

Schule der Pharmazie.

Herausgegeben von

H. Thoms, E. Mylius, E. Gilg, K. F. Jordan.

II.

Chemischer Teil.

Bearbeitet

von

Prof. Dr. Hermann Thoms,

Geheimer Regierungsrat,
Direktor des Kgl. Pharmazeutischen Instituts der Universität Berlin.

Sechste, verbesserte Auflage.

Mit 90 Textabbildungen.



Berlin.

Verlag von Julius Springer.

1917.

ISBN 978-3-642-90467-7 ISBN 978-3-642-92324-1 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-642-92324-1

Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung in fremde
Sprachen, vorbehalten.

Copyright by Julius Springer 1917.
Softcover reprint of the hardcover 6th edition 1917

Vorwort zur sechsten Auflage.

In dem Vorwort zur fünften Auflage dieses Buches hat Verfasser ausgeführt, es sei sein Bestreben gewesen, dem „Chemischen Teil“ der „Schule der Pharmazie“ eine solche Ausdehnung zu geben, daß derselbe als Leitfaden auch dem pharmazeutisch-chemischen Universitätsunterricht zugrunde gelegt werden könne. Verfasser hat sich dabei von dem Gedanken leiten lassen, daß es zweckmäßig sei, die der Pharmazie sich Widmenden nach der Schulausbildung sogleich das Studium an der Hochschule aufnehmen zu lassen.

Der Durchführung dieses Planes haben sich indes Schwierigkeiten in den Weg gestellt, welche in Bedenken der praktischen Apotheker zutage traten. Voraussichtlich dürfte daher wohl in absehbarer Zeit nicht mit einer Änderung des bisherigen Ausbildungsganges der jungen Pharmazeuten zu rechnen sein, d. h. deren erste wissenschaftliche Unterweisung werden auch weiterhin, gleichviel ob die Maturität oder Primareife zum Eintritt in den pharmazeutischen Beruf ausersehen sind, die praktischen Apotheker besorgen. Es entspricht ihrem Wunsche, aus der „Schule der Pharmazie“ die Dinge ausgeschieden zu sehen, welche erst der studierende Pharmazeut benötigt. Aus diesem Grunde hat Verfasser im Einvernehmen mit der Verlagsbuchhandlung manche Vereinfachungen gegenüber der früheren Auflage eintreten lassen und behält sich vor, für die Studierenden der Pharmazie auf breiterer Grundlage ein besonderes Werk über pharmazeutische Chemie zu schreiben.

Wenn trotz der Einschränkung des vorliegenden Buches der Umfang desselben gegenüber der fünften Auflage nur eine unwesentliche Verringerung erfahren hat, so ist dies dadurch bedingt, daß der von verschiedenen Seiten an den Verfasser gelangten Anregung Folge gegeben wurde, einfache Darstellungsvorschriften für chemische Präparate in größerer Zahl mitzuteilen, eine kurze Anleitung zur Analyse zu geben und endlich die Prüfungsvorschriften des deutschen Arzneibuches erläuternd bei den einzelnen Präparaten aufzunehmen. Damit ist der V. Band der „Schule der Pharmazie“, die „Warenkunde“, überflüssig geworden. Er wird nicht mehr in neuer Auflage erscheinen. Die chemischen Angaben der „Warenkunde“ sind in dem vorliegenden Bande berücksichtigt worden, und die pharmakognostischen werden seinerzeit in die sechste Auflage des „Botanischen Teiles“ der „Schule der Pharmazie“ mit aufgenommen werden.

In Übereinstimmung mit anderen chemischen und pharmazeutisch-chemischen Werken ist in dem vorliegenden Buch die Formulierung der Säuren und Salze derart geschehen, daß das Kation vorangestellt wird und das Anion sich anschließt, also z. B. statt wie bisher NO_3K , NO_3Ag , SO_4Ba jetzt KNO_3 , AgNO_3 , BaSO_4 formuliert wird.

Vor der Abfassung der sechsten Auflage hat sich Verfasser des Rates mehrerer Fachgenossen zu erfreuen gehabt — ich nenne u. a. die Herren Dr. C. Bedall in München, G. Greuel in Gochsheim in Baden, Dr. J. Herzog in Berlin. Ich spreche meinen freundlichen Ratgebern auch an dieser Stelle meinen besten Dank aus und hoffe, daß der „Chemische Teil“ der „Schule der Pharmazie“ auch in der vorliegenden neuen Auflage sich für den jungen Pharmazeuten als ein leicht verständlicher, anregender und nutzbringender Führer erweisen wird.

Berlin-Steglitz, Ende Oktober 1916.

Hermann Thoms.

Inhaltsverzeichnis.

Einleitung	Seite 1
----------------------	------------

Anorganischer Teil.

Sauerstoff	24
Wasserstoff	29
Wasser	33
Wasserstoffsuperoxyd	38
Gruppe der Halogene	39
Chlor	40
Theorie der Lösungen und die elektrolytische Dissoziation	46
Brom	49
Jod	51
Fluor	55
Gruppe des Schwefels	57
Schwefel	57
Selen	70
Tellur	71
Gruppe des Stickstoffs	71
Stickstoff	71
Phosphor	84
Arsen	93
Antimon	101
Wismut	105
Bor	109
Gruppe des Kohlenstoffs und Siliciums	112
Kohlenstoff	112
Silicium	119
Zinn	121

Metalle.

1. Alkalimetalle	125
Kalium	126
Rubidium und Caesium	137
Natrium	138
Lithium	151
Ammoniumverbindungen	152

	Seite
2. Erdalkalimetalle	157
Calcium	157
Strontium	167
Baryum	168
Radium	169
3. Magnesium-Zinkgruppe	171
Beryllium	171
Magnesium	172
Zink	176
Cadmium	180
Quecksilber	181
4. Bleigruppe	191
Blei	191
5. Kupfergruppe	195
Kupfer	195
Silber	199
Gold	204
6. Aluminiumgruppe	207
Aluminium	207
7. Gruppe der sog. seltenen Erden und das Thorium	212
8. Gruppe des Chroms und Eisens	213
Chrom	213
Molybdän	216
Wolfram	216
Uran	216
Eisen	217
Mangan	230
Nickel	233
Kobalt	234
9. Platinmetalle	235
Platin	235

Organische Chemie.

Allgemeines	238
A. Fettreihe.	
I. Kohlenwasserstoffe	248
a) Gesättigte Kohlenwasserstoffe	248
b) Ungesättigte Kohlenwasserstoffe	254
c) Halogenabkömmlinge von Kohlenwasserstoffen der Methanreihe	256
II. Alkohole	261
a) Grenzalkohole	261
b) Ungesättigte Alkohole	273
III. Äther	274
IV. Mercaptane und Thioäther	277
V. Aldehyde	278
VI. Ketone	284

	Seite
VII. Säuren	286
A. Einbasische Säuren	286
Aminosäuren	303
B. Ungesättigte Monocarbonsäuren	305
C. Zweibasische gesättigte Säuren	306
D. Dreibasische Säuren	313
VIII. Ester	314
Fette	317
IX. Amine oder Alkylamine	328
X. Cyanwasserstoff, Cyanide und Cyanate.	331
XI. Thiocyanate und Isothiocyanverbindungen	334
XII. Nitrile und Isonitrile	337
XIII. Amidderivate der Kohlensäure	338
XIV. Cyklische Derivate des Harnstoffs (Ureide)	339
XV. Puringruppe	340
XVI. Kohlenhydrate.	342
a) Monosaccharide	343
b) Disaccharide	347
c) Trisaccharide	350
d) Polysaccharide	350
B. Carbocyclische Verbindungen.	
I. Hexacarboyclische Verbindungen	352
1. Benzol und seine Homologen	353
2. Stickstoffhaltige Abkömmlinge des Benzols und Toluols	354
3. Phenole	359
4. Phenoläther	366
5. Aromatische Aldehyde	367
6. Aromatische Säuren	370
7. Ungesättigte aromatische Säuren mit Carboxyl in der Seitenkette	379
8. Hydroaromatische Verbindungen, Terpene und Kampfer	379
II. Mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffe	382
C. Heterocyclische Verbindungen.	
1. Fünfgliedrige Ringe	383
2. Sechsgliedrige Ringe und deren Abkömmlinge	387
Alkaloide	388
Glukoside	399
Harze.	401

Anhang.

Einführung in die chemische und physikalisch chemische Prüfung der Arzneistoffe.	
Grundzüge der chemischen Analyse mit besonderer Berücksichtigung der Arzneibuchmethoden	403

Einleitung.

Chemie ist die Wissenschaft, welche die Eigenschaften und das Verhalten der die Welt zusammensetzenden Stoffe kennen lehrt.

Die Chemie beschäftigt sich einerseits mit der Zerlegung, der Trennung der Stoffe (Analyse, analytische Chemie) andererseits mit der Darstellung, dem Aufbau solcher (Synthese, synthetische Chemie).

Die Chemie hat sich in den Dienst vieler Berufe gestellt und ist daher von hoher praktischer Bedeutung geworden. Man spricht von „angewandter Chemie“, die sich die Ergebnisse der theoretischen Chemie, wie der analytisch-chemischen Forschung nutzbar macht. Industrie und Landwirtschaft in ihren vielgestaltigen Verzweigungen verlangen zu ihrer Ausübung und Förderung chemische Kenntnisse; zur Erforschung der Zusammensetzung von Boden, Luft, Wasser, Nahrungs- und Genußmitteln, Arzneistoffen ist chemisches Wissen und Können erforderlich. Die Bestandteile des Tier- und Pflanzenkörpers werden vom Chemiker erforscht und können vielfach auf chemischem Wege nachgebildet werden. Es gibt kaum einen Gegenstand um uns und in uns, der nicht einer chemischen Bearbeitung zugänglich gemacht werden kann.

Als pharmazeutische Chemie wird derjenige Zweig der angewandten Chemie verstanden, welcher sich mit den pharmazeutisch und medizinisch wichtigen Stoffen beschäftigt.

Solche sind in erster Linie die Arzneimittel. Es gibt deren eine große Zahl. Sie entstammen dem Mineral-, Pflanzen- und Tierreich oder werden auf synthetischem Wege gewonnen. Da viele dieser als Arzneimittel verwendeten Stoffe für den menschlichen oder tierischen Organismus stark wirkend, bzw. Gifte sind, so ist mit dem Umgehen solcher große Vorsicht geboten. Diese ist nötig sowohl mit Rücksicht auf den Erkrankten, welchem die durch den Apotheker meist auf ärztliche Verordnung zubereiteten Arzneien zur Gesundung verhelfen sollen, als auch für die persönliche Sicherheit des Pharmazeuten, welcher die Arzneimittel verabfolgt.

Der Apotheker muß daher eine gründliche Warenkenntnis sich aneignen. Er muß die Darstellung der für die Pharmazie wichtigen

chemischen Produkte kennen, sie nach ihrem Aussehen, ihren chemischen Eigenschaften und ihrem chemischen Verhalten bestimmen können, er muß sich mit den Methoden vertraut machen, welche den Nachweis fremdartiger, verunreinigender Stoffe, also eine Reinheitsprüfung und im Zusammenhang damit eine Wertbestimmung der Produkte gestatten, und endlich: er muß über die Wirkungsweise bzw. über den Grad der Giftigkeit der Arzneimittel, d. h. über die Dosierung dieser eine Auskunft geben können.

Anweisungen über die auf Grund von Erfahrungen festgestellte Beschaffenheit und Prüfung, sowie über die Aufbewahrung der wichtigsten Arzneimittel enthalten die Arzneibücher oder Pharmakopöen der verschiedenen Länder. Das „Deutsche Arzneibuch“ wird im Kaiserlichen Gesundheitsamt durch eine aus pharmazeutischen Chemikern, Pharmakognosten, praktischen Apothekern und Medizinern gebildete Kommission (eine Abteilung des Reichsgesundheitsrates) bearbeitet und besitzt Gesetzeskraft für sämtliche deutschen Bundesstaaten.

Die Arzneimittel sind im Arzneibuch nach ihren lateinischen Bezeichnungen in alphabetischer Aufeinanderfolge aufgeführt und gliedern sich hinsichtlich ihres Charakters in vier Gruppen, und zwar in

1. chemisch einheitliche Stoffe,
2. Drogen,
3. aus Drogen dargestellte Präparate (Tinkturen, Extrakte, Sirupe, weingeistige Destillate u. s. w.),
4. die durch Mischen chemischer Stoffe unter sich oder mit Fetten, Pflastern u. s. w. erzielten Composita oder durch Auflösen chemischer Stoffe in Flüssigkeiten hergestellten Liquores. Es gehören zu dieser Gruppe Brausepulver, Streupulver, Salben, Wässer, Essige, Lösungen.

Die Gruppen 3 und 4 pflegt man unter dem Namen „Galenische Präparate“ zusammenzufassen¹⁾.

Da die Mehrzahl der als Arzneimittel Anwendung findenden chemisch einheitlichen Stoffe in Fabriken hergestellt werden und gut charakterisierbar sind, so verzichten die Arzneibücher meist auf die Angaben von Vorschriften für die Darstellung solcher chemischen Stoffe. Nur in den Fällen, wo Abweichungen in der Methode verschieden zusammengesetzte Präparate liefern (z. B. bei Wismutsubnitrat, Quecksilberpräzipitat, Calciumphosphat), geben die Arzneibücher Darstellungsvorschriften an.

Die Arzneibücher führen nur einen kleinen Teil der im Verkehr befindlichen und zu Arzneizwecken verwendeten Mittel auf. Dies ist

¹⁾ Die Bezeichnung „Galenische Präparate“ oder „Galenika“ hat keine historische Berechtigung, da die hierunter verstandenen Arzneiformen meist sehr viel jüngeren Datums sind, als der Zeit des Claudius Galenus von Pergamos angehörig. Dieser berühmteste Arzt und medizinische Autor des Altertums wurde 131 n. Chr. geboren und starb um das Jahr 200. Die von ihm empfohlenen Arzneizubereitungen galten den Ärzten seines und folgender Zeitalter vielfach als Richtschnur.

nicht anders möglich, denn in schneller Folge führt die pharmazeutisch-chemische Industrie dem Arzneischatz neue Arzneimittel zu, von denen viele oft nach kurzer Zeit wieder der Vergessenheit anheimfallen. Aufgabe der pharmazeutischen Chemie ist es aber, alle Erscheinungen auf dem Arzneimittelmarkt im Auge zu behalten und kennen zu lernen.

