fällen genügt eine geringe Menge des Reagenzes, beim Silbernitrat, Schwefelammonium u. a. sogar wenige Tropfen. (Ausgenommen hiervon sind die Fälle, in denen eine vollständige Ausfällung bezweckt wird.)
5. Färbungen beobachte man über einem hellen, Trübungen über einem dunklen Untergrunde: jene bei durchfallendem, diese bei auffallendem Lichte.
6. Bei krystallinischen Niederschlägen, z. B. Weinstein, warte man einige Zeit, da sie aus verdünnten Flüssigkeiten sich erst allmählich ausscheiden. Kräftiges Schütteln befördert ihre Bildung.
7. Die Schichtmethode d. i. das vorsichtige Überschichten des Reagenzes über der Probe (mittelst langsamen Herabrinnens, sicherer mittelst der Pipette) empfiehlt sich:
   a) Beim Aufsuchen von Spuren eines Körpers, da die in der Mittelschicht entstehende Reaktion durch den Vergleich mit den Schichten unter und über ihr deutlich hervortritt. (H_2S auf Metalle.)
   b) Wenn das Reagens erst bei einem gewissen Überschusse die beabsichtigte Reaktion giebt, da man durch Schichtung am sichersten zum Ziele gelangt. (Bsp.: Salpetersäureprobe durch Ferrosulfat.)

c) Im Falle das Reagens im Überschusse die Reaktion wieder aufhebt, gelangt die Reaktion stets in der Mittelschicht zur Wahrnehmung. (Bsp.: NH_3 auf Zinksalze, KJ auf Quecksilberchlorid.)

8. Beim Erhitzen halte man den Reagiercylinder quer über die Flamme, damit diese nicht ausschliesslich den Boden erhitze.
9. Um eine Flüssigkeit auf fixe Bestandteile zu prüfen, verdampfe man einige Tropfen auf einem blanken Platinbleche.
10. Zur Prüfung der Flammenfärbung führe man das Öhr des Platindrahts angefeuchtet in die gepulverte Substanz und dann in die Flamme.
11. Werden Niederschläge weiter untersucht, so versäume man niemals, sie zuvor gehörig auszuwaschen. Sollen sie getrocknet und gewogen werden, so verwende man nur ein glattes Filter (kein Sternfilter).
12. Spuren eines abdunstenden Gases nimmt man am sichersten wahr, nachdem man den Reagiercylinder eine Weile mit dem Finger verschlossen gehalten hat.

Aufgaben.

Wie unterscheidet man analytisch:

1. Verdünnte Schwefelsäure und Phosphorsäure? — Antw. Die Schwefelsäure giebt mit Baryumnitrat sofort einen weissen Niederschlag, die Phosphorsäure erst bei Zusatz von Ammoniak.
2. Schwefelsaures und kohlensaures Natron? — Antw. Das kohlensaure Natron braust mit Salzsäure auf, das schwefelsaure Salz nicht.
3. Salpetersaures Kali und salpetersaures Natron? — Antw. Das salpetersaure Kali scheidet mit Weinsäure krystallinischen Weinstein ab, das Natronsalz nicht.
4. Kohlensauren, phosphorsauren und schwefelsauren Kalk? — Antw. Der kohlensaure Kalk löst sich in Salpetersäure unter Aufbrausen, der phosphorsaure Kalk löst sich ohne Aufbrausen, der schwefelsaure Kalk löst sich nicht.
5. Schwefelsaures Natron und schwefelsaure Magnesia? — Antw. Das schwefelsaure Natron bleibt bei Zusatz von kohlensaurem Natron klar, die schwefelsaure Magnesia wird weiss gefällt.
6. Salpetersaures Kali und Chlorammonium? — Antw. Das Chlorammonium entwickelt mit Natronlauge Ammoniak, das salpetersaure Kali sprüht Funken auf glühenden Kohlen.
7. Bromkalium und Jodkalium? — Antw. Beim Schütteln mit Chlorwasser und Chloroform färbt sich letzteres durch Bromkalium gelb, durch Jodkalium violett.
8. Schwefelsaures Zinkoxyd und essigsaures Bleioxyd? — Antw. Essigsaures Bleioxyd giebt mit verd. Schwefelsäure weissen Niederschlag, das Zinksalz nicht.
9. Weinstein und Brechweinstein? — Antw. Der Brechweinstein scheidet mit Schwefelwasserstoffwasser, bei Zusatz einiger Tropfen Salzsäure, orangerotes Schwefelantimon ab; der Weinstein bleibt weiss.
10. Weinsäure und Citronensäure? — Antw. Die Weinsäure scheidet mit überschüssigem Kalkwasser (bis zur alkalischen Reaktion) sofort weissen Niederschlag ab, die Citronensäure erst beim Aufkochen.
11. Benzoësaures und salicylsaures Natron? — Antw. Das benzoësaure Natron scheidet mit Eisenchlorid einen gelbbraunen Niederschlag ab, das salicylsaure Salz färbt sich damit blauviolett.
12. Schwefelsaures und karbolschwefelsaures Zinkoxyd? — Antw. Das schwefelsaure Zinkoxyd giebt mit Baryumnitrat weissen Niederschlag, das karbolschwefelsaure Salz färbt sich mit Eisenchlorid blauviolett.

