Erste Gruppe.

PRÄPARATE DER ANORGANISCHEN NICHT METALLISCHEN KÖRPER.

A. Stickstoffhaltige Präparate.

1) Salpetersäure. Stickstoffsäure.

Acidum nitricum. Acidum azoticum.

$NO_5 = 54$.

Die Salpetersäure kömmt in der Natur stets an Basen gebunden vor und war schon im 8. Jahrhunderte bekannt, doch zeigte zuerst Lavoisier ihre wahre Zusammensetzung.

Sie kann nur in Verbindung mit Wasser oder mit Basen bestehen. So wie man ihr das Wasser oder die Basen entzieht, zerfällt sie in niedrigere Oxydationsstufen des Stickstoffs und in Sauerstoffgas. Man hält sie deshalb auch, je nach den verschiedenen Gebrauchsbestimmungen, in verschiedenen Graden der Concentration, d. h. mit mehr oder weniger Wasser vermischt, vorräthig, und belegt sie nach ihrem Gehalte an wasserfreier Säure mit verschiedenen Namen.

Darstellung. Sie wird aus salpetersauren Salzen, und gewöhnlich aus salpetersaurem Kali oder Natron durch Destillation mit Schwefelsäure abgeschieden. Je nachdem hiebei die Schwefelsäure als Hydrat, oder mit mehr oder weniger Wasser verdünnt, angewendet wird, bekömmt man auch als Destillat eine concentrirte oder eine schwächere Salpetersäure, denn die Schwefelsäure zersetzt das salpetersaure Salz, die Basis desselben, das Kali oder Natron, bildet mit der Schwefelsäure ein schwefelsaures Salz, das in der Retorte zurückbleibt, während die frei gewordene Salpetersäure mit dem Wasser der Schwefelsäure vereinigt überdestillirt.

Zur Zersetzung von 1 At. salpetersaurem Kali oder Natron ist eigentlich nur 1 At. Schwefelsäure erforderlich, allein es ist vortheilhaft 2 At. Schwefelsäure anzuwenden, weil sonst zur Austreibung der letzten Antheile von Salpetersäure die Temperatur bedeutend gesteigert werden muss, wodurch ein Theil Salpetersäure zersetzt wird. Zur Darstellung der stärksten Salpetersäure, der sogenannten rauchenden Salpetersäure,

wendet man salpetersaures Kali an; zur Darstellung einer schwächeren Säure aber benutzt man mit grösserem Vortheil das wohlfeilere salpetersaure Natron, den sogenannten Chilisalpeter. Letzterer eignet sich deshalb nicht gut zur Darstellung der concentrirtesten Säure, weil das sich bildende saure schwefelsaure Natron, das zum Krystallisiren 3 At. Wasser nöthig hat, in der Retorte viel Wasser bindet, sich stark aufbläht und eine starke Hitze zur Zersetzung des salpetersauren Natrons nöthig macht, während bei Anwendung von Kalisalpeter das auftretende saure schwefelsaure Kali nur 1 At. Wasser bindet und darum eine weniger geräumige Retorte erfordert. Zur Darstellung einer gewässerten Salpetersäure zieht man das salpetersaure Natron vor. Es ist wohlfeiler als das salpetersaure Kali und, da sein Atomgewicht kleiner als das Atomgewicht des Kalisalpeters ist, so bedarf man zur Erlangung einer bestimmten Gewichtsmenge von Salpetersäure davon eine geringere Quantität, als von dem salpetersauren Kali.

a. Concentrirte Salpetersäure, Salpetersäurehydrat.

Acidum nitricum concentratum.

$$NO_5 + Aq. = 63.$$

Darstellung. 101,2 Gewichtstheile trockenes salpetersaures Kali werden mit 98 Gew. Th. Vitriolsäure, oder mit ihrem gleichen Gewichte sogenannter englischer Schwefelsäure in einer Retorte übergossen und nach angelegter Vorlage in einer Sandkapelle zuerst mässig, dann stärkes so lange erhitzt, bis die Anfangs aufschäumende Masse ruhig fliesst und endlich fest und trocken erscheint.