Damit ist die Tätigkeit des pharmazeutischen Chemikers aber noch nicht erschöpft. Um eine genaue Kenntnis der Arzneimittel zu erlangen, ist es nötig, auch die Rohstoffe bzw. Ausgangsmaterialien zu studieren, die zur Herstellung jener dienen. Chemisch-technische Produkte mannigfacher Art kommen hier in Betracht. Neben den Arzneimitteln spielen bei der Krankenbehandlung ferner auch Nähr- und diätetische Präparate, Weine und Mineralwässer eine Rolle; die pharmazeutische Chemie muß sich daher auch mit ihnen beschäftigen und findet hierbei zugleich die Brücke zu einer Betätigung auf nahrungsmittelchemischem Gebiet. Und von hier aus führt der Weg weiter zur Verpflichtung der Vornahme von physiologisch-chemischen Prüfungen zwecks Feststellung des Nährwertes von Nahrungsmitteln und der Güte oder des Verdorbenseins solcher, der Untersuchung von Ausscheidungsprodukten des erkrankten Organismus, von Blut, Harn, Kot u. s. w.

Wenn die pharmazeutische Chemie ein solch umfassendes Arbeitsgebiet berücksichtigen will, so muß sie auf breitester wissenschaftlicher Grundlage aufgebaut werden. Sie läßt sich daher mit Erfolg nur im Rahmen der allgemeinen Chemie betreiben. Vorzugsweise behandelt sie aber diejenigen Stoffe, die zur Pharmazie und Medizin in unmittelbarer Beziehung stehen.

Atomistische Hypothese.

Molekeln. Atome. Elemente.

Unsere Anschauungen von der Zusammensetzung der Stoffe oder der Materie beruhen auf der atomistischen Hypothese. Diese besagt, daß die Teilbarkeit der Stoffe eine begrenzte ist. Wir denken uns die Zerlegbarkeit eines Stoffes nicht bis in die Unendlichkeit, sondern nur bis zu einer gewissen Grenze möglich. Die kleinsten, physikalisch nicht weiter zerlegbaren Teilchen der Materie nennt man Molekeln (auch wohl Molekule oder Moleküle) abgeleitet von *molecula*, dem Diminutivum von *moles*, Masse.

Zur Erklärung für die möglichen Zustandsänderungen eines und desselben Stoffes, der z. B. in verschiedenen Aggregatzuständen (fest, flüssig, gasförmig) auftreten kann, welcher bei Wärmezufuhr sich ausdehnt, bei niedrigen Temperaturen sein Volum verringert, nimmt man an, daß die Molekeln in den Stoffen durch außerordentlich kleine Zwischenräume, die sog. Molekularzwischenräume voneinander getrennt sind. Die zwischen den einzelnen Molekeln waltende Anziehung oder Kohäsion, die Molekularanziehung, bewirkt, daß die Molekeln nicht auseinanderfallen. Die durch Temperaturerhöhung eintretende Ausdehnung der Molekularzwischenräume hat die Volumvergrößerung und umgekehrt, die durch Temperaturherabsetzung ein

tretende Zusammenziehung der Molekularzwischenräume, die Volumverminderung der Stoffe zur Folge.

Die Molekeln bilden nun zwar die Grenze der physikalischen Teilbarkeit eines Stoffes, aber nicht die der chemischen.

Die Molekeln des Wassers z. B. können chemisch dadurch zerlegt werden, daß man den elektrischen Strom auf das mit wenig Schwefelsäure für denselben leitend gemachte Wasser einwirken läßt. Man beobachtet dann an den beiden Polen das Aufsteigen von Gasblasen. Das an der Kathode (dem negativen Pol) entwickelte Gas ist entzündbar und brennt mit kaum leuchtender Flamme: man nennt das Gas Wasserstoff; an der Anode (dem positiven Pol) wird ein Gas entwickelt, das zwar nicht selbst brennbar ist, aber die Verbrennung unterhält, z. B. einen glimmenden Holzspan zum Entflammen bringt. Man nennt dieses Gas Sauerstoff. Die Molekeln des Wassers lassen sich also zwar physikalisch nicht weiter zerlegen, wohl aber chemisch. Es entstehen hierbei Wasserstoff und Sauerstoff; sie sind die Bestandteile der Molekeln des Wassers.

Die Molekeln sind also weiter zerlegbar in noch kleinere Teile; man nennt die letzteren Atome.

Atome sind hiernach die weder physikalisch noch chemisch weiter zerlegbaren kleinsten Teile des Stoffes.

Die Atome sind hinsichtlich ihrer Eigenschaften und besonders auch hinsichtlich ihres relativen Gewichtes verschieden voneinander. Es muß also verschiedene Stoffarten geben. Man nennt diese verschiedenen Stoffarten Elemente oder Grundstoffe. Ein Element ist also ein Stoff, der durch kein chemisches Verfahren in einfachere Stoffe zerlegt werden kann. Zurzeit kennt man gegen 90 Elemente.

Man kennzeichnet die Elemente durch Buchstaben.

Berzelius hat diese „chemische Symbole“ genannten Bezeichnungen in die Wissenschaft eingeführt. Man wählt für die Elemente als Abkürzung die Anfangsbuchstaben ihrer lateinischen Namen, z. B. für Wasserstoff (Hydrogenium) = H, für Chlor (Chlorum) = Cl, für Sauerstoff (Oxygenium) = O, für Schwefel (Sulfur) = S, für Natrium = Na, für Eisen (Ferrum) = Fe u. s. w.

Durch das chemische Symbol wird aber nicht nur das betreffende Element, sondern auch ein Atom desselben bezeichnet. Will man bildlich darstellen, daß es sich um zwei oder mehrere Atome des betreffenden Elementes handelt, so drückt man dies dadurch aus, daß man dem Buchstaben eine kleine 2 oder die Ziffer hinzufügt, welche die Zahl der Atome angibt.

So bedeuten: H = 1 Atom Wasserstoff; H₂ = 2 Atome Wasserstoff; O₃ = 3 Atome Sauerstoff; S₄ = 4 Atome Schwefel.

Zur Bezeichnung, daß Atome miteinander in Verbindung getreten sind, benutzt man Bindestriche, welche zwischen die chemischen Symbole eingeschaltet werden.

So bedeutet H—H, daß zwei Atome Wasserstoff miteinander verbunden sind, während das Bild H—Cl besagt, daß ein Atom Wasserstoff mit einem Atom Chlor sich vereinigt hat. In der Regel stellt

man jedoch, soll eine chemische Vereinigung veranschaulicht werden, die die Atome bezeichnenden Buchstaben nebeneinander. Das so entstehende Bild wird chemische Formel genannt.

Eine Molekel kann eine verschieden große Anzahl von Atomen enthalten. So besteht die Molekel Wasserstoff aus 2 Atomen Wasserstoff, die Molekel Kochsalz (Chlornatrium) aus 1 Atom Chlor und 1 Atom Natrium, ausgedrückt durch die Formel: Na Cl.

Die Molekel Schwefelsäure aus 2 Atomen Wasserstoff, 1 Atom Schwefel, 4 Atomen Sauerstoff, ausgedrückt durch die Formel: H_2SO_4 .

Aggregatzustände. Feste, flüssige, gasförmige Stoffe.

Man unterscheidet drei verschiedene Aggregatzustände der Stoffe: bei mittlerer Temperatur feste Stoffe (wie das Eisen, Kupfer, der Schwefel, das Chlornatrium) oder flüssige (wie das Wasser, der Alkohol, das Quecksilber) oder gasförmige (wie die atmosphärische Luft, der Wasserstoff, das Chlor). Die Aggregatzustände der Stoffe erleiden Veränderungen durch die Temperatur. Durch Temperaturerhöhung können feste Stoffe in flüssige und weiterhin in gasförmige verwandelt werden: Eisen und Kupfer lassen sich durch starkes Erhitzen verflüssigen, sie schmelzen, Schwefel schmilzt beim Erhitzen und geht bei weiterer Steigerung der Temperatur in Gasform (Dampfform) über: er verflüchtigt sich.

Durch Temperaturniedrigung oder Druck lassen sich gasförmige Stoffe in flüssige und weiterhin in feste Stoffe umwandeln: Wasserdampf verflüssigt sich beim Abkühlen, er verwandelt sich in die flüssige Form, das Wasser, und dieses erstarrt bei weiterer Abkühlung zu einem festen Stoff, dem Eis.

Die festen Stoffe sind entweder kristallisiert, d. h. von ebenen Flächen begrenzte Gebilde, deren Flächen unter bestimmten Winkeln sich schneiden (Zucker, Alaun, Kochsalz) oder gestalt- oder formlos, amorph (Stärkemehl, Tannin).

Die flüssigen Stoffe oder die Flüssigkeiten sind entweder leichtbeweglich (z. B. Äther, Benzin) oder schwerbeweglich (z. B. Glyzerin, Rizinusöl), farblos (z. B. Wasser, Äther, Alkohol) oder gefärbt (z. B. Brom). Sie können einheitlich sein, d. h. nur aus einer Art Stoff bestehen (z. B. Wasser, Chloroform) oder aus verschiedenen Stoffen zusammengesetzt sein. Man spricht dann von Mischungen, wenn ihre Bestandteile bei mittlerer Temperatur Flüssigkeiten sind, oder von Lösungen, wenn feste oder gasförmige Stoffe von Flüssigkeiten aufgenommen wurden, z. B. Hoffmannstropfen sind eine Mischung von Alkohol und Äther, Zuckerwasser eine Lösung von Zucker in Wasser; Brunnenwasser hält außer festen Stoffen auch gasförmige, wie Kohlensäure und Sauerstoff, gelöst; Ammoniakflüssigkeit ist eine Lösung des bei mittlerer Temperatur gasförmigen Ammoniaks in Wasser.

Die gasförmigen Stoffe oder Gase sind entweder farblos (wie Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff) oder gefärbt (z. B. das grüngelbe Chlor).

Durch Druck lassen sich die Gase zusammenpressen (komprimieren) und bei hinlänglich starkem Druck nehmen sie flüssige Form an. Der Übergang der Gase in den flüssigen und festen Aggregatzustand kann auch durch starke Abkühlung bewirkt werden. Temperaturerhöhung hingegen dehnt die Gase aus.

Die Gasgesetze werden später behandelt werden.

Die chemische Einwirkung der Stoffe aufeinander.

Mischt man gleiche Teile Eisenpulver und Schwefel in einem Reibschälchen sorgfältig miteinander, so daß eine vollkommen gleichmäßige Mischung entsteht, dann lassen sich mit bloßem Auge die Einzelbestandteile des graugrünen Pulvers nicht mehr erkennen. Wohl gelingt dies noch mit Hilfe der Lupe oder des Mikroskops, und mit einem Magneten lassen sich die Eisenteilchen aus dem Gemisch wieder herausziehen.



Abb. 1.

Schüttet man das Pulver in ein trockenes Probierröhr (Reagenzglas) und erwärmt dieses vorsichtig über einer Flamme, so findet ein lebhaftes Durchglühen der Masse statt. Den oberen Teil des Reagenzglases sieht man mit Schwefeldämpfen angefüllt, die sich beim Erkalten an der Wandung des Glases zu einem festen Stoffe verdichten.

Zerreibt man die durch Zertrümmerung des Reagenzglases in ein Porzellanschälchen gebrachte Masse, so erhält man ein graues Pulver, in welchem weder mit bloßem Auge noch durch das Mikroskop Schwefel- oder Eisenteilchen entdeckt, noch durch den Magneten Eisenteilchen herausgezogen werden können.

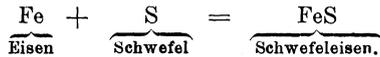
Aus der Mischung ist infolge einer chemischen Einwirkung (chemischen Reaktion) eine chemische Verbindung entstanden. Bei der Mischung sind die kleinsten Teile der Stoffe unverändert geblieben, bei der chemischen Verbindung ist ein neuer Stoff gebildet worden, dessen kleinste Teile ein vollständig anderes Verhalten als die Ursprungsteilchen zeigen. Letztere lassen sich durch mechanische Mittel aus der chemischen Verbindung nicht wieder abscheiden.

Die chemische Reaktion hat sich infolge einer Kraft, die zwischen Eisen und Schwefel beim Erhitzen des Gemisches beider wirksam wurde, vollzogen. Man nennt diese Kraft chemische Verwandtschaft oder Affinität. Sie äußert sich, wenn die jeweiligen Be-

dingungen zum Eingehen einer chemischen Reaktion vorhanden sind oder geschaffen werden. Im vorliegenden Falle geschah dies durch Wärme.

Will man den vorstehend besprochenen chemischen Vorgang bildlich ausdrücken, so stellt man die chemischen Zeichen zu einer Gleichung zusammen. Während man die Einzelbestandteile einer Mischung durch + Zeichen voneinander trennt, drückt man durch Nebeneinanderstellung der chemischen Zeichen die vollzogene chemische Verbindung aus.

Obiger Vorgang läßt sich daher durch folgende Gleichung veranschaulichen:



FeS ist die chemische Formel des Schwefeleisens.

Die Vereinigung zweier oder mehrerer Stoffe zu einer chemischen Verbindung erfolgt aber nicht regellos, sondern nach ganz bestimmten Gewichtsverhältnissen. Um die Verbindung Schwefeleisen FeS zu erhalten, sind rund 56 Gewichtsteile Eisen und 32 Gewichtsteile Schwefel notwendig. Ein Mehr an Schwefel oder Eisen ist zur Bildung der Verbindung FeS zwecklos.