13. Schwefelsaures und salzsaures Chinin? — Antw. Die mit etwas Salpetersäure bewirkte wässerige Lösung des schwefelsauren Chinins wird durch Baryumnitrat, die des salzsauren Chinins durch Silbernitrat weiss gefällt.

14. Zinkweiss und Bleiweiss? — Antw. Das Zinkweiss färbt sich beim Erhitzen nur vorübergehend gelb, das Bleiweiss dauernd gelb; beim Übergiessen mit Salpetersäure braust das Bleiweiss auf, das Zinkweiss nicht oder kaum; die gewonnene Lösung wird durch Schwefelwasserstoffwasser geschwärzt, wenn Bleiweiss vorlag.

15. Wismutsubnitrat und Kalomel? — Antw. Das Wismutsubnitrat löst sich in verdünnter Salpetersäure und wird dann durch viel Wasser milchig getrübt; das Kalomel löst sich nicht in der Säure und wird durch Ammoniak schwarz.

16. Mennige und Quecksilberoxyd? — Antw. Mennige färbt sich mit Salpetersäure dunkelbraun, Quecksilberoxyd löst sich darin auf.

17. Quecksilberjodid und Zinnober? — Antw. Quecksilberjodid löst sich in Jodkaliumlösung, Zinnober nicht.

18. Braunstein und Grauspiessglanzerz? — Antw. Der Braunstein entwickelt mit Salzsäure Chlor, das Grauspiessglanzerz Schwefelwasserstoff.

19. Kupferoxyd und Kohle? — Antw. Das Kupferoxyd löst sich in Salzsäure zu einer blaugrünen Flüssigkeit, die Kohle nicht auf.

20. Salzsaures Chinin und Morphin? — Antw. Man löst etwas in konzentrierter Schwefelsäure und fügt einen Tropfen Salpetersäure hinzu, beim Morphin färbt sich die Probe rot, beim Chinin nicht. Löst man etwas in verdünnter Schwefelsäure, giebt Chlorwasser und dann Ammoniak zu, so färbt sich das Chininsalz grün.

Massanalyse.

(Quantitative Analyse.)

§ 322. Gewichts- und Massanalyse. Zur Bestimmung der Menge eines Körpers d. i. zur quantitativen Analyse dienen zwei Methoden: die Gewichtsanalyse und die Massanalyse. Erstere sucht den betreffenden Körper in einer bestimmten Form auf die Wage zu bringen und setzt sein Gewicht fest; entweder scheidet sie ihn in einer unlöslichen Verbindung ab, z. B. die Schwefelsäure als schwefelsauren Baryt, das Chlor als Chlorsilber, oder sie gewinnt ihn als Verdampfungs- und Glührückstand, wie z. B. die Alkalien als Sulfate. Hierbei vergeht aber über dem Auswaschen und Trocknen der Niederschläge, dem Eindampfen und Glühen viel Zeit.

Die Massanalyse bestimmt dagegen die vorhandene Menge eines Körpers nach dem Verbrauch eines Reagenzes, z. B. ein Alkali nach der zur Sättigung nötigen Säurenmenge, und umgekehrt eine Säure nach dem zur Sättigung derselben nötigen Quantum eines Alkalis.

§ 323. Die Methoden der Massanalyse. Eine Säure durch Sättigung mit einem Alkali zu bestimmen, nennt man Acidimetrie;

die Bestimmung eines Alkalis durch Sättigung mit einer Säure heisst Alkalimetrie.