Wenn man keine Tubulatretorte anwendet, so muss die Schwefelsäure mittelst eines Röhrentrichters in die Retorte auf den zuvor hineingegebenen Salpeter gebracht werden, um deren Hals nicht zu verunreinigen. Die Vorlage wird unlutirt vorgelegt, weil die salpetersauren Dämpfe zerstörend auf jeden organischen Kitt einwirken. Verkittet man mit einer gut durchkneteten Masse aus Bolus und Leinölfirniss, die man auf Leinwand gestrichen hat, so muss ein tubulirter Kolben angewendet werden, aus dessen Tubulus eine Röhre zur Ableitung des Sauerstoffgases und der untersalpetersauren Dämpfe, die sich aus dabei partiell zersetzt werdender Salpetersäure entwickeln, in ein kleines Gefäss mit Wasser reicht, wobei jedoch die Mündung der Gasleitungsröhre nur die Oberfläche des Wassers berührt, damit dasselbe nicht etwa in die Vorlage zurücksteige. Die Retorte darf durch das Gemeng von Salpeter und Schwefelsäure höchstens bis zur Hälfte gefüllt sein, um ein Uebersteigen bei unvorsichtiger Feuerung zu verhindern. Es lässt sich die Destillation der Salpetersäure bei einiger Aufmerksamkeit gefahrlos über freiem Feuer ausführen, besonders wenn man Kohlen anwendet, die ohne Flamme brennen, und die Retorte auf ein Drathnetz setzt, dessen Maschen nur eine Linie Durchmesser haben. Ich destillire so 6—8 Pfunde Salpeter mit dem besten Erfolge. Sicherer arbeitet der Ungeübte in einer Sandkapelle.

Da der Salpeter gewöhnlich durch etwas Chlorkalium oder Chlorna-

trium verunreinigt ist, so enthält die Salpetersäure Chlor oder Salzsäure. Wechselt man aber die Vorlage, nachdem ohngefähr der 6te bis 8te Theil überdestillirt ist, mit einer andern, so ist die nachfolgende Säure frei von Salzsäure, da dieselbe zuerst überdestillirt. Man kann das Destillat sonst noch dadurch von der Salzsäure befreien, dass man es in eine Retorte bringt und etwa den sechsten Theil davon abdestillirt. Es enthält die Salzsäure und die Untersalpetersäure, während in der Retorte eine farblose Säure zurückbleibt. Bevor man jedoch hiebei die Destillation unterbricht, prüft man die übergehende Säure mit salpetersaurem Silber auf Salzsäure. Enthält die Salpetersäure nur wenig Salzsäure, so versetzt man sie solange mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, bis weiter keine Trübung dadurch bewirkt wird, lässt durch ruhiges Hinstellen das Chlorsilber sich absondern, giesst sodann die Säure vorsichtig vom Niederschlage ab und unterwirft sie einer nochmaligen Destillation.

Wird das oben angezeigte Verhältniss von Salpeter und Schwefelsäure angewendet, so bildet sich bei der Destillation saures schwefelsaures Kali, das mit 1 At. Wasser in der Retorte zurückbleibt ($KaO + 2\ SO_3 + \nabla$), während 1 At. Salpetersäure mit 1 At. Wasser verbunden überdestillirt. Man müsste eigentlich aus 101 Gew. Th. Salpeter 63 G. Th. Salpetersäurehydrat bekommen, allein es werden gewöhnlich 64 bis 65 G. Th. gewonnen, da der Salpeter, obgleich ein wasserleeres Salz, doch oft in seinen Krystallporen mechanisch Wasser einschliesst und auch das saure schwefelsaure Kali etwas Wasser abgibt, besonders wenn englische Schwefelsäure angewendet worden war. Durch dieses Wasser wird der Gewichtsverlust an Salpetersäure gedeckt, die sich in der höheren Temperatur (130 bis 132°) zersetzt, welche zur Austreibung der letzten Antheile von Salpetersäure angewendet werden muss, und als Sauerstoffgas und Untersalpetersäure auftritt, wie die rothen Dämpfe kundgeben.