Es gibt zwar auch Verbindungen von Eisen mit Schwefel, in welchen eine größere Menge Schwefel enthalten ist; eine solche Verbindung ist z. B. der in der Natur vorkommende Schwefelkies, in welchem 56 Gew.-T. Eisen mit 64 Gew.-T. Schwefel verbunden sind. Diese Verbindung des Schwefels mit Eisen unterscheidet sich von der vorhergehenden dadurch, daß hier die doppelte Menge Schwefel (2×32) mit Eisen verbunden ist.

Der Schwefelkies läßt sich daher durch die Formel FeS₂ kennzeichnen. Man nennt ihn auch Zweifach-Schwefeleisen.

Zwischen diesem und dem Einfach-Schwefeleisen steht noch eine Verbindung in der Mitte, in welcher 56 Gew.-T. Eisen mit 48 Gew.-T. Schwefel vereinigt sind, also das 1½ fache der Zahl 32. Diese Verbindung läßt sich ebenfalls durch Zusammenschmelzen von Schwefel und Eisen in den angegebenen Gewichtsmengen herstellen. Man nennt die Verbindung Anderthalbfach-Schwefeleisen, ausdrückbar durch die Formel Fe₂S₃.

Für die drei erwähnten Schwefelverbindungen des Eisens haben wir demnach folgende Formeln kennen gelernt:



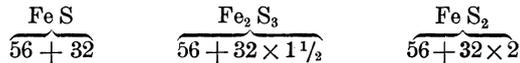
Diese Beispiele zeigen, daß die Verbindungsgewichte der Elemente, beim Eisen durch die Zahl 56, beim Schwefel durch die Zahl 32 ausgedrückt, feststehende sind. Aber nicht nur in den erwähnten Verbindungen, sondern auch in sämtlichen Verbindungen, welche das Eisen einerseits, der Schwefel andererseits mit anderen Elementen einzugehen vermag, sehen wir das gleiche Verbindungsgewicht für das Eisen wie für den Schwefel regelmäßig wiederkehren. Und was vom

Eisen und Schwefel, gilt auch von allen übrigen Elementen, d. h. jedem Element ist ein bestimmtes Verbindungsgewicht eigen.

Man nennt dieses relative Verbindungsgewicht der Atome **Atomgewicht**.

Wie diese Atomgewichtszahlen rechnerisch ermittelt werden, wird sich aus der weiteren Betrachtung ergeben.

Die zur Erzeugung der drei genannten Verbindungen FeS , Fe_2S_3 , FeS_2 notwendigen Mengen Schwefel stehen in einfachen Verhältnissen zueinander, d. h. sie sind Vielfache (Multipla) der Atomgewichtszahl des Schwefels.



Eine solche Gesetzmäßigkeit wiederholt sich bei anderen Verbindungen. Dalton bezeichnet diese Gesetzmäßigkeit als das Gesetz der multiplen Proportionen: Vereinigen sich zwei Elemente zu einer chemischen Verbindung, so geschieht dies entweder nach den durch die Atomgewichte ausgedrückten Gewichtsmengen oder in Vielfachen (Multiplen) dieser, ausdrückbar in ganzen Zahlen. In dem vorstehenden Beispiel befinden sich die Gewichtsmengen Schwefel in dem Verhältnis 2 : 3 : 4.

Das Gewicht der durch Zusammentreten von Atomen zu einer chemischen Verbindung entstehenden Molekel, das Molekulargewicht, ist gleich der Summe der Atomgewichte. Die zur Erzeugung der Verbindung FeS verwendeten 56 Gew.-Teile Eisen und 32 Gew.-Teile Schwefel müssen daher 88 Gew.-Teile Schwefeleisen ergeben.

Die Gewichtsmengen, die angeben, in welchem Verhältnis die Elemente sich miteinander verbinden, nennt man Äquivalentgewichte. In vorliegendem Falle sind 56 Gew.-Teile Eisen 32 Gew.-Teilen Schwefel äquivalent.

Man bezeichnet die Lehre von den Gesetzmäßigkeiten, welche hinsichtlich der Gewichtsverhältnisse bei der chemischen Verbindung oder Zerlegung der Stoffe obwalten, mit dem Namen Stöchiometrie¹⁾.

Die Kenntnis dieser Gesetzmäßigkeiten gestattet einerseits, auf rechnerischem Wege die Menge einer chemischen Verbindung zu ermitteln, welche aus bestimmten Gewichtsmengen der Einzelbestandteile erhalten wird. Andererseits kann man in einer Verbindung von bekannter chemischer Zusammensetzung den Prozentgehalt ihrer Einzelbestandteile durch Rechnung finden, beziehentlich die Gewichtsmengen der Einzelbestandteile berechnen, welche zur Herstellung einer bestimmten Gewichtsmenge der betreffenden chemischen Verbindung nötig sind.

1. Sollte man z. B. 1 kg (= 1000 g) Schwefeleisen darstellen, so würde man die hierzu notwendigen Mengen Schwefel und Eisen nach folgender Rechnung ermitteln:

¹⁾ Abgeleitet von *στοιχείων* Grundstoff *μετρεῖν* messen.

In 88 g Schwefeleisen ($\text{FeS} = 56 + 32$) sind 56 g Eisen enthalten, demnach in 1000 g:

$$88 : 56 = 1000 : x.$$

$$x = \frac{56 \cdot 1000}{88} = 636,4 \text{ in } 1000 \text{ g } (= 63,64 \%).$$

Der Rest, nämlich 363,6 g = 36,36 %, entfällt auf den Schwefel.
Man hätte demnach

636,4 g Eisen und
363,6 g Schwefel anzuwenden, um
1000,0 g Schwefeleisen zu erhalten, vorausgesetzt, daß

Verluste bei der Darstellung vermieden werden.

2. Wollte man andererseits aus 1 kg Eisen Schwefeleisen darstellen, so wären nach dem Ansatz:

$$\text{Fe} : \text{S}$$

$$56 : 32 = 1000 : x$$

$$x = \frac{32 \cdot 1000}{56} = 571,43 \text{ g Schwefel erforderlich, und man}$$

würde bei Vermeidung von Verlusten aus 1000 g Eisen + 571,43 g Schwefel = 1571,43 g Schwefeleisen erhalten.

In der Praxis erreicht man diese theoretischen Ausbeuten in der Regel nicht, da die zur Darstellung der Verbindungen benutzten Stoffe sich in den seltensten Fällen im Zustande chemischer Reinheit befinden, und auch aus anderen Gründen Verluste nicht vermieden werden können. Tatsächlich geht bei den chemischen Reaktionen niemals Stoff verloren. Stoff kann sich unter Umständen unserer Beobachtung entziehen, z. B. durch Übergang in den gasförmigen Zustand. Verschwinden oder verloren gehen kann Stoff aber nicht.

Die Summe der Gewichte der in chemische Reaktion miteinander tretenden Stoffe ist gleich dem Gewicht des Reaktionsproduktes oder, falls es sich dabei um das Entstehen mehrerer chemischen Verbindungen handelt, gleich der Summe der Gewichte der Reaktionsprodukte.

Aus dieser Tatsache leitet sich das Gesetz von der Erhaltung des Stoffes ab.

Bezeichnet man mit Masse eines Körpers die in ihm enthaltene Menge Stoff, so gilt das Gesetz von der Erhaltung des Stoffes ebenso für die Masse. Die im Weltall vorhandene Masse bleibt ewig unveränderlich; nur die Form wechselt.

Ebenso wie diese Folgerung sich aus dem Gesetze von der Erhaltung des Stoffes ergibt, leitet sich aus dem Gesetze von der Erhaltung der Kraft oder der Energie der Satz ab, daß auch der im Weltall vorhandene Energievorrat ewig unveränderlich ist. Nur die Form der Energie wechselt, sie tritt auf als Wärme, Licht, Bewegung, Elektrizität, Magnetismus, chemische Energie.

Zersetzung fester Stoffe durch Flüssigkeiten.

Wurde in oben angeführtem Beispiel der Eintritt einer chemischen Reaktion durch Erwärmen zweier fester Stoffe vollzogen, so möge im folgenden eine chemische Reaktion durch Einwirkung einer Flüssigkeit auf einen festen Stoff erläutert werden.

Man zerreiße 0,5 g des nach obiger Reaktion erhaltenen Schwefeleisens und übergieße das Pulver in einem Kölbchen mit 10 g Chlorwasserstoffsäure.

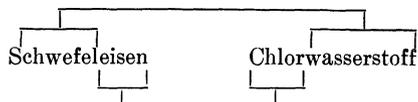
Unter Chlorwasserstoffsäure oder Salzsäure wird eine Flüssigkeit verstanden, welche einen bei mittlerer Temperatur gasförmigen



Abb. 2. Bereitung v. Schwefelwasserstoffwasser.

Stoff, den Chlorwasserstoff, HCl, in Wasser gelöst, enthält. Man bemerkt beim Übergießen des Schwefeleisens mit dieser Flüssigkeit eine lebhaft e Einwirkung, indem reichlich Gasblasen von sehr üblem Geruch (Schwefelwasserstoff) auftreten. Verbindet man das Kölbchen mittelst eines durchbohrten Korkstopfens mit einer gebogenen, in ein Gefäß mit Wasser eintauchenden Glasröhre (Abb. 2), so lösen sich die aufsteigenden Gasblasen in dem Wasser, und dieses nimmt den üblen Geruch des Gases an: wir haben Schwefelwasserstoffwasser bereitet.

Die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf das Schwefeleisen hat sich in der Weise vollzogen, daß das Chlor der Chlorwasserstoffsäure mit dem Eisen des Schwefeleisens sich (zu Chlorisen oder Eisenchlorür) verbunden hat, während der Wasserstoff der Chlorwasserstoffsäure mit dem Schwefel Schwefelwasserstoff bildet:



Diese Umsetzung ist die Folge der Affinität oder chemischen Verwandtschaft, welche das Chlor zum Eisen, der Schwefel zum Wasserstoff besitzt. Affinität ist die Kraft der chemischen Anziehung, welche nur auf sehr geringe Entfernungen hin wirkt. Sie unterscheidet sich von der rein physikalischen Anziehung, der Kohäsion. Während diese die den Aggregatzustand bedingende Kraft darstellt und nur wirksam ist zwischen den einzelnen Molekeln eines und desselben Stoffes, wirkt die Affinität oder chemische Anziehung zwischen den Atomen verschiedenartiger Molekeln, indem sie neue chemische Verbindungen zu stande bringt.

Der obige chemische Vorgang läßt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:



Diese Reaktion ist aber umkehrbar, d. h. unter gewissen Bedingungen vermag Schwefelwasserstoff Eisenchlorür unter Bildung von Schwefeleisen zu zersetzen. Solche umkehrbaren (reversiblen) Reaktionen finden bei allen chemischen Vorgängen statt. Hiernach bleibt bei jeder chemischen Reaktion eine gewisse Menge der Ausgangsstoffe zurück; es stellt sich zwischen Ausgangsstoff und Reaktionsprodukt dabei ein Gleichgewicht ein. Daß diese Erscheinung nicht immer zur Beobachtung gelangt, liegt daran, daß im Zustande des Gleichgewichts die Menge des einen Stoffes gegenüber der Menge des anderen unmeßbar klein sein kann.

Das Reaktionsprodukt übt auf die Reaktion gleichsam einen Gegendruck aus, deshalb muß sie bei einem Punkte stehen bleiben, eben dem Punkte des chemischen Gleichgewichts. Guldberg und Waage haben 1867 für die Deutung dieser Vorgänge das Gesetz der chemischen Massenwirkung aufgestellt. Hiernach ist die chemische Wirkung eines jeden Stoffes seiner Konzentration proportional. Konzentration eines Stoffes ist die

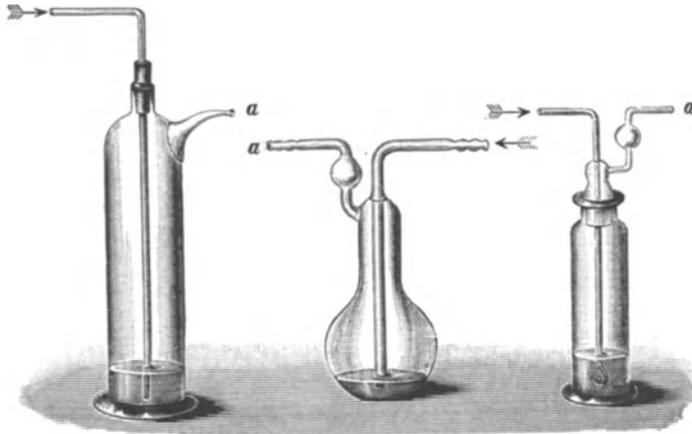


Abb. 3. Waschflaschen.

in der Volumeinheit enthaltene Masse. Bezeichnet man mit a, b, c, d die Konzentration von 4 Substanzen, von denen 1 und 2 reagieren unter Bildung von 3 und 4, so läßt sich nach dem Massenwirkungsgesetz die Gleichung $\frac{a \cdot b}{c \cdot d} = k$ aufstellen. k ist eine konstante Größe, die sog. Gleichgewichtskonstante. Das Produkt der Konzentrationen der miteinander in Reaktion tretenden Stoffe, dividiert durch das Produkt der Konzentrationen der Reaktionsprodukte hat also stets denselben Wert.

Um die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf das Schwefeleisen zu beschleunigen, kann man das Kölbchen schwach erwärmen; die Einwirkung ist dann eine weit heftigere, und die letzten Anteile in der Flüssigkeit vorhandenen Schwefelwasserstoffgases entweichen. Da aber auch die Chlorwasserstoffsäure eine flüchtige Verbindung ist und bei der vorstehenden Versuchsanordnung im Überschuß verwendet wurde, so gehen kleine Anteile der Säure mit in das Schwefelwasserstoffwasser über. Um dies zu vermeiden, kann man das Schwefelwasserstoffgas zunächst durch eine kleine Menge Wasser leiten, welche die Chlorwasserstoffsäure zurückhält, während das leichter flüchtige Schwefelwasserstoffgas weiter fortgeführt wird.