Zur Ausführung dieser Analysen benutzt man also eine gewisse alkalische resp. saure Massflüssigkeit (Titreflüssigkeit) und zwar zur Bestimmung der Säuren *Normal-Kalilösung*, zur Bestimmung eines Alkalis *Normal-Salzsäure* (oder auch Normal-Salpetersäure). Man nennt diese Massflüssigkeiten normale, weil sie im *l* genau so viele *g* Substanz enthalten, als das Äquivalentgewicht derselben beträgt. Da das Äquiv. KHO = 56,0, das Äquiv. HCl = 36,5 ist, so enthält

1 *l* Normalkalilösung 56 *g* Kalihydrat,
1 *l* Normalsalzsäure 36,5 *g* Salzsäuregas.

Da sich nun die Säuren und Basen nach ihren Äquivalenten sättigen, so lässt sich leicht die verlangte Menge einer Säure finden, wenn man weiss, wieviel *ccm* Normalkali sich mit ihr sättigen, da jeder *ccm* Normalkali 56 *mg* (= 0,056 *g*) KHO enthält.

Ausser den Sättigungsanalysen führt man auch Oxydationsanalysen durch *übermangansaures Kali* oder *Jod* aus, indem man bestimmt, wie viel von diesen Körpern beansprucht wird, um eine oxydierbare Substanz zu oxydieren, z. B. Eisenoxydulsalze in Eisenoxydsalze, arsenige Säure in Arsensäure überzuführen.

Substanzen, welche aus Jodkalium Jod ausscheiden, z. B. freies Chlor, bestimmt man aus der Menge des freigemachten Jodes, welches man durch *unterschwefligsaures Natron* bindet, von dem man eine Zehntel-Normallösung vorrätig hält. Auf letztere ist die *Jodlösung* auch in Zehntelstärke gestellt. Diesen Zweig der Analyse nennt man Jodometrie.

Man führt auch Fällungen massanalytisch aus, z. B. die des Chlors durch eine *Zehntelnormal-Silberlösung*, die des Silbers durch eine *Zehntelnormal-Kochsalzlösung*. Beide enthalten $^1/_{10}$ Äquiv. $AgNO_3$ resp. NaCl im *l* gelöst.

Die massanalytischen Operationen.

§ 324. Acidimetrie. Zur Bestimmung der Säuren dient die Normal-Kalilösung, eine soweit verdünnte Kalilauge, dass davon gerade 1 Äquivalent = 56 *g* KHO im *l* enthalten sind und genau 15,8 *ccm* hinreichen zur Sättigung von 1 *g* krystallisierter Oxalsäure.

Da die Gegenwart der Kohlensäure auf das Lackmus störend wirkt, muss die Lauge möglichst kohlensäurefrei sein.

Die *acidimetrische Prüfung* geschieht unter Anwendung eines Indikators, gewöhnlich der Lackmustinktur, durch deren Übergang aus dem Gelbroten ins Blaue der Eintritt der Sättigung angezeigt wird. Zu der in ein Becherglas gewogenen und mit Wasser verdünnten Säure wird etwas Lackmustinktur

gefügt und dann so lange Normalkali aus der Bürette oder Messpipette zugetröpfelt, bis die rötliche Farbe der Flüssigkeit gerade in Blau übergegangen ist.

In neuerer Zeit benutzt man häufig als Indikator das Phenolphtaleïn, von dessen weingeistiger Lösung einige Tropfen hinzugefügt werden, welche durch das Auftreten einer roten Färbung die Sättigung anzeigen. Alkalien färben dasselbe intensiv rot, Säuren gar nicht; überschüssiges Alkali ruft daher eine Rötung der zuvor farblosen Probe hervor. Auch kann man sich der Kochenilletinktur bedienen, welche durch Alkalien violett wird; bei der Anwendung zeigt der Übergang der gelbroten in die violette Farbe das Ende der Reaktion an.

Berechnung: Die Zahl der verbrauchten Kubikcentimeter Normalkali werde mit dem Äquivalentgewicht der Säure multipliziert; das Produkt giebt die Menge der letzteren in Milligrammen an. — Bsp.: Sättigen 10 *ccm* Normalkali genau 10 *ccm* Essig, so sind in letzteren $10 \times 60 = 600$ Milligramm Essigsäure ($C_2H_4O_2 = 60$) enthalten; der Essig ist also 6prozentig.