1 At. Salpeter = 101,2 G. Th. { 54 NO_5, 47,1 KaO } → 54 NO_5 + 9 ∇ = 63 NO_5 + ∇

2 At. Vitriolsäure { 80 SO_5, 18 ∇ } → 47,2 KaO + 80 SO_5 + 9 ∇ = 136,2 KaO + 2 SO_5 + ∇

Die Abscheidung der Salpetersäure aus dem Chilisalpeter oder dem salpetersauren Natron wird auf gleiche Weise unternommen, man kann jedoch dabei 1 At. Schwefelsäure ersparen, wenn man die Schwefelsäure mit 3 At. Wasser verdünnt anwendet. Es destillirt eine Salpetersäure mit 4 At. Wasser verbunden über, während neutrales schwefelsaures Natron in der Retorte zurückbleibt, das wegen seiner Leichtlöslichkeit ohne Hinderniss aus der Retorte sich später durch Wasser entfernen lässt. Wendet man 2 At. Schwefelsäure an, so hinterbleibt saures schwefelsaures Natron, das 1 At. Wasser zurückhält, während ebenfalls 4 At. Wasser mit der Salpetersäure überdestilliren, nämlich 1 At. von dem

Hydratwasser der Schwefelsäure und 3 At., die man der Schwefelsäure zugesetzt hatte.

Die Gewichtsverhältnisse bei der Bereitung der Salpetersäure aus dem salpetersauren Natron sind folgende: 1 At. = 85 Gew. Th. Chilisalpeter und 1 At. = 49 G. Th. Vitriolsäure oder 2 At. = 98 G. Th. Vitriolsäure mit 3 At. = 27 Wasser vermischt. Es wird ein Destillat gewonnen aus 1 At. = 54 Salpetersäure und 4 At. = 36 Wasser, oder $NO_5 + 4 \nabla$, und in der Retorte hinterbleibt 1 At. = 71 G. Th. wasserfreies schwefelsaures Natron $SO_3 + NaO$ oder 1 At. = 111 G. Th. saures schwefelsaures Natronhydrat $NaO + 2 SO_3 + \nabla$.

b. Rauchende Salpetersäure.

Acidum nitricum fumans.

Die rauchende Salpetersäure stellt eine braunrothe, höchst ätzende, an der Luft Dämpfe ausgebende Flüssigkeit von 1,52 sp. G. dar, und ist als eine Verbindung von Salpetersäurehydrat mit Untersalpetersäure, und wahrscheinlich auch mit salpetriger Säure zu betrachten. Sie wirkt im höchsten Grade oxydirend auf brennbare Körper ein und entflammt z. B. Nelkenöl, wenn sie auf dasselbe in einem Porzellanschälchen gegossen wird, augenblicklich.

Sie wird erhalten, wenn man 1 Atom trockenen Kalisalpeter mit 1 At. Vitriolsäure destillirt. Hiebei wird zuerst nur die Hälfte des angewandten Salpeters zersetzt, indem sich saures schwefelsaures Kali bildet. Bei stärkerer Erhitzung zersetzt sich aber endlich auch die andere Hälfte des Salpeters, allein die Salpetersäure zerfällt hiebei zum Theil in Sauerstoffgas und in Untersalpetersäure wegen Mangel an Wasser, das grösstentheils mit der ersten Hälfte der Salpetersäure bereits übergegangen ist. —