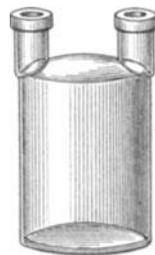


Abb. 3 a. Woulf'sche Flasche.

Man nennt dieses auch bei anderen Gasen angewendete Verfahren der Reinigung das Waschen der Gase und benutzt hierzu besondere Apparate, sog. Waschflaschen; Abb. 3 zeigt drei verschiedene Formen von Waschflaschen, Abb. 3 a eine Woulf'sche Flasche,

die gleichfalls als Waschflasche benutzt werden kann. Die Gase treten in der Richtung der Pfeile in die Flaschen ein, müssen durch die darin befindliche Flüssigkeit (Wasser, Schwefelsäure u. s. w.) hindurchgehen und treten gereinigt bei *a* wieder aus.

Das im Kölbchen befindliche Schwefeleisen hat sich nach der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure bis auf wenige in der Flüssigkeit schwebende Körperchen gelöst. Diese bestehen hauptsächlich aus Kohlenstoff, welcher im Eisen enthalten war. Durch Filtration d. h. Durchgießen durch ein lockeres, aus reiner Zellulose bestehendes Papier (Filtrierpapier) entfernt man die Kohlenstoffteilchen und erhält als Filtrat eine klare, blaßgrüne Lösung von Eisenchlorür.

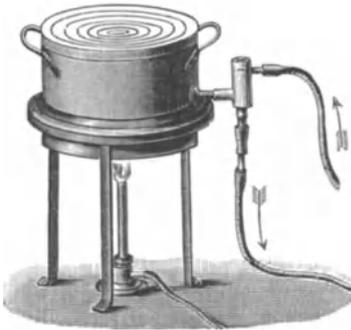


Abb. 4. Wasserbad mit konstantem Wasserniveau.

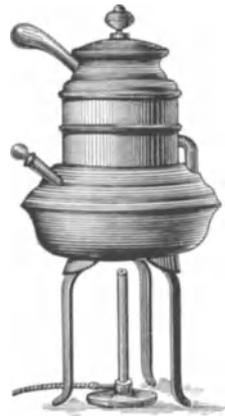


Abb. 4a. Dekoktorium.

Um das Eisenchlorür in fester Form zu erhalten, muß man das Lösungsmittel, hier salzsäurehaltiges Wasser, verdampfen. Das Verdampfen von Flüssigkeiten kann entweder über freiem Feuer, oder in Wasser-, Öl- oder Sandbädern vorgenommen werden.

In den Wasserbädern wird Wasser in kupfernen oder gußeisernen Gefäßen zum Sieden erhitzt und die abzdampfende Flüssigkeit in einer Porzellan- oder Glasschale den Wasserdämpfen ausgesetzt.

Da das verdampfende Wasser stetig ergänzt werden muß, hat man eine Vorrichtung getroffen, welche gestattet, daß das Niveau des Wassers in dem Wasserbad auch während des Erhitzens ein konstantes bleibt. Abb. 4 zeigt ein solches Wasserbad; in der Richtung der Pfeile strömt Wasser zu und ab und regelt so den Wasserstand des Wasserbades. Man kann auch die in den Apotheken angewendeten Infundierapparate oder Dekoktorien als Wasserbäder benutzen (s. Abb. 4a).

An Stelle des Wassers bewirkt man auch durch Erhitzen in Öl (Paraffinöl, Baumöl u. s. w.), in welches man die mit Flüssigkeit gefüllten Schälchen einhängt, ein Verdampfen, und zwar benutzt man, da Öl hoch erhitzt werden kann, ehe es siedet oder sich zersetzt, Ölbäder

zum Abdampfen von Flüssigkeiten von höherem Siedepunkt. Bequemer und angenehmer noch für die Verwendung sind Metallbäder. Man senkt das auf eine bestimmte Temperatur zu erhitzende Gefäß in eine leicht schmelzende Metalllegierung ein (z. B. Rosesches oder Woodsches Metall, s. unter Wismut).

Auch die Verwendung von Sandbädern (Abb. 5) zum Abdampfen hat den Zweck, die Gefäße, in welchen Flüssigkeiten verdampft werden, der unmittelbaren Einwirkung der Flamme zu entziehen. Hierdurch wird



Abb. 5. Sandbadeschalen.

eine gleichmäßigere Verteilung der Wärme auf das Gefäß erzielt, und Gläser werden vor dem Zerspringen geschützt.

Unter Sieden einer Flüssigkeit versteht man die beim Erhitzen unter lebhaftem Aufwallen durch die ganze Masse hindurch

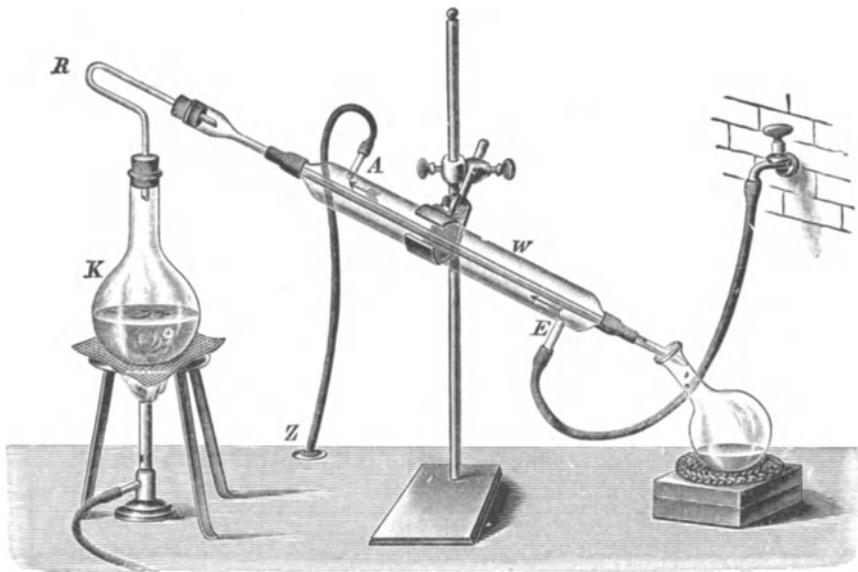


Abb. 6. Liebig'scher Kühler.

vor sich gehende Überführung einer Flüssigkeit in den Gas- oder Dampfzustand. Das Abdampfen kann bei vielen Flüssigkeiten aber schon geschehen, ohne daß ein Erhitzen bis zum Sieden derselben erfolgt.

Um die verdampfende Flüssigkeit wieder zu gewinnen, kann man die Dämpfe in geeigneten Vorrichtungen auffangen und durch Abkühlen wieder in den flüssigen Zustand überführen. Man läßt die Dämpfe zu dem Zweck z. B. in eine durch kaltes Wasser ge-

kühlte Röhre eintreten, worin sie zu einer Flüssigkeit verdichtet werden, welche aus der Röhre herabtropft, destilliert. Man nennt diesen Vorgang Destillation (abgeleitet von „destillare“. herabtröpfeln). Für Laboratoriumszwecke kommt als Kühlvorrichtung besonders der Liebig'sche Kühler (Abb. 6) in Anwendung.

Auf dem Kochkolben K, dessen Inhalt (z. B. Wasser) auf einem Drahtnetze über einem Bunsenbrenner erhitzt und zum Sieden gebracht wird, sitzt, mittelst eines Stopfens festgehalten, das rückwärts gebogene Glasrohr R, das mit dem von kaltem Wasser umspülten inneren Rohr des Liebig'schen Kühlers verbunden ist. Die Dämpfe treten in das innere Rohr ein, werden hier abgekühlt, und in flüssiger Form erscheint der Stoff dann am Ende des Rohres und tropft in das vorgelegte Gefäß. Das zum Abkühlen benutzte Wasser tritt bei E in den Kühler ein, und das erwärmte Wasser läuft bei A wieder ab.

Ist der der Destillation zu unterwerfende Stoff eine Flüssigkeit, so spricht man kurzweg von Destillation, während man unter trockener Destillation das Erhitzen fester Stoffe (Holz, Stein- und Braunkohlen, Knochen u. s. w.) in eisernen oder tönernen Gefäßen (Retorten) versteht, wobei infolge einer Zersetzung neue, sich verflüchtigende Stoffe gebildet werden.

Von der Destillation verschieden ist die Sublimation¹⁾. Diese bezweckt die Überführung eines flüchtigen festen Stoffes durch Erhitzen in den Dampfzustand und Verdichtung der Dämpfe zu dem ursprünglichen Stoff, welcher auf diese Weise von begleitenden, nicht flüchtigen Stoffen getrennt werden kann. Erhitzt man in einem trockenen Reagenzglas ein Stückchen Salmiak, so „sublimiert“ es ohne zu schmelzen, und die weißen Dämpfe setzen sich am oberen kälteren Teil des Glases in fester Form an. Dasselbe ist der Fall bei Kalomel. Quecksilberchlorid („Sublimat“) schmilzt indes beim Erhitzen zunächst und verflüchtigt sich erst dann.

Fällungen (Niederschläge).

Man füge zu einem Teil der durch Lösen von Schwefel-eisen in Chlorwasserstoffsäure erhaltenen und durch Filtration geklärten Lösung nach Verdünnen mit Wasser die doppelte Gewichtsmenge Natronlauge.

Unter Natronlauge wird eine stark ätzende Flüssigkeit verstanden, welche Natriumhydroxyd oder Natronhydrat, eine Verbindung der Zusammensetzung NaOH, gelöst enthält.

Gießt man die Natronlauge zu der salzsäurehaltigen Chloreisenlösung, so entsteht eine starke Trübung, und ein fester Stoff setzt sich am Boden des Gefäßes ab. Man nennt die aus Flüssigkeiten bewirkten Abscheidungen fester Stoffe, die meist infolge vor sich gegangener chemischer Reaktionen entstehen, Fällungen und den abgegeschiedenen Stoff selbst Niederschlag.

¹⁾ Abgeleitet von „sublimare“, emporheben.

Von den Gasen.

Ebenso wie chemische Reaktionen durch Einwirkung fester Stoffe aufeinander oder von Flüssigkeiten auf feste Stoffe oder von Flüssigkeiten unter sich nach feststehenden Gewichtsverhältnissen erfolgen, so geschieht dies auch bei der Einwirkung von Gasen aufeinander. Aber bei den Gasen erfolgt die Vereinigung zu chemischen Verbindungen nicht nur nach Maßgabe ihrer Verbindungs- oder Atomgewichte, sondern auch nach einfachen Raum- (Volumen-) Verhältnissen.

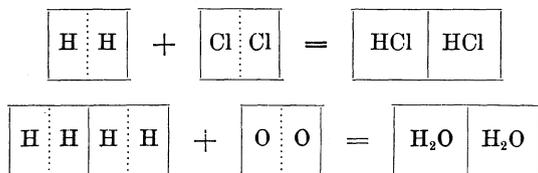
Gleiche Raumeile (Volume) Wasserstoff und Chlor stehen in dem Verhältnis ihrer Atomgewichte. Läßt man durch das Gemisch gleicher Volumina beider Gase den elektrischen Funken schlagen oder setzt das Gemisch dem Sonnenlichte aus, so findet eine Vereinigung der beiden Elemente zu zwei Raumeilen Chlorwasserstoff statt. Wenn sich also die Atomgewichte beider Gase verhalten wie die Gewichte gleicher Raumeile oder wie die Gasdichten, so müssen in dem gleichen Volum der verschiedenen Gase gleich viele Atome vorhanden sein.

Läßt man 2 Raumeile Wasserstoff und 1 Raumeil Sauerstoff durch den elektrischen Funken sich vereinigen, so entsteht die chemische Verbindung: Wasser H_2O . Man erhält aber nicht, wie man erwarten sollte, 3 Raumeile, sondern nur 2 Raumeile Wasserdampf. Würde man nun annehmen, daß jeder Raumeil der miteinander in Verbindung tretenden Elemente Wasserstoff und Sauerstoff 1 Atom des Gases enthielt, so ist man gezwungen weiterhin anzunehmen, daß in dem auf 2 Raumeile verringerten Wasserdampf je 1 Atom Wasserstoff mit $\frac{1}{2}$ Atom Sauerstoff verbunden sei. Eine solche Annahme widerspricht dem Begriff eines Atoms. Man gelangt aber zwanglos zu einer befriedigenden Auffassung, wenn man die doppelte Anzahl Atome im Raumeil der Gase annimmt; nach dieser Annahme enthalten die Raumeile nicht Atome, sondern Molekeln der Elemente.

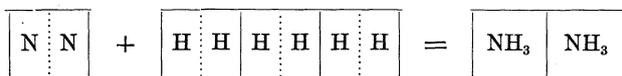
In weiterem Verfolg dieser Auffassung bildete 1811 Avogadro das später durch Ampère verallgemeinerte Gesetz aus, daß gleiche Raumeile gasförmiger Stoffe, unter gleichen physikalischen Bedingungen (bei gleichem Druck und gleicher Temperatur) eine gleiche Anzahl von Molekeln enthalten, oder daß die Molekeln aller Stoffe in Dampfform den gleichen Raum einnehmen.