§ 325. Alkalimetrie. Zur Bestimmung der Alkalien dient die Normal-Salzsäure, darzustellen durch Verdünnung von 140,0 *g Acidum hydrochloricum* (*purum*) zu 1 *l*.

Die *alkalimetrische Prüfung* geschieht gleichfalls unter Zuziehung von Lackmustinktur als Indikator. Man löst eine gewisse Menge des Alkalis in einem Becherglase in Wasser auf, fügt etwas Lackmustinktur hinzu und dann aus der Bürette oder Messpipette vorsichtig Normalsalzsäure, bis die blaue Farbe gelbrot geworden ist.

Auch die kohlensauren Alkalien lassen sich titrimetrisch bestimmen, da die Kohlensäure bei der Sättigung entweicht. Um hierbei die störende Einwirkung derselben zu vernichten, muss die Probe, nachdem sie zwiebelrot geworden ist, bis nahe zum Sieden erhitzt werden, worauf die blaue Farbe wieder erscheint und einen neuen Zusatz der Normalsäure erheischt. Man fährt damit so lange fort, bis die zwiebelrote Färbung beim Erhitzen nicht mehr in die blaue zurücktritt.

Berechnung: Die Zahl der verbrauchten Kubikcentimeter der Normalsalzsäure werde mit dem Äquivalentgewicht des Alkalis resp. kohlensauren Alkalis multipliziert; man erhält dann dessen Menge in Milligrammen. — Bsp.: Sättigen 23,5 *ccm* Normalsalzsäure 4 *g* Ätzammoniakflüssigkeit, so sind in letzterer $23{,}5 \times 17 = 399$ *mg* Ammoniakgas ($NH_3 = 17$) enthalten, d. i. sie ist nahezu 10prozentig.

§ 326. Oxydimetrie. Man bestimmt das Eisen durch Überführung in Oxydsalz mittelst Kaliumpermanganatlösung, von der man so lange zur Probe zutröpfelt, bis die rote Farbe nicht mehr verschwindet. Eines besonderen Indikators bedarf es

hierbei also nicht, da das Reagens selbst ihn bildet. Die Kaliumpermanganatlösung wird nicht nach dem Äquivalent dargestellt, sondern empirisch durch Auflösen von 1 *g* des Salzes zu 1 *l* Flüssigkeit. Von dieser Verdünnung werden 56 *ccm* verbraucht, um die frisch bereitete schwefelsaure Lösung von 0,1 *g* Eisendraht höher zu oxydieren.

Die *Prüfung mit Kaliumpermanganat* ist daher eine äusserst einfache und besteht im Zusatze desselben bis zum Eintritt der bleibenden Rötung. Bedingungen sind: starke Verdünnung der Probe und Ansäuerung mit verdünnter Schwefelsäure. Organische Stoffe werden ebenfalls von Kaliumpermanganat oxydiert, sind deshalb fernzuhalten, ebenso die niederen Oxydationsstufen des Stickstoffs. Die Kaliumpermanganatlösung wird aus einer Stehbürette (Gay-Lussacschen, englischen, Blasebürette) oder Messpipette zugetröpfelt.

Berechnung: Die Zahl der verbrauchten Kubikcentimeter Kaliumpermanganatlösung, durch 56 dividiert, giebt die in der Probe als Oxydulsalz vorhandene Menge metallischen Eisens in Decigrammen an. — Bsp.: Werden 112 *ccm* Kaliumpermanganatlösung verbraucht, um die Lösung von 1 *g* Eisenvitriol zu röten, so sind in letzterem $^{112}/_{56} = 2$ Decigramm metallisches Eisen als Oxydulsalz enthalten, der Eisenvitriol also ein reines Oxydulsalz.

§ 327. Oxydimetrie durch Jod. Zur oxydimetrischen Bestimmung der arsenigen Säure dient die Zehntelnormal-Jodlösung, welche im Liter 12,7 *g* ($^1/_{10}$ Äquiv.) Jod mittelst Jodkalium gelöst enthält. Dieses oxydiert alkalische Lösungen der arsenigen Säure zu Arsensäure, in Jodmetall übergehend.

$$As_2O_3 + 4J + 4NaHCO_3 = As_2O_5 + 4NaJ + 4CO_2 + 2H_2O.$$

Bedingung ist also Gegenwart eines Alkalis, das man aber als Bikarbonat zuzugeben hat, um dessen Nebenwirkung auf das Jod zu vermeiden.

Die *Prüfung mittelst Jodlösung* geschieht unter Anwendung einiger Tropfen Stärkelösung als Indikator; wenn kein Jod mehr durch die arsenige Säure in Jodid übergeführt wird, tritt die Blaufärbung der Stärke durch das freie Jod ein. Man fügt also zur Lösung der arsenigen Säure eine genügende Menge doppeltkohlensaures Natron nebst etwas Stärkelösung und tröpfelt aus der Stehbürette oder Messpipette so lange Jodlösung zu, bis die Probe bläulich gefärbt erscheint.

Berechnung: Da 4J auf As_2O_3 nötig sind, so giebt jeder verbrauchte Kubikcentimeter Jodlösung den vierzigsten Teil des Äquiv. der arsenigen Säure in Milligrammen = $^{198}/_{40}$ d. i. nahezu 5 *mg* an. — Bsp.: Entfärben 5 *g* Fowlersche Lösung 10 *ccm* Jodlösung, so enthalten sie $5 \times 10 = 50$ *mg* d. i. 1 % arsenige Säure.

§ 328. Jodometrie. Unter Jodometrie versteht man die Bestimmung des Jods durch Natriumthiosulfat (unterschweflig-

saures Natron). Von letzterem stellt man durch Auflösung von 24,8 *g* zu 1 *l* eine Zehntelnormallösung her, welche genau auf die kurz zuvor erwähnte Zehntelnormal-Jodlösung eingestellt ist, sodass sich beide Lösungen, Kubikcentimeter gegen Kubikcentimeter, Tropfen gegen Tropfen, binden. Das unterschweflige saure Natron führt bekanntlich das Jod in Jodnatrium über, dabei selber in tetrathionsaures Natron sich verwandelnd.

$$2Na_2S_2O_3 + 2J = Na_2S_4O_6 + 2NaJ.$$

Die *jodometrische Prüfung* geschieht unter Zuhilfenahme von Stärkelösung als Indikator, weil jede kleinste Menge freies Jod mit derselben blaue Jodstärke bildet. Die Natriumthiosulfatlösung ist vor dem Gebrauche stets einer Urprüfung zu unterziehen, da das Salz selten rein genug im Handel vorkommt. Man löst 0,3 *g* Jod nebst einer gleichen Menge Jodkalium in Wasser auf, fügt Stärkelösung hinzu und tröpfelt aus der Messpipette oder Stehbürette so lange Natriumthiosulfatlösung hinzu, bis die Probe sich entfärbt hat. Hierzu müssen 23,6 *ccm* verbraucht werden, anderenfalls ist die Normallösung darnach mit Wasser zu verdünnen resp. durch Salz zu konzentrieren. Aber man kann auch 10 *ccm* der Zehntel-Normaljodlösung mit etwas Stärkelösung versetzen und mit der Natriumthiosulfatlösung farblos titrieren: es müssen genau 10 *ccm* derselben verbraucht werden.

In derselben Weise lässt sich das freie Chlor bestimmen, da dasselbe eine äquivalente Menge Jod aus Jodkalium frei macht, welche alsdann durch Natriumthiosulfatlösung gemessen wird.

Berechnung: Die Zahl der verbrauchten Kubikcentimeter Zehntel-Natriumthiosulfatlösung giebt, mit dem zehnten Teil des Äquivalentgewichts des Jods resp. des Chlors multipliziert, dessen Menge in Milligrammen an. — Bsp.: Wenn zur Bindung des durch 25 *g* Chlorwasser aus 1 *g* Jodkalium frei gemachten Jods 28,2 *ccm* Zehntel-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden, so sind in den 25 *g* Chlorwasser $28,2 \times 3,55 = 100$ *mg* Chlor d. i. in 100 *g* desselben 400 *mg* = 0,4% Chlor enthalten.

§ 329. Fällungsanalysen. 1. Zur Bestimmung des an Metalle resp. Wasserstoff gebundenen Chlors, Broms, Jods und Cyans dient die Zehntelnormal-Silberlösung, welche 17,0 *g* Silbernitrat im Liter enthält. Dieselbe fällt eine äquivalente Menge der genannten Salzbildner als weissen resp. gelblichen Niederschlag aus.

Die *Ausführung der Analyse* besteht im Zusatze der Silberlösung bis zur völligen Ausscheidung, welche in neutralen Flüssigkeiten daran erkannt wird, dass bei Gegenwart von chromsaurem Kali ein weiterer Zusatz der Silberlösung rotes chromsaures Silber ausscheidet. Man wendet also einige Tropfen chromsaurer Kalilösung als Indikator an und beendet die Operation

dann, wenn der Niederschlag eine rötliche Färbung anzunehmen beginnt. So lange nämlich noch ein Chlorid, Bromid, Jodid oder Cyanid in der Probe gelöst vorhanden ist, wechselt dasselbe sich mit dem etwa gebildeten chromsauren Silber um, sodass letzteres dann erst dauernd entstehen kann, wenn die Ausscheidung der Salzbildner komplet geworden ist. Bedingung ist neutrale Reaktion der Flüssigkeit, da das chromsaure Silber durch Säuren gelöst wird.

Berechnung: Die Anzahl der verbrauchten Kubikcentimeter Silberlösung giebt durch Multiplikation mit dem Zehntel des Äquivalentgewichtes vom Chlorid resp. Bromid, Jodid, Cyanid die davon vorhandene Menge in Milligrammen an. — Bsp.: Wenn 27 *g* Bittermandelwasser zur Ausfällung 10 *ccm* Zehntel-Normalsilberlösung verbrauchen, so enthalten sie $10 \times 2{,}7 = 27$ *mg* Blausäure (HCN = 27) d. i. 1 pro Mille derselben.

2. In umgekehrter Weise dient die Zehntelnormal-Kochsalzlösung zur Bestimmung des Silbers. Man stellt sie durch Lösen von 5,85 *g* Chlornatrium zu 1 *l* dar und verfährt in der nämlichen Weise wie zuvor. 10 *ccm* dieser Massflüssigkeit müssen nach Zugabe einiger Tropfen chromsaurer Kalilösung genau 10 *ccm* Zehntelnormal-Silberlösung bis zur schwachen Rötung des Niederschlags verbrauchen.

Bsp.: Wenn 1,0 *g* salpeterhaltiger Höllenstein durch 20 *ccm* der Zehntelnormal-Kochsalzlösung völlig ausgefällt wird, sodass nach Zugabe von Kaliumchromat ein weiterer Zusatz der Silberlösung den Niederschlag rot färbt, so sind im ersteren $20 \times 17 = 340$ *mg* Silbernitrat enthalten d. i. das Präparat besitzt 34 Proz. davon.

Die massanalytischen Instrumente.

A. Zur Anfertigung der Massflüssigkeiten dienen:

1. Die Literflasche, eine Glasflasche, welche bis zu einer Marke im verengerten Halse bei 15° genau 1 *l* Wasser fasst;
2. eine Mischflasche und
3. ein Mischcylinder,

beide von unten nach oben abgeteilt und von verschiedener Grösse. Die grösseren fassen 500 oder 1000 *ccm* und sind in 10 oder 50 *ccm* geteilt, die kleineren fassen 100 *ccm* oder weniger und sind in einzelne *ccm* geteilt. Man gebraucht sie, wenn Flüssigkeiten in einem bestimmten Verhältnisse herzustellen oder mit Wasser zu verdünnen sind. Hat man z. B. eine Normalsäure, welche um $^1/_{10}$ zu stark ist, so giebt man in der Mischflasche zu je 100 *ccm* derselben 10 *ccm* dest. Wassers. Auch kann man sich dieser Gefässe zur Anfertigung kleinerer oder grösserer Mengen von Normallösungen bedienen.

B. Bei Ausführung der Analysen benutzt man:

1. Gläserne Büretten, in *ccm* von oben nach unten eingeteilte Röhren von gleicher Weite, welche zum Abmessen der angewendeten Massflüssigkeit dienen. Man hat sie von verschiedener Form und zwar:

a) Die Mohrsche Quetschhahnbürette (Fig. 78), eine beiderends offene Röhre, aus welcher man die Titreflüssigkeit durch ein unten angefügtes Stück Gummischlauch auslaufen lässt.

Der Gummischlauch ist mit einem kleinen, spitz zulaufenden Ausfluss-

röhrchen verbunden und mit einem Quetschhahne (Fig. 80) versehen, welcher im gewöhnlichen Zustande den Schlauch zusammendrückt und dadurch die Bürette schliesst. Beim Gebrauche drückt man mit dem Daumen und Zeigefinger auf die beiden Plättchen des Quetschhahns, wodurch derselbe Flüssigkeit austreten lässt und zwar je nach dem Druck in Strahle oder tropfenweise.

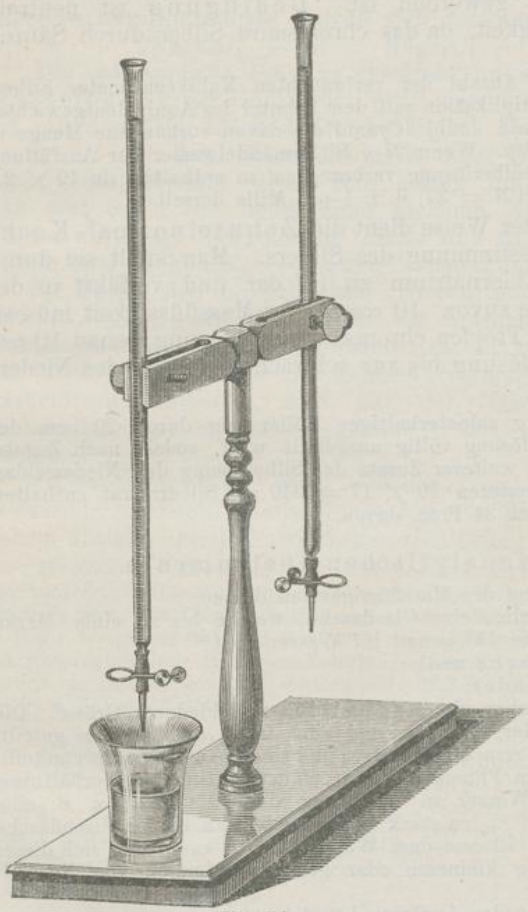


Fig. 78.
Mohrsche Quetschhahn-Bürette.

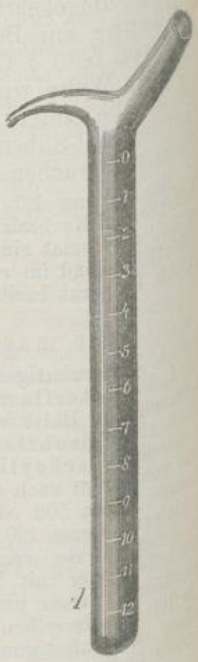


Fig. 79.
Englische Bürette.

Man kann diese Bürette in allen Fällen gebrauchen, mit Ausnahme bei Jod- und Kaliumpermanganatlösung, weil dieselben das Gummi angreifen. Für diese Fälle dienen Glashahnbüretten, welche an der Stelle des Gummischlauchs nebst Quetschhahn einen Glashahn besitzen.

b) Stehbüretten. Die Gay-Lussacsche Bürette, eine unten ge-

schlossene, daselbst mit einem Holzfusse versehene Glasröhre, welche von unten herauf eine feine Ausflussröhre zur Seite hat, aus der beim Neigen der Büretten die Massflüssigkeit ausläuft.

Eine andere Form der Stehbürette ist die englische Bürette (Fig. 79), welche keine besondere Ausflussröhre besitzt, daher weniger zerbrechlich ist. Sie läuft am oberen Ende in eine umgebogene, feine Ausflussspitze aus, neben welcher ein kurzes Eingussrohr sich befindet. Beim Gebrauche fasst man die Bürette mit der linken Hand vorn an, mit dem Daumen die Eingussröhre verschliessend; neigt man sie dann, so kann man durch sanftes Lüften des Daumens das Ausfliessen der Flüssigkeit nach Wunsch bewirken.

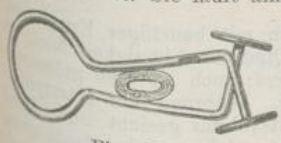


Fig. 80

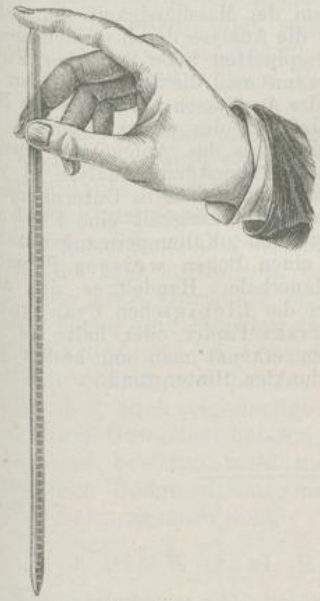


Fig. 81.
Messpipette.

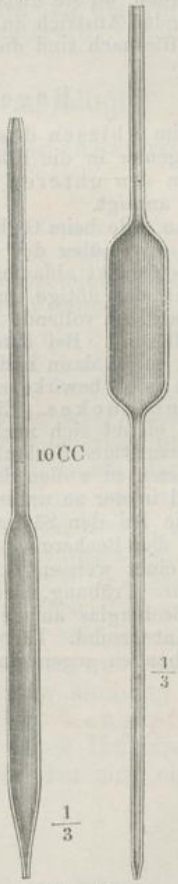


Fig. 82.
Vollpipetten.

2. Messpipetten (Fig. 81), gläserne, beiderends offene und gleichweite Röhren, welche in *ccm* eingeteilt sind. Man gebraucht sie zum nämlichen Zwecke, wie die Büretten, in der Weise, dass man sie durch Ansaugen mit der Massflüssigkeit anfüllt und darauf die obere Öffnung mit dem (befeuchteten) Zeigefinger der rechten Hand fest verschliesst; durch schwaches Lüften des Fingers wird die Flüssigkeit bald im Strahle, bald tropfenweise zum Abfliessen gebracht.

3. Vollpipetten (Fig. 82), Glasröhren mit bauchiger Erweiterung, welche bis zu einer Marke ein bestimmtes Quantum Flüssigkeit fasst. Am meisten benutzt man Vollpipetten zu 10 *ccm*; auch ist eine grössere zu 50 *ccm* (zur Karbolsäurebestimmung) nötig. Während die Massgefässe auf die Aufnahme eines gewissen Flüssigkeitsvolums geeicht sind, dienen die Vollpipetten zum Ausfliessenlassen eines solchen und müssen genau geprüft werden, ob sie dieses Quantum beim ruhigen Auslaufen, oder beim darauffolgenden Anstrich an die Gefässwandung, oder erst beim Ausblasen abgeben. Hiernach sind die Pipetten zu bezeichnen.

Regeln beim Titrieren.

1. Beim Ablesen des Flüssigkeitsstandes bringe man zunächst das Auge genau in die Höhe des betreffenden Teilstriches; sodann beobachte man den unteren Rand der Kurve, da dieser den Stand der Flüssigkeit anzeigt.

2. Man fülle beim Gebrauch der Bürette resp. Messpipette das Instrument etwas über den Nullpunkt der Teilung an und lasse dann bis zu demselben exakt ablaufen. Bei Ausführung der Analyse lasse man zuerst nahezu das nötige Quantum der Massflüssigkeit (im vollen Strahle) einlaufen; alsdann vollende man die Analyse durch vorsichtiges Eintröpfeln der Normallösung. Bei den Messpipetten hebe man den Finger niemals völlig weg, selbst dann nicht, wenn man die Flüssigkeit im Strahle auslaufen lässt; stets bewirke man das Ausfliessen nur durch ein Nachlassen des Fingerdruckes. Ein Einfetten des verschliessenden Fingers mit etwas Talg eignet sich noch besser als das Anfeuchten desselben. Eine durch unvorsichtiges Einlaufenlassen überstürzte Analyse ist zu kassieren; sie rektifizieren zu wollen, ist stets ein unsicheres Unternehmen.

3. Soll in der zu untersuchenden Flüssigkeit eine Färbung erkannt werden, wie bei den Sättigungs-, Jod-, Kaliumpermanganat-Analysen, so stelle man das Becherglas auf einen Bogen weisses Papier oder man arbeite in einer weissen Porzellanschale. Handelt es sich aber um den Eintritt einer Trübung, wie bei der Liebigschen Cyan-Probe, so stelle man das Becherglas auf schwarzes Papier oder halte es gegen einen dunklen Hintergrund. Färbungen erkennt man am besten gegen einen hellen, Trübungen gegen einen dunklen Hintergrund.