Eigenschaften. Die concentrirteste Salpetersäure erscheint unmittelbar nach der Destillation als eine mehr oder weniger braungelbe, dampfende Flüssigkeit. Hat man sie durchs Erhitzen, wie oben angegeben wurde, von der Untersalpetersäure befreit, so bildet sie eine farblose Flüssigkeit, das Salpetersäurehydrat = $NO_5 + \nabla$, das ein spec. G. von 1,54 bei 18° besitzt, bei 88° siedet, dabei aber zum Theil sich zersetzt und wasserfreie Säure entlässt, bis der Siedpunkt desselben auf 123 gestiegen ist und das spec. G. nur noch 1,42 beträgt. Wird eine schwächere Salpetersäure erhitzt, so verliert sie Wasser, sie wird also concentrirter, bis ihr Siedpunkt die obige Temperatur erreicht hat und ihr spec. Gew. also 1,42 beträgt. Das Salpetersäurehydrat erstarrt erst bei — 54° zu einer butterartigen Masse. Gewässerte Salpetersäure erstarrt früher; eine Säure von 1,30 sp. G. erstarrt nach Dalton schon bei — 19°. Sie muss an dunkeln Orten oder in geschwärzten Gläsern aufbewahrt werden, weil das Licht zersetzend darauf einwirkt, Untersalpetersäure und Sauerstoffgas entbindet, wie das Gelbwerden der farblosen Säure am Lichte kundgibt und wodurch selbst die Flaschen zersprengt werden können. An der Luft verbreitet sie weisse Dämpfe, indem sie Wassergas absorbirt. Sie oxydirt die meisten Metalle und die sämmtlichen organischen Gebilde. Mit mehreren derselben erfolgt eine

so rasche Desoxydation, dass die Temperatur bis zur Entzündung des organischen Körpers gesteigert wird, wie beim Uebergiessen von Nelkenöl oder Bernsteinöl, doch findet Entzündung vorzüglich nur bei Anwendung von rauchender Salpetersäure, die viel Untersalpetersäure enthält, statt.

Durchs Vermischen mit Wasser verschafft man sich die officinelle Salpetersäure, die nach verschiedenen Pharmacopöen eine verschiedene Stärke besitzt und unter dem Namen Acidum nitricum concentratum oder Acid. nitr. dilutum (Aqua fortis, ehemals) vorkömmt. Man hat zur Herstellung der officinellen Säure die concentrirte mit so viel destillirtem Wasser zu vermischen, bis die Mischung das in der Landespharmacopöe vorgeschriebene spec. Gew. zeigt.

c) Ure's Tabelle

über den Gehalt der wasserhaltigen Salpetersäure an wasserfreier Säure bei verschiedenen specifischen Gewichten.

Spec. Gew.	Säure-procente	Spec. Gew.	Säure-procente	Spec. Gew.	Säure-procente	Spec. Gew.	Säure-procente
1,500	79,7	1,419	59,8	1,295	39,8	1,140	19,9
1,498	78,9	1,415	59,0	1,289	39,0	1,134	19,1
1,496	78,1	1,411	58,2	1,283	38,3	1,129	18,3
1,494	77,3	1,406	57,4	1,276	37,5	1,123	17,5
1,491	76,5	1,402	56,6	1,270	36,7	1,117	16,7
1,488	75,7	1,398	55,8	1,264	35,9	1,111	15,9
1,485	74,9	1,394	55,0	1,258	35,1	1,105	15,1
1,482	74,1	1,388	54,2	1,252	34,3	1,099	14,3
1,479	73,3	1,383	53,4	1,246	33,5	1,093	13,5
1,476	72,5	1,378	52,6	1,240	32,7	1,088	12,7
1,473	71,7	1,373	51,8	1,234	31,9	1,082	11,9
1,470	70,9	1,368	51,1	1,228	31,1	1,076	11,2
1,467	70,1	1,363	50,2	1,221	30,3	1,071	10,4
1,464	69,3	1,358	49,4	1,215	29,5	1,065	9,6
1,460	68,5	1,353	48,6	1,208	28,7	1,059	8,8
1,457	67,7	1,348	47,8	1,202	27,9	1,054	8,0
1,453	66,9	1,343	47,0	1,196	27,1	1,048	7,2
1,450	66,1	1,338	46,2	1,189	26,3	1,043	6,4
1,446	65,3	1,332	45,4	1,183	25,5	1,037	5,6
1,442	64,5	1,327	44,6	1,177	24,7	1,032	4,8
1,439	63,8	1,322	43,8	1,171	23,9	1,027	4,0
1,435	63,0	1,316	43,0	1,165	23,1	1,021	3,2
1,431	62,2	1,311	42,2	1,159	22,3	1,016	2,4
1,427	61,4	1,306	41,4	1,153	21,5	1,011	1,6
1,423	60,6	1,300	40,6	1,146	20,7	1,005	0,8