Hieraus ergibt sich, daß z. B. der von einer Molekel Wasserstoff erfüllte Raum ebensogroß sein muß, wie der einer Molekel Chlorwasserstoff. Da in diesem aber zwei Atome enthalten sind, ein Atom Chlor und ein Atom Wasserstoff, so muß auch die Molekel des Wasserstoffs zwei Atome enthalten. Ebenso besteht die Molekel des Chlors, des Sauerstoffs aus zwei Atomen. Die oben angeführten Beispiele der Bildung von Chlorwasserstoff und von

Wasserdampf lassen sich deshalb räumlich folgenderweise veranschaulichen:



Ein weiteres Beispiel für diese Auffassung bietet uns die Bildung von Ammoniak NH_3 aus Stickstoff und Wasserstoff. Ein Raumteil des ersteren und 3 Raumteile Wasserstoff lassen sich zu 2 Raumteilen NH_3 vereinigen:



Bei einer Ausdehnung dieser Betrachtung auf die übrigen Elemente gelangt man zu dem Ergebnis, daß die Mehrzahl derselben aus zwei Atomen besteht, und zwar sind es alle die Elemente, deren spezifisches Gewicht in Dampfform (auf Wasserstoff als Einheit bezogen) dem Atomgewicht gleich ist.

Ausnahmen bilden die Elemente Phosphor und Arsen, deren Molekeln je 4 Atom enthalten, während die Molekeln des Quecksilbers, Kadmiums und Zinks aus je einem Atom bestehen.

Zerlegung chemischer Verbindungen.

Valenz oder Wertigkeit.

Die Elemente verbinden sich im Verhältnis ihrer Äquivalentgewichte. Hieraus folgt, daß bei den Zersetzungen der Verbindungen die Elemente auch in äquivalenten Mengen erhalten werden.

Nach Faradays elektrolytischem Gesetz scheidet die Stromeinheit in der Zeiteinheit die Elemente im Verhältnis ihrer Äquivalentgewichte aus den Verbindungen ab. Bei der Elektrolyse des Wassers stehen die Gewichtsmengen der in Freiheit gesetzten Gase Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältnis von rund 1 : 8. Das Volum des entwickelten Wasserstoffs ist aber doppelt so groß wie das Sauerstoffvolum, und da nach Avogadro bei gleichem Druck und gleicher Temperatur die gleichen Volumina aller Gase die gleiche Zahl von Molekeln enthalten, so ergibt sich, daß das Atomgewicht des Sauerstoffs nicht 8, sondern $2 \times 8 = 16$ ist, wenn der chemische Wert des Wasserstoffs als Einheit angenommen wird. Der Sauerstoff muß einen doppelt so großen Wert wie der Wasserstoff besitzen. Wir gelangen somit zu dem Begriff der Wertigkeit oder Valenz der Atome. Kennen wir den Weg, welcher uns gestattet, die

Atomgewichte der Elemente und ihre Äquivalentgewichte zu bestimmen, so finden wir die Valenz, wenn wir Atomgewicht durch Äquivalentgewicht dividieren:

$$\text{Valenz} = \frac{\text{Atomgewicht}}{\text{Äquivalentgewicht}}$$

$$\text{z. B.: Valenz des Sauerstoffs} = \frac{16}{8} = 2.$$

Bestimmung der Atomgewichte.

Bei den gasförmigen Elementen oder denjenigen, welche zwar bei mittlerer Temperatur nicht gasförmig sind, sich aber durch Erhitzen leicht in den Gaszustand überführen lassen, kann durch Bestimmung des spezifischen Gewichtes des Dampfes (auf Wasserstoff als Einheit bezogen) das Atomgewicht ermittelt werden. Nur muß festgestellt sein, daß die auf diesem Wege gefundene Zahl auch tatsächlich die kleinste Gewichtsmenge ausdrückt, die in der Molekel, beziehentlich in zwei Raumteilen einer gasförmigen Verbindung derselben enthalten ist.

Man kann ferner das Atomgewicht ermitteln, indem man feststellt, wie viele Gewichtsteile des betreffenden Elementes nötig sind, den Wasserstoff oder das Chlor in zwei Raumteilen Chlorwasserstoff, Wasserstoff oder anderen ihrer volumetrischen Zusammensetzung nach genau bekannten flüchtigen Verbindungen zu ersetzen.

Eines der wichtigsten Hilfsmittel zur Bestimmung des Atomgewichtes bieten die Folgerungen des Dulong-Petit'schen Gesetzes. Zum Verständnis dieses ist der Begriff spezifische Wärme oder Wärmekapazität zu erörtern. Man versteht darunter die für einen Stoff erforderliche Wärmemenge, um seine Temperatur von 0° auf 1° zu erhöhen. Diese Wärmemenge ist bei gleichen Gewichtsmengen verschiedener fester Elemente eine verschiedene. Als Einheit nimmt man die Wärmemenge an, welche erforderlich ist, um die Temperatur von 1 Kilogramm Wasser um einen Grad zu erhöhen. Die spezifische Wärme des Eisens ist unter Zugrundelegung der Einheit zu 0,1138, die des Kaliums zu 0,1655, die des Quecksilbers zu 0,0319 gefunden worden.

Dulong und Petit wiesen zuerst auf die zwischen der spezifischen Wärme und den Atomgewichten obwaltenden Beziehungen hin und stellten den Satz auf, daß, je größer das Atomgewicht eines Elementes, um so kleiner die spezifische Wärme ist. Atomgewicht und spezifische Wärme sind also umgekehrt proportional, und das Dulong-Petit'sche Gesetz läßt sich, wie folgt, ausdrücken:

Das Produkt aus Atomgewicht und spezifischer Wärme, die **Atomwärme**, ist eine feststehende Zahl.

Auf Grund vielfacher Untersuchungen wurde als Mittelwert der Atomwärme die Zahl 6,4 ermittelt.

Kennt man daher die spezifische Wärme eines Elementes, so findet man das Atomgewicht, wenn man die gefundene Zahl in die Zahl 6,4 dividiert.

Das Atomgewicht des Eisens ist daher, wenn seine spezifische Wärme gleich 0,1138

$$\frac{6,4}{0,1138} = 56,$$

also diejenige Zahl, mit welcher in der vorausgehenden Betrachtung bereits mehrfach als Verbindungsgewichtszahl gerechnet wurde.

Valenz oder Wertigkeit.

Zum besseren Verständnis des vorstehend erörterten Begriffes Valenz oder Wertigkeit der Elemente möge noch folgendes dienen:

Die Elemente vermögen in verschiedenen Wertigkeitsstufen aufzutreten.

Verlangt das Atom eines Elementes zur Bindung nur 1 Atom Wasserstoff, wie das Chlor in der durch die Formel HCl ausgedrückten Verbindung Chlorwasserstoff, so ist das Element, hier das Chlor, in der Verbindung Chlorwasserstoff einwertig. Der Sauerstoff ist, da er 2 Atome Wasserstoff zu der Verbindung H_2O verlangt, zweiwertig. Der Stickstoff, dessen Wasserstoffverbindung der Formel NH_3 entspricht, ist in dieser Verbindungsform dreiwertig, der Kohlenstoff wegen der Zusammensetzung einer Wasserstoffverbindung, des Methans CH_4 , vierwertig.

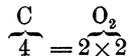
Nicht von allen Elementen sind Wasserstoffverbindungen bekannt. Man bestimmt daher die Wertigkeit dieser Elemente nach ihrer Bindekraft für ein dem Wasserstoff gleichwertiges Element. Dem Wasserstoff gleichwertig sind das Chlor, Brom, Jod, Fluor, von den Metallen das Silber.

Treten zwei Elemente zu einer chemischen Verbindung zusammen, so wird ein Gleichwertigkeitszustand herbeigeführt.

Beispiele: 1. Eine Verbindung von Kohlenstoff (Carboneum = C) und Sauerstoff (Oxygenium = O) hat die Zusammensetzung CO_2 :

C ist vierwertig, kann also 4 Wertigkeitseinheiten äußern,

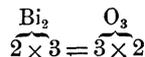
O ist zweiwertig, von letzterem sind also 2 Atome erforderlich, um die 4 Wertigkeitseinheiten des Kohlenstoffes zu binden:



2. Die Verbindung von Wismut (Bismutum = Bi) und Sauerstoff hat die Zusammensetzung Bi_2O_3 :

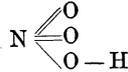
Bi ist dreiwertig, O zweiwertig.

Zur Herstellung eines Gleichwertigkeitszustandes sind in diesem Falle $3 \times 2 = 6$ Wertigkeitseinheiten erforderlich. Diese 6 Einheiten lassen sich durch 2 Atome des dreiwertigen Wismuts und 3 Atome des zweiwertigen Sauerstoffs erzielen:



Ein solcher Gleichwertigkeitszustand waltet auch ob zwischen je zwei Atomen einer Verbindung, in welcher drei und mehr Elemente enthalten sind.

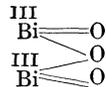
Beispiel. Unter Salpetersäure versteht man eine Verbindung von Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff, welche die Zusammensetzung HNO_3 hat. Stickstoff ist fünfwertig, Sauerstoff zweiwertig, Wasserstoff einwertig. Die Bindungen der Atome untereinander lassen sich durch folgendes Bild veranschaulichen:



d. h. vier Wertigkeitseinheiten des Stickstoffs sind durch 2 Atome des 2 wertigen Sauerstoffs, die fünfte Wertigkeitseinheit durch eine Wertigkeitseinheit eines dritten Sauerstoffatoms, während die zweite Wertigkeitseinheit des letzteren durch Wasserstoff gebunden ist. Man nennt dieses Bild die Konstitutionsformel der Salpetersäure.

Empirische Formeln und Konstitutionsformeln.

Im Gegensatz zur empirischen Formel einer chemischen Verbindung, welche nur die atomistische Zusammensetzung der Molekel wiedergibt, wie H_2O , NH_3 , CO_2 , Bi_2O_3 usw., entwirft die Konstitutions- oder Strukturformel unter Berücksichtigung der Wertigkeiten der Elemente zugleich ein Bild von der Art der Bindung der einzelnen Atome untereinander; die oben erwähnten empirischen Formeln lassen sich als Konstitutionsformeln, wie folgt, schreiben:



Die kleinen römischen Zahlen über den Symbolen der Elemente bezeichnen die Wertigkeit dieser, die in den vorstehenden Bildern außerdem noch durch Bindestriche veranschaulicht ist.

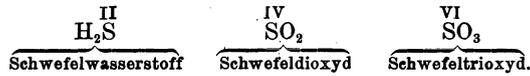
Besonders bei den Kohlenstoffverbindungen ist eine Kenntnis ihrer Konstitution von großem Werte, da sehr viele Verbindungen zwar die gleiche empirische Formel besitzen, zufolge der verschiedenen Atomverknüpfungen in der Molekel aber unter sich verschiedene Stoffe darstellen.

Die Zahl der Verbindungen, welche die Elemente untereinander eingehen können, wird noch dadurch eine erheblich größere, daß sich Atome gleicher Elemente ketten- oder ringförmig verknüpfen können, d. h. daß sie einen Teil ihrer Wertigkeitseinheiten zu gegenseitiger Bindung und den Rest zur Bindung von Atomen anderer Elemente verwenden.

Besonders in der Chemie der Kohlenstoffverbindungen ist die gegenseitige Verknüpfung der Atome gleicher Elemente (vor allem des Kohlenstoffs selbst) sehr häufig.

Nicht allen Elementen ist stets die gleiche Wertigkeit eigen. Es kann ein Element in verschiedenen Wertigkeitsstufen auftreten.

So sind beispielsweise vom Schwefel Verbindungen bekannt, in welchen das Element 2- oder 4- oder 6wertig auftritt:



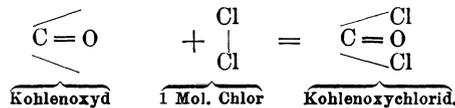
Vom Stickstoff sind 3- und 5wertige Verbindungen bekannt:



Es gibt ferner Verbindungen, in welchen die Wertigkeit der Elemente nur teilweise ausgenutzt ist, z. B. in der Verbindung Kohlenoxyd (CO), in welchen 2 Wertigkeitseinheiten des vierwertigen Kohlenstoffs unbesetzt sind:



Man nennt solche Verbindungen, in welchen die Bindefähigkeit von Elementen gegenüber anderen nur teilweise ausgenutzt ist, ungesättigt. Es gibt aber Mittel, um solche „ungesättigten“ Verbindungen in „gesättigte“ überzuführen. Läßt man z. B. Chlorgas auf die Verbindung Kohlenoxyd einwirken, so lagert sich jenes direkt an den Kohlenstoff an und „sättigt“ diesen.



In der nachfolgenden Tabelle auf S. 21 sind in alphabetischer Anordnung die wichtigsten Elemente mit Angabe ihrer Symbole und ihrer Atomgewichte aufgeführt, und zwar unter Zugrundelegung von Sauerstoff=16. Das letztere ist geschehen, weil das Atomgewicht der meisten Elemente aus der Zusammensetzung ihrer Sauerstoffverbindungen bestimmt wurde. Man hat daher auf Sauerstoff mit der Zahl 16 die Elemente berechnet. Auch im „Arzneibuch für das Deutsche Reich“ sind die hierauf sich beziehenden Atomgewichte der Elemente zur Grundlage der Rechnungen gemacht worden. Das Atomgewicht des Wasserstoffs erhöht sich hierdurch von 1 auf 1,008, abgekürzt 1,01.

Periodisches System der Elemente.

Ordnet man die Elemente nach ihren Atomgewichten, so kehren nach gewissen Zwischenräumen (Perioden) Elemente mit ähnlichen chemischen Eigenschaften wieder, so daß sich die Elemente in Reihen zusammenstellen lassen. Diese Beobachtung ist von Lothar Meyer und dem russischen Chemiker Mendelejeff unabhängig voneinander gemacht worden und hat zur Aufstellung des sog. Periodischen Systems der Elemente geführt.

Tabelle der wichtigsten Elemente und ihrer Atomgewichte.

Bezogen auf O = 16 (nach der Internationalen Atomgewichtstabelle für 1916).

Elemente	Abkürzungen	O = 16,00 (H = 1,008)	Elemente	Abkürzungen	O = 16,00 (H = 1,008)
Aluminium	Al	27,1	Neon	Ne	20,2
Antimon	Sb	120,2	Nickel	Ni	58,68
Argon	A	39,88	Niobium	Nb	93,5
Arsen	As	74,96	Osmium	Os	190,9
Baryum	Ba	137,37	Palladium	Pd	106,7
Beryllium	Be	9,1	Phosphor	P	31,04
Blei	Pb	207,20	Platin	Pt	195,2
Bor	B	11	Praseodym	Pr	140,9
Brom	Br	79,92	Quecksilber	Hg	200,6
Cadmium	Cd	112,4	Radium	Rd	226,0
Caesium	Cs	132,81	Rhodium	Rh	102,9
Calcium	Ca	40,07	Rubidium	Rb	85,45
Cerium	Ce	140,25	Ruthenium	Ru	101,7
Chlor	Cl	35,46	Samarium	Sm	150,4
Chrom	Cr	52,0	Sauerstoff	O	16,00
Dysprosium	Dy	162,5	Scandium	Sc	44,1
Eisen	Fe	55,84	Schwefel	S	32,06
Erbium	Er	167,7	Selen	Se	79,2
Europium	Eu	152,0	Silber	Ag	107,88
Fluor	F	19	Silicium	Si	28,03
Gadolinium	Gd	157,3	Stickstoff	N	14,01
Gallium	Ga	69,9	Strontium	Sr	87,63
Germanium	Ge	72,5	Tantal	Ta	181,5
Gold	Au	197,2	Tellur	Te	127,5
Helium	He	4,00	Terbium	Tb	159,2
Indium	In	114,8	Thallium	Tl	204,0
Iridium	Ir	193,1	Thorium	Th	232,4
Jod	J	126,92	Thulium	Tu	168,5
Kalium	K	39,10	Titan	Ti	48,1
Kobalt	Co	58,97	Uran	U	238,2
Kohlenstoff	C	12,005	Vanadin	V	51,0
Krypton	Kr	82,92	Wasserstoff	H	1,008
Kupfer	Cu	63,57	Wismut	Bi	208,0
Lanthan	La	139,0	Wolfram	W	184,0
Lithium	Li	6,94	Xenon	X	130,2
Magnesium	Mg	24,32	Ytterbium	Yb	173,5
Mangan	Mn	54,93	Yttrium	Y	88,7
Molybdän	Mo	96,0	Zink	Zn	65,37
Natrium	Na	23,00	Zinn	Su	118,7
Neodym	Nd	144,3	Zirkonium	Zr	90,6

Stellt man die Elemente mit Ausschluß des Wasserstoffs, der infolge seiner Eigenschaften eine Reihe für sich bildet, nach der Größe ihrer Atomgewichte in aufsteigender Linie zusammen:

Li, Be, B, C, N, O, F, Na, Mg, Al, Si, P u. s. w.

so kann man feststellen, daß die Reihe durch ein stark positives Alkalimetall eröffnet wird, sodann ein Metall folgt, das große Ähnlichkeit mit den alkalischen Erden besitzt, hierauf der Metallcharakter abnimmt —, daß aber nach der Periode von 7 Elementen als achties wieder ein Alkalimetall, Na, nach den elektronegativen Metalloiden N, O, F erscheint, und die nächstfolgenden Elemente den entsprechenden der ersten Folge gleichen:

Li	Be	B	C	N	O	F
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl

Das periodische System der Elemente mit den Atomgewichten unter Zugrundelegung von $O=16$.

(Nach der Internationalen Atomgewichtstabelle 1916.)

Gruppen	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Verbindungsformeln	I RX ¹⁾ I R ₂ O	II RX ₂ II R ₂ O ₂ =2RO	III RX ₃ III R ₂ O ₃	IV RH ₄ IV R ₂ O ₄ =2RO ₂	V RH ₃ V R ₂ O ₅	VI RH ₂ VI RO ₃	VII RH VII R ₂ O ₇	VIII (R ₂ H) VIII R ₂ O ₈ =2RO ₄
Reihen								
1.	H=1,01							
2.	Li 6,94	Be 9,10	B 11	C 12,005	N 14,01	O 16	F 19	
3.	Na 23,00	Mg 24,32	Al 27,10	Si 28,3	P 31,04	S 32,06	Cl 35,46	
4.	K 39,10	Ca 40,07	Sc 44,1	Ti 48,1	Vd 51,0	Cr 52,00	Mn 54,93	Fe Ni Co 55,84 58,68 58,97
5.	Cu 63,57	Zn 65,37	Ga 69,9	Ge 72,5	As 74,96	Se 79,2	Br 79,92	
6.	Rb 85,45	Sr 87,63	Y 88,7	Zr 90,6	Nb 93,5	Mo 96		Ru Rh Pd 101,7 102,9 106,7
7.	Ag 107,88	Cd 112,4	In 114,8	Sn 118,7	Sb 120,2	Te 127,5	J 126,92	
8.	Cs 132,81	Ba 137,37	La 139	Ce 140,25				
9.			Er 167,7					
10.			Yb 173,5		Ta 181,5	Wo 184		Os Ir Pt 190,9 193,1 195,2
11.	Au 197,2	Hg 200,6	Tl 204,0	Pb 207,2	Bi 208,0			
12.				Th 232,4		Ur 238,2		

¹⁾ R bedeutet Element, die darüber befindliche römische Zahl die Valenz, X ein einwertiges Halogen, z. B. Cl.

Wir können uns nunmehr der Betrachtung der einzelnen Elemente zuwenden. Man kann das periodische System zur Grundlage einer Einteilung machen, aber aus vielen Gründen entscheiden sich die meisten Lehrbücher der Chemie für das alte Einteilungsprinzip der Elemente. Es besteht darin, daß man die Elemente in zwei große Gruppen einteilt, in Metalloide (Nicht-Metalle) und Metalle. Die Metalle zeichnen sich durch einen besonderen Glanz, den Metallglanz, aus, den sie in fein verteiltem Zustande, wo sie meist als graue oder schwarze Pulver erscheinen, durch Reiben mit einem harten Körper wieder annehmen können.

Als weiterer Unterschied ist zu erwähnen, daß Metalle gute Leiter der Wärme und Elektrizität sind, während die Metalloide diese Eigenschaften nicht oder unvollkommen besitzen.

Die Metalloide verbinden sich mit Sauerstoff zu Oxyden, die mit Wasser Säuren liefern, während die meisten Metalloxyde mit Wasser sog. Basen bilden. Die Metalloide bilden flüchtige (gasförmige) Wasserstoffverbindungen, die Metalle aber nicht, oder, falls sie sich mit Wasserstoff verbinden, sind ihre Hydrüre feste Stoffe.

Die Verbindungen der Metalle mit den Metalloiden werden durch den elektrischen Strom derart zerlegt, daß das Metall als elektropositives Element am negativen Pol, der Kathode, das Metalloid als elektronegatives Element am positiven Pol, der Anode, sich abscheidet.

Es muß aber hervorgehoben werden, daß zwischen Metallen und Metalloiden manche Übergänge vorhanden sind, so daß sich eine scharfe Trennung zwischen beiden Gruppen von Elementen nicht durchführen läßt.

Ein Element, bezw. seine Verbindungen trennt man aus der Gruppierung ab — es ist der Kohlenstoff. Der Kohlenstoff bildet mit dem Wasserstoff und Sauerstoff und einigen anderen Elementen eine so gewaltig große Anzahl von Verbindungen, daß eine besondere Betrachtung der Kohlenstoffverbindungen sich als notwendig erweist. Da zu diesen Verbindungen auch die große Zahl der im Pflanzen- und Tierkörper vorkommenden Stoffe gehört, so bezeichnet man die Chemie des Kohlenstoffs auch als organische Chemie. Die Chemie der übrigen Elemente und ihrer Verbindungen, sowie der einfacheren Verbindungen des Kohlenstoffs fällt unter den Begriff anorganische Chemie.

Anorganischer Teil.

Sauerstoff.

Oxygenium. $O = 16$. Molekulargewicht $O_2 = 32$. Zweiwertig. Der Sauerstoff wurde 1774—1775 fast gleichzeitig von Priestley und Scheele entdeckt. Der Name Oxygenium leitet sich ab von $\acute{o}\xi\acute{o}\varsigma$ (oxys), sauer, und $\gamma\epsilon\nu\nu\acute{\alpha}\omicron$ (gennaō), ich erzeuge, d. h. Säurebildner, weil nach Lavoisiers 1781 zuerst ausgesprochener Auffassung die Produkte der Verbrennung in Sauerstoff vielfach saurer Natur sind.

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

Gewinnung.

1. Durch Elektrolyse des mit verdünnter Schwefelsäure sauregemachten Wassers, wobei an der Kathode (dem negativen Pol) dem Raum nach doppelt so viel Wasserstoffgas auftritt, wie an der Anode (dem positiven Pol) Sauerstoffgas. (Abb. 7.)

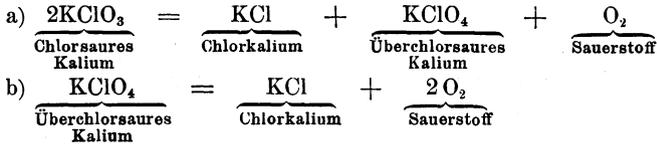
2. Durch Erhitzen von trockenem Quecksilberoxyd, welches dabei in Quecksilber und Sauerstoff zerfällt:



Abb. 7. Vorrichtung zur elektrolytischen Zerlegung des Wassers.

3. Durch Erhitzen von chlorsaurem Kalium (Kaliumchlorat) entweder für sich oder am besten in Vereinigung mit Braunstein. Bei der Zersetzung des chlorsauren Kaliums bildet sich zunächst unter Sauerstoffabspaltung überchlorsaures Kalium,

welches dann weiterhin unter Abgabe seines sämtlichen Sauerstoffgehaltes in Chlorkalium übergeht;



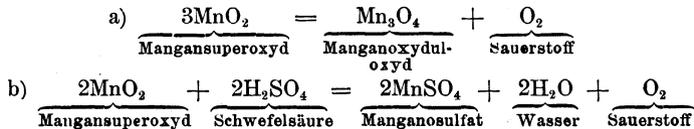
Man mischt vorsichtig gleiche Gewichtsteile feinkristallisierten chlorsauren Kaliums und grob gepulverten Braunsteins (am besten in einem Porzellschälchen mittelst eines Holzlöffels) und gibt das Gemisch in eine Kupferretorte (Abb. 8). Man erhitzt diese, indem man die Flamme unter derselben hin- und herbewegt, um eine allseitige und gleichmäßige Erwärmung des Kolbeninhalts einzuleiten. Ist die Luft aus dem Kolben und der verbindenden Glasröhre ausgetrieben, so fängt man den durch stärkeres Erhitzen des Kolbeninhaltes gewonnenen Sauerstoff in einem zylindrischen, mit Wasser gefüllten und in eine Wasserwanne gesetzten Gefäß, in welches die Gasblasen, das Wasser verdrängend, eintreten, auf oder leitet das Gas in einen Gasometer.

Der Gasometer ist zumeist aus Blech gearbeitet (s. Abb. 9) oder besteht aus einem gläsernen Hohlgefäß (s. Abb. 10). Man füllt dasselbe, nachdem die Hähne *a* und *b* geöffnet sind, durch die trichterartige Erweiterung ganz mit Wasser. Die Hähne werden sodann wieder geschlossen, worauf man den unteren Tubus *c* öffnet und durch diesen das Gas einleitet. In gleichem Maße, wie das Gas in das Gefäß eintritt, wird ein gleicher Raumteil Wasser verdrängt, welches aus der Öffnung *e* abfließt. Läßt man, nachdem der Tubus geschlossen, vom oberen Behälter durch den Hahn *a* Wasser einfließen, so drückt letzteres durch den geöffneten Hahn *b* das Gas aus.

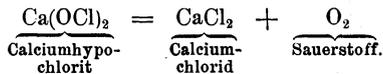


Abb. 8. Retorte zur Gewinnung von Sauerstoff.

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

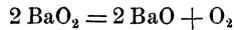


5. Glüht man frischen Chlorkalk, so geht das darin enthaltene Calciumhypochlorit (unterchlorigsaures Calcium) in Calciumchlorid über, während Sauerstoff entweicht:



6. Für die Sauerstoffgewinnung im großen sind mehrere vorteilhafte Methoden aufgefunden worden, von welchen besonders das Brinsche Verfahren durch Erhitzen von Baryumsuperoxyd Bedeutung erlangt hat: Beim Erhitzen von Baryumnitrat wird Baryumoxyd in porösen Stücken gebildet. Erhitzt man Baryumoxyd in einem kohlenstofffreien Luftstrom bis 700° C und $\frac{3}{4}$ Atmosphären-Überdruck, so nimmt es Sauerstoff auf und geht in Baryumsuperoxyd über, welches bei weiterem Erhitzen und Verminderung des Druckes

auf eine 50 mm entsprechende Luftverdünnung wieder in Sauerstoff und Baryumoxyd zerfällt:



7. Das Verfahren nach Linde besteht darin, daß man verflüssigte Luft (siehe später) durch wiederholtes Verringern des Druckes teilweise verdampfen läßt. Der flüssige Stickstoff verflüchtigt sich hierbei zufolge seines niedrigeren Siedepunktes früher, als der flüssige Sauerstoff. Man erhält so eine Flüssigkeit, in welcher gegen 70 $\frac{1}{10}$ Sauerstoff enthalten sind.

In der Neuzeit werden erhebliche Mengen Sauerstoff auch gewonnen bei der technisch ausgebildeten Elektrolyse des Wassers.



Abb. 9. Gasometer aus Blech.



Abb. 10. Gasometer aus Glas.

Eigenschaften. Farb- und geruchloses Gas. Spez. Gew. 1,1045 (Luft = 1). Sauerstoff läßt sich verflüssigen, doch gelingt dies nur, wenn das Gas auf mindestens -119° (die „kritische Temperatur“ des Sauerstoffs) abgekühlt wird, und bei dieser Temperatur ein Druck von 51 Atmosphären darauf einwirkt. Bei gewöhnlicher Temperatur ist selbst bei Anwendung eines Druckes von 3000 Atmosphären eine Verflüssigung des Sauerstoffs nicht zu ermöglichen.

Auch für alle anderen Gase gibt es eine bestimmte Temperatur, die nicht überschritten werden darf, wenn die Verflüssigung noch gelingen soll. Der Druck, der nötig ist, um ein Gas bei dessen kritischer Temperatur zu verflüssigen, heißt kritischer Druck.

Kritische Temperatur und kritischer Druck sind bei

Sauerstoff	— 119°	51	Atm.
Wasserstoff	— 241°	14	„
Kohlendioxyd	+ 31°	72	„

Cailletet und fast gleichzeitig auch Pictet haben 1877 das Sauerstoffgas zuerst verflüssigt. Man setzte das Gas einem Drucke von 300 Atmosphären aus. Bei plötzlicher Aufhebung des Druckes wurde das zusammengepreßte Gas durch die Ausdehnung so stark abgekühlt, daß die Temperatur schnell unter die „kritische“ sank, und somit die Bedingungen zur Verflüssigung erreicht wurden.

Der verflüssigte Sauerstoff bildet eine hellblaue, leicht bewegliche Flüssigkeit, die unter gewöhnlichem Atmosphärendruck bei — 182,5° siedet. Man bringt sehr reinen Sauerstoff in stark verdichtetem Zustande (1000 Liter Sauerstoff auf 20 Liter Volum verdichtet), in eiserne Bomben eingeschlossen in den Handel.

Der Sauerstoff kann also nicht in verflüssigtem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur in Stahlflaschen (wie die flüssige Kohlensäure) eingeschlossen werden.

In Wasser ist Sauerstoff nur wenig löslich.

Verhalten. Sauerstoff vereinigt sich mit den meisten Elementen bei höherer Temperatur, mit einigen schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Verbindungen, welche die Namen Oxyde oder bei geringerem Sauerstoffgehalt Oxydule führen. Die sauerstoffreicheren Verbindungen heißen Superoxyde, z. B. HgO Quecksilberoxyd, Hg₂O Quecksilberoxydul, BaO₂ Barymsuperoxyd. Die Vereinigung von Stoffen mit Sauerstoff heißt Oxydation. Im Gegensatz hierzu bezeichnet man als Reduktion die Überführung sauerstoffreicher in sauerstoffärmere oder auch sauerstofffreie Verbindungen.

Mit einigen Metallen, wie Kalium und Natrium, verbindet sich Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur, bei vielen anderen Metallen sind höhere Hitzgrade erforderlich. Nicht selten ist die Vereinigung des Sauerstoffs mit den Elementen von Feuererscheinung begleitet. Alle in der atmosphärischen Luft vor sich gehenden Verbrennungen beruhen auf einer Vereinigung der betreffenden Stoffe mit Sauerstoff. In reinem Sauerstoffgas finden die Verbrennungen mit noch weit größerer Lebhaftigkeit statt als in der Luft.

Ein glimmender Holzspan entflammt in Sauerstoff (zum Nachweis des letzteren benutzt). Schwefel verbrennt in Sauerstoff mit schön blauem Licht, Phosphor mit blendend weißem Licht. Eine Uhrfeder verbrennt in Sauerstoff unter lebhaftem Funken-sprühen. Farbloses Stickoxydgas wird durch Sauerstoff (auch noch in dem Verdünnungsgrade der atmosphärischen Luft) in braungefärbte Stickoxyde übergeführt. Einige Stoffe nehmen, wenn sie in feiner Verteilung sich befinden (fein verteiltes Blei, das durch Wasserstoff aus Eisenoxyd reduzierte Eisen) aus der Luft Sauerstoff auf und verbrennen ohne jede Wärmezufuhr unter Erglügen. Man nennt sie Pyrophore.

Bei der Verbrennung der Stoffe findet eine Gewichtszunahme statt. Das Verbrennungsprodukt ist gleich dem Gewicht der verbrennenden Stoffe und des hierzu erforderlichen Sauerstoffs. Lavoisier deutete 1782 diesen Vorgang zuerst richtig und stürzte damit die Stahlsche Phlogistontheorie. Nach dieser sollte ein jeder Stoff einen unverbrennlichen Bestandteil und ein sog. Phlogiston enthalten. Beim Verbrennen des Stoffes bliebe der unverbrennliche Anteil zurück, während das Phlogiston sich verflüchtigte.

Wenn ein Stoff unter Licht- und Wärmeentwicklung sich mit Sauerstoff verbindet, also verbrennt, muß er zuvor auf eine bestimmte Temperatur erhitzt werden. Man nennt den Grad dieser Erhitzung, welcher bei den verschiedenen Stoffen sehr verschieden ist *Entzündungstemperatur*. Mit Flamme vermögen nur diejenigen Stoffe zu verbrennen, die beim Erhitzen brennbare Gase liefern. Ist dies nicht der Fall, und wird auch nicht ein Stoff durch die bei der Verbrennung gebildete Hitze selbst gasförmig, dann brennt er nicht mit Flamme, sondern er wird nur glühen. Eisen glüht wohl beim Erhitzen, aber es verbrennt nicht mit Flamme.

Eine nicht leuchtende Flamme erzielt man, indem man in den inneren Teil der Flamme einen Luftstrom eintreten läßt, wodurch der Kohlenstoff sich nicht mehr im weißglühenden Zustande abscheidet, sondern zu Kohlendioxyd verbrennt. Eine solche nicht leuchtende Flamme wird in dem Bunsenbrenner erzeugt. Die nicht leuchtende Flamme besitzt zufolge der beschleunigteren Verbrennung eine höhere Temperatur als die leuchtende Flamme.

Die mit Hilfe eines Bunsenbrenners erzeugte nichtleuchtende Flamme vermag feste unschmelzbare Stoffe zu starker Lichtemission zu veranlassen (Auerlicht). Durch Einführung von verschiedenen verdampfenden Metallen oder Metallsalzen werden der nicht leuchtenden Bunsenflamme Färbungen erteilt.

Sauerstoff ist ein für die Erhaltung des Lebens tierischer wie pflanzlicher Organismen unentbehrliches Element. Bei dem Atmungsvorgange wird Sauerstoff durch die Lungen aufgenommen, welcher das Hämoglobin des Blutes in Oxyhämoglobin überführt.

Letzteres vermag unter Wiederabgabe des Sauerstoffs diesen zu den Oxydationen zu befähigen, die sich im Organismus abspielen. Das Hämoglobin dient daher als Sauerstoffüberträger. Die grünen Pflanzenorgane scheiden beim Assimilationsvorgange Sauerstoff ab.

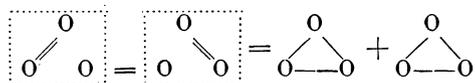
Auch die Verwesung ist als eine langsame Oxydation, und zwar unter Mitwirkung niederer Organismen, zu bezeichnen.

Anwendung. Sauerstoff wird zu künstlichen Atmungen (in Bergwerken, für Taucher, für Insassen in Luftballons und Luftschiffen in höheren Luftlagen) benutzt. Zur Herstellung des Drummond'schen Kalklichtes, zum Mischen mit Leuchtgas als Sauerstoffgebläse, zum Mischen mit Wasserstoff als Knallgasgebläse findet Sauerstoff vielfach Verwendung. Für medizinale Zwecke stellt man

ein mit Sauerstoff und Kohlendioxyd imprägniertes Wasser (Sauerstoffwasser) her. Sauerstoffbäder bereitet man durch Zersetzung von Natriumperborat mittelst Mangansalze oder Fibrin.

Aktiver Sauerstoff oder Ozon.

Der aktive Sauerstoff oder das Ozon¹⁾ wird durch Verdichtung von 3 Raumteilen Sauerstoff zu 2 Raumteilen erzeugt:



Man faßt die Konstitution des Ozons auch wie folgt auf: $\text{O}=\text{O}=\text{O}$, in welcher Formel also eines der Sauerstoffatome vierwertig ist.

Das Ozon wurde 1840 von Schönbein entdeckt. Es bildet sich bei der langsamen Oxydation von Phosphor an feuchter Luft, beim raschen Verdampfen großer Wassermengen (an Seeküsten, Gradierwerken, in Wäldern), beim Verbrennen von Kohlenwasserstoffen, bei der sog. dunklen elektrischen Entladung in Sauerstoff oder Luft.

Die letztgenannte Bildungsweise ist zugleich eine Darstellungsmethode des Ozons, doch wird der vorhandene Sauerstoff höchstens bis zu 5,6 % in Ozon übergeführt. Reines Ozon läßt sich zu einer dunkelblauen Flüssigkeit verdichten. Es wandelt sich allmählich wieder in gewöhnlichen Sauerstoff um. Sein Geruch ist eigenartig und sehr durchdringend; es ist in Wasser schwerer löslich als Sauerstoff. Die im Handel hin und wieder auftauchenden, für therapeutische Zwecke empfohlenen sog. „Ozonwasser“ enthalten kein Ozon, da dieses durch Wasser bald zersetzt wird.

Wird Ozon in konzentrierter Form eingeatmet, so reizt es die Respirationsorgane und ruft Hustenanfälle hervor. Kleinere Tiere werden durch Ozon schnell getötet. Es wirkt sehr kräftig oxydierend auf andere Stoffe ein. Metallisches Silber wird in braunschwarzes Silbersuperoxyd übergeführt, ebenso werden Blei und Bleioxyd in Bleisuperoxyd verwandelt. Mit dem Wassertoffsuperoxyd teilt es die Eigenschaft, aus Kaliumjodid Jod freizumachen.

Um Ozon von Wasserstoffsuperoxyd zu unterscheiden, benutzt man die Eigenschaft selbst kleiner Mengen Ozon, ein blankes Silberblech zu schwärzen.

Organische Bindungen mit Doppelbindungen addieren Ozon unter Entstehen von Ozoniden, sehr zersetzlichen und explosiven Stoffen.

Wasserstoff.

Hydrogenium. $\text{H}=1,008$. Molekulargewicht 2,016. Einwertig. Der Wasserstoff wurde im 16. Jahrhundert zuerst von Paracelsus beobachtet, als er verdünnte Säuren auf Metalle einwirken ließ. Erst im 18. Jahrhundert erkannte Cavendish (1766) den Wasserstoff als eigentümliche Gasart, und Lavoisier

¹⁾ Abgeleitet von ὄζω (ozo) „ich rieche“.

lehrte später, daß diese beim Verbrennen Wasser liefert. Der Name Hydrogenium leitet sich ab von *ὑδωρ* (hydor) Wasser und *γεννάω* (gennaō), ich erzeuge.

Vorkommen. Im freien Zustande in einigen vulkanischen Gasen, als Zersetzungsprodukt organischer Verbindungen (in den Darmgasen der Menschen und mancher Tiere), in dem Steinsalz von Wieliczka und den Staßfurter Kalisalzlagern (im Carnallit), in großen Mengen aber auf der Sonne und anderen Fixsternen. Chemisch gebunden bildet Wasserstoff einen Bestandteil des Wassers und der meisten organischen Stoffe.

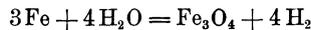
Darstellung. 1. Durch Elektrolyse des mit verdünnter Schwefelsäure sauer gemachten Wassers (s. Sauerstoffdarstellung).

2. Durch Einwirkung von Metallen, wie Kalium oder Natrium, auf Wasser. Man wirft ein linsengroßes Stückchen Kalium auf Wasser; mit großer Lebhaftigkeit wird Wasserstoff entwickelt, welcher sich durch die bedeutende Reaktionswärme entzündet und wiederum zu Wasser verbrennt. Bei der Einwirkung von Natriummetall auf Wasser bewegt sich die schmelzende Natriumkugel auf diesem lebhaft hin und her, das entwickelte Wasserstoffgas kommt dabei aber meist nicht zur Entzündung.

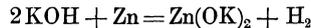


Abb 11. Entwicklung von Wasserstoff durch Zink und verd. Schwefelsäure.

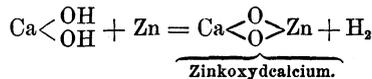
3. Man läßt Wasserdampf in ein mit Eisendrehspänen gefülltes und zur Rotglut erhitztes Rohr (Flintenlauf) eintreten. Hierbei verbindet sich der Sauerstoff des Wassers mit dem Eisen, während Wasserstoff als Gas austritt:



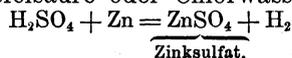
4. Erwärmt man fein verteiltes Zink (Zinkstaub) mit einer Lösung von Kaliumhydroxyd (Kalilauge), so findet Wasserstoffentwicklung statt:



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



6. Durch Übergießen von Metallen (Zink oder Eisen) mit verdünnten Säuren (Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure) (Abb. 11):



Man entwickelt Wasserstoff nach dieser Methode zweckmäßig in sog. Kippischen Apparaten, die eine Entnahme des Gases zu jeder Zeit gestatten.

Der Kippische Apparat (s. Abb. 12) besteht aus zwei auf einem Fuße ruhenden kugeligen Behältern *A* und *B*, in welche gut verschließbar ein drittes kugeliges, mit einem langen Trichterrohr *r* versehenes Gefäß *C* eingesetzt wird. Dieses ist mit einem ein Weltersches Sicherheitsrohr *w* tragenden Stopfen verschlossen. An der mittleren Kugel *B* befindet sich eine mit Stopfen verschließbare Öffnung *o*, in welche ein Glashahn *h* eingepaßt ist. Durch die Öffnung *o* beschickt man das mittlere Gefäß *B* mit granuliertem Zink und gießt nach Einsetzen des Glashahnes die verdünnte Schwefelsäure durch das Weltersche Sicherheitsrohr *w*. Die Säure füllt zunächst das Gefäß *A* und steigt dann in dem Gefäß *B* auf, zu welchem es durch die schmale Öffnung gelangen kann, die das Trichterrohr bei dem Knick *k* gelassen hat. Sobald die Säure das in *B* lagernde Zink erreicht, beginnt die Entwicklung von Wasserstoff, welcher durch den geöffneten Hahn *h* ausströmt. Ist dieser geschlossen so übt das sich in *B* ansammelnde Wasserstoffgas einen Druck auf die Säure aus, diese in *A* und durch das Trichterrohr *r* nach *C* zurückdrängend. Ist die Säure mit dem Zink nicht mehr in Berührung, so hört selbstverständlich die Wasserstoffentwicklung auf.

Öffnet man den Hahn *h*, so strömt der unter Druck in *B* stehende Wasserstoff aus, die Säure gelangt wieder zum Zink, und neue Mengen Wasserstoff können entwickelt werden. Um den durch *h* entweichenden Wasserstoff von anhängender Feuchtigkeit zu befreien, leitet man ihn durch die mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte Trockenflasche *T*. Das Weltersche Sicherheitsrohr *w* verhindert, daß die beim Schließen des Hahnes in *C* schnell zurücksteigende und durch mitaustretende Wasserstoffblasen aufwallende Flüssigkeit aus dem Apparat geschleudert wird.

Eigenschaften. Wasserstoff ist ein farb- und geruchloses Gas, 14,4 mal leichter als atmosphärische Luft und ca. 16 mal leichter als Sauerstoff. Ein Liter Wasserstoff wiegt bei 0° und 760 mm Druck ca. 0,09 g. Wasserstoff läßt sich nur schwierig verflüssigen.

Läßt man flüssigen Wasserstoff im Vakuum verdampfen, so erstarrt infolge weiterer Erniedrigung der Temperatur Wasserstoff zu Kristallen, die bei $-258,9^{\circ}$ schmelzen. In Wasser ist Wasserstoff nur wenig löslich. Angezündet verbrennt Wasserstoff mit schwachbläulicher Flamme zu Wasser. Füllt man einen Zylinder

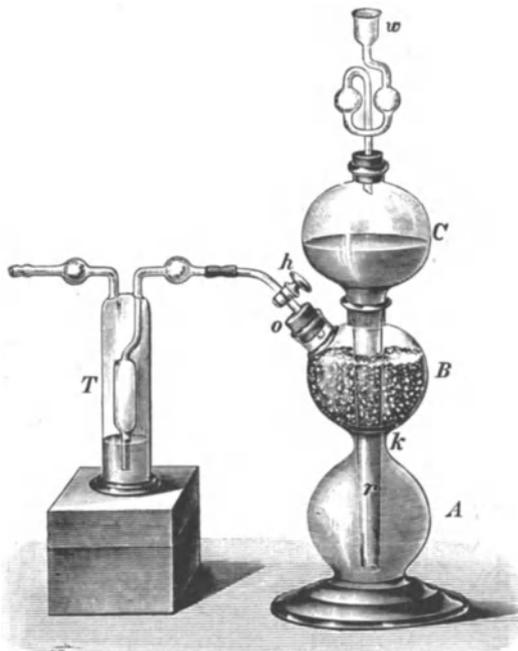


Abb. 12. Kippischer Apparat in ca. $\frac{1}{6}$ der nat. Größe.

mit Wasserstoffgas in der Pneumatischen Wanne (einer mit Wasser gefüllten Wanne, in welcher das Füllen von Glaszylindern mit Gasen über Wasser vorgenommen wird) und taucht in den mit der Mündung nach unten gekehrten Zylinder ein brennendes Kerzchen, so entzündet sich zwar der Wasserstoff an der Mündung des Zylinders, die brennende Kerze aber erlischt oberhalb der brennenden Wasserstoffschicht.

Die Wasserstoffflamme besitzt eine sehr hohe Temperatur. Mit atmosphärischer Luft gemengt und angezündet, verbrennt Wasserstoff unter heftigen Explosionserscheinungen (Knallgas). Unter besonders starkem Knall explodiert beim Anzünden ein Gemisch aus 2 Raumteilen Wasserstoff und 1 Raumteil Sauerstoff.

Beim Anzünden von Wasserstoffgas ist daher Vorsicht geboten und zu beachten, daß man die in den Entwicklungsgefäßen vorhandene atmosphärische Luft zuvor durch Wasserstoff austreibt.

Beim Verbrennen von Wasserstoff in reinem Sauerstoff (Knallgasgebläse) wird eine sehr hohe Temperatur erzielt, durch welche schwer schmelzbare Stoffe, wie Platin, verflüssigt werden können. Stülpt man über die Wasserstoffflamme ein weiteres, trockenes Glasrohr (Abb. 13) und hebt und senkt dieses, so macht sich ein lauter Ton bemerkbar. Glasröhren verschiedener Länge und verschiedenen Durchmessers bringen verschiedene hohe Töne hervor (chemische Harmonika). Die Flamme wirkt wie bei der Zungenpfeife als vibrierende Zunge, das Glasrohr als Pfeife.

Beim Döbereinerschen Feuerzeug wird Wasserstoff infolge von Kontaktwirkung durch ins Glühen gebrachten Platinschwamm entzündet.

Abb. 13. Tönende Glasröhre (chemische Harmonika) ca. $\frac{1}{4}$ der nat. Größe.



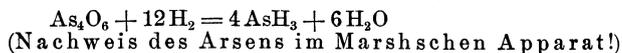
Bei der Kontaktwirkung handelt es sich in der Regel um die Beschleunigung chemischer Reaktionen, welche durch die bloße Anwesenheit gewisser Stoffe eingeleitet und zu Ende geführt werden. Vielfach nehmen solche Stoffe, wie hier der Platinschwamm durch die Verdichtung von Sauerstoff, an der Reaktion teil. Man nennt solche Stoffe, zu welchen außer Platinschwamm u. a. Holzkohle gehört, Katalysatoren und den Vorgang selbst Katalyse („Auflösung“).

Ostwald erblickt die Wirkung der Katalysatoren „in einer Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit“. Ein Katalysator kann eine Reaktion nicht nur beschleunigen, sondern unter Umständen auch verlangsamen.

Anwendung. Wasserstoff ist ein ausgezeichnetes Reduktionsmittel. Er führt die meisten Metalloxyde bei höherer Temperatur in Metalle über:



Besonders im Augenblick des Entstehens (in statu nascendi) ist Wasserstoff als Reduktionsmittel wirksam. So reduziert er in saurer Lösung arsenige oder Arsensäure zu Arsenwasserstoff:



Salpetersaure Salze werden in alkalischer Lösung durch naszierenden Wasserstoff (Zinkstaub + Eisenpulver + Natronlauge + Nitrat) unter Entbindung von Ammoniak zerlegt.

Ausgedehnte Anwendung findet Wasserstoff zur Füllung von Luftballons und Luftschiffen. Ein Kubikmeter Luft wiegt 1,29 kg, ein Kubikmeter Wasserstoff nur 0,09 kg. Der Auftrieb oder die Tragfähigkeit des Wasserstoffs in Luft ist daher gleich der Differenz dieser Zahlen, nämlich 1,2 kg pro Kubikmeter.

Man gewinnt Wasserstoff zur Füllung der Luftschiffe meist als Nebenprodukt bei elektrolytischen Prozessen (z. B. bei der elektrolytischen Darstellung des Ätzkalis und des Ätznatrons).

Wasserstoff kommt in gezogenen Stahlflaschen von 36 Liter Inhalt in stark komprimiertem (aber nicht flüssigem [!]) Zustand in den Verkehr. Wasserstoff ist in diesen Flaschen auf 100 bis 150 Atmosphären gepresst.

Über die Verwendung des Wasserstoffs zum Härten der Fette s. Fette.

Wasser. H₂O.

Wasser ist ein sehr verbreiteter Stoff auf unserm Planeten; es bildet in flüssigem Zustande das Meer, die Seen, Flüsse und Bäche, kommt fest als Schnee und Eis vor und gasförmig in der Atmosphäre.

In völlig reinem Zustande und bei mittlerer Temperatur ist Wasser eine farb- und geruchlose Flüssigkeit, welche bei + 4° die größte Dichtigkeit besitzt und bei weiterer Temperaturerniedrigung bis 0° sich wieder ausdehnt. Bei 0° erstarrt es zu Eis, dessen spez. Gewicht geringer als das des Wassers von + 4° ist. Das Eis schwimmt daher auf Wasser.

Aber nur ganz reines Wasser erstarrt bei 0° zu Eis. Sind in dem Wasser irgendwelche Stoffe gelöst, so wird der Gefrierpunkt erniedrigt. Löst man Salze in Wasser, so wird die Temperatur derselben nicht unerheblich herabgesetzt. Noch stärkere Temperaturerniedrigungen zeigen sich beim Zusammenbringen von Salzen mit Eis oder Schnee. Ein Teil Kochsalz und zwei Teile zerkleinertes Eis oder Schnee geben Teinen emperaturabfall auf ca. — 20°; ein Teil Schnee und zwei Teile kristallisiertes Chlorcalcium lassen die Temperatur auf ca. — 40° sinken. Man benutzt solche Kältemischungen zur Erzeugung niedriger Temperaturen.

Der Gefrierpunkt des Wassers wird auch erniedrigt, wenn ein Druck auf dasselbe ausgeübt wird. Läßt man einen Druck von 136 Atmosphären auf Wasser einwirken, so wird der Gefrierpunkt derselben auf — 1° verringert.

Erhitzt man Wasser, so verwandelt es sich bei einem Barometerstand von 760 mm und bei 100° C unter Aufwallen in Dampf; es siedet. Der Siedepunkt ist ebenfalls vom Druck abhängig. Je größer der auf dem Wasser ruhende Druck der Atmosphäre ist, desto höhere Hitzgrade sind erforderlich, um Wasser zum Sieden zu bringen. Während bei dem Druck einer Atmosphäre (760 mm) das Wasser bei 100° siedet, ist der Siedepunkt bei 2 Atmosphären auf 120,6°, bei 3 Atmosphären auf 133,9°, bei 10 Atmosphären auf 180° hinaufgerückt. Und umgekehrt, der Siedepunkt des Wassers und anderer Flüssigkeiten wird durch Verminderung des Druckes herabgesetzt. Nimmt man das Sieden von Flüssigkeiten z. B. in auf 10 mm evakuierten Gefäßen vor, so ist es möglich, den Siedepunkt hoch siedender Flüssigkeiten, wie vieler ätherischer Öle, um ca. 100° zu erniedrigen.

Aber nicht nur bei 100° C und normalem Druck von 760 mm findet die Umwandlung von Wasser in Dampf statt, sondern bei jeder Temperatur. Die bei niedrigen Temperaturen stattfindende langsame Vergasung des Wassers nennt man Verdunstung. Ein Verdunsten des Wassers findet solange statt, bis der über dem Wasser befindliche Raum sich mit einer bestimmten Menge Wasserdampf gesättigt hat. Diese Menge ist abhängig von der Temperatur. Der Wasserdampf übt hierbei einen gewissen Druck aus; bei 100° beträgt er eine Atmosphäre, d. h. er hält einer Quecksilbersäule von 760 mm das Gleichgewicht.

Wasser von 0° gibt Wasserdampf ab, welcher 4,6 mm Quecksilberdruck
 „ „ 20° „ „ „ „ 17,4 „ „
 „ „ 40° „ „ „ „ 54,9 „ „
 „ „ 80° „ „ „ „ 354,9 „ „
 „ „ 100° „ „ „ „ 760 „ „
 äußert.

Man nennt diesen Druck die Tension des Wasserdampfes. Da bei jeder Temperatur Wasser verdunstet, so ist in Räumen, in welchen Wasser aufgestellt ist, oder wo wasserhaltige Stoffe lagern (z. B. Kräuter), die Luft stets mit Wasserdampf erfüllt. Sorgt man dafür, daß dieser Wasserdampf beseitigt wird, z. B. durch Erhitzen oder durch chemische Mittel, welche Wasser begierig binden (wie konz. Schwefelsäure, Ätzkalk, Chlorcalcium oder Phosphorsäureanhydrid), dann bewirkt man ein Austrocknen der wasserhaltigen Gegenstände. Das Trocknen von Kräutern nimmt man z. B. in geheizten Trockenschränken vor oder in geschlossenen Räumen, in denen wasserbindende Mittel aufgestellt sind, die das Austrocknen bei gewöhnlicher Temperatur besorgen. Vorrichtungen dazu sind die sog. Exsikatoren.

Auch die mit Ätzkalkstücken beschickten, aus Holz gefertigten Behälter, die sog. Kalk-Trockenkisten sind für den Zweck des Austrocknens verwendbar. Sie werden aber auch benutzt zur Aufbewahrung von Stoffen, die leicht Feuchtigkeit anziehen, um sie trocken zu halten, wie z. B. die Trockenextrakte.

Viele chemische Stoffe haben die Eigenschaft, bei der Ausscheidung aus ihren wässerigen Lösungen Wasser gebunden zu halten und mit diesem zu kristallisieren. Solches Wasser heißt Kristallwasser. Soda, Bittersalz, Eisenvitriol enthalten Kristallwasser. Es entweicht zum Teil bereits beim Lagern dieser Kristalle an der Luft, wobei die Kristalle meist undurchsichtig werden und zerfallen. Man spricht dann vom Verwittern der Kristalle.

Das in der Natur vorkommende, mannigfach verunreinigte Wasser wird nach seiner Abstammung unterschieden:

1. Schnee- und Regenwasser. Es ist das aus dem Wasserdampf der atmosphärischen Luft zu festen Gebilden (Schnee, Hagel, Reif) oder zu tropfbar flüssiger Form (Regen) verdichtete Wasser, welches die Bestandteile der Atmosphäre und den darin vorkommenden Staub enthält. Von Bestandteilen der Atmosphäre sind geringere Mengen, nicht über $\frac{1}{100}$ Volum, an Gasen wie Stickstoff, Sauerstoff, Kohlendioxyd, ferner kohlensaures, salpetrigsaures, salpetersaures Ammon zu erwähnen. In dem Staube der Atmosphäre kommen Bakterien, Schimmel- und Hefepilze