Verunreinigung. Sie kann salpetrige Säure, Untersalpetersäure *), Schwefelsäure, Salzsäure und Chlor enthalten.

Die beiden ersten Säuren geben sich durch die gelbe Farbe der Salpetersäure zu erkennen, die beim Erhitzen verschwindet, indem sich diese Säuren verflüchtigen. Eine solche Säure scheidet beim Verdünnen mit der dreifachen Menge Wasser Jod aus einer Jodkaliumlösung ab und färbt eine Eisenoxydulauflösung braun.

Salzsäure und Chlor werden an dem weissen, geronnenen Niederschlage — und sind nur Spuren davon vorhanden, an der opalisirenden Trübung erkannt, die eine salpetersaure Silberoxydlösung in einer mit der 8—10fachen Gewichtsmenge Wasser verdünnten, oder mit Ammoniak neutralisirten Säure hervorbringt. Niederschlag und Trübung lösen sich in Aetzammoniakflüssigkeit auf, kommen aber wieder zum Vorschein, wenn die Lösung mit Salpetersäure übersättigt wird. Siehe 3. Bd. S. 8 „Salzsäure."

Schwefelsäure kann die Salpetersäure nur enthalten, wenn die Destillation nachlässig betrieben worden war, oder wenn man mehr als das angegebene Verhältniss von Schwefelsäure angewendet, und die Destillation bei zu starkem Feuer beendigt hatte. Man versetzt die mit der 12fachen Gewichtsmenge Wasser verdünnte, oder besser mit Ammoniak neutralisirte Säure mit salpetersaurer Barytlösung, wodurch bei Gegenwart von Schwefelsäure ein weisser in Salpetersäure und Wasser unlöslicher Niederschlag von schwefelsaurem Baryt sich einstellt. Concentrirte Salpetersäure darf nicht angewendet werden, weil sich dadurch ein in Salpetersäure unlöslicher, fein krystallinischer Niederschlag von salpetersaurem Baryt absondern würde. Eine reine Salpetersäure muss sich, in einem Uhrschälchen erhitzt, ohne Rückstand verflüchtigen und weder für sich, noch nach der Neutralisation mit Ammoniak, durch Schwefelhydrogen ein farbiges Präcipitat liefern.

B. Carbonhaltige Präparate.

Kohle.

Carbo.

Seite 85 des 2. Bandes ist vom Kohlenstoff und von der Gewinnung der Kohle das Wesentlichste angeführt worden; die officinellen

---

*) S. 82 im 2. Bd. ist bei den Verbindungen des Stickstoffs mit dem Sauerstoffe der Untersalpetersäure nicht gedacht und die rauchende Salpetersäure, wie dies auch von Andern geschehen, als eine Verbindung von Salpetersäure mit sapetriger Säure angeführt worden, deshalb hier nachträglich folgende Notiz:

Die Untersalpetersäure = NO_4 besteht aus 1 At. Stickstoff und 4 At. Sauerstoff. Sie bildet sich beim Zusammentreffen von Salpetergas mit Sauerstoffgas, erscheint in gelbrothen Dämpfen, ist höchst flüchtig und ätzend, färbt die Haut gelb, riecht süsslich erstickend, siedet bei + 20° dabei dunkelpomeranzengelbe Dämpfe bildend, erscheint bei 0° bis 10° blassgelb, bei — 20° tropfbarflüssig und farblos und hat ein spec. Gew. von 1,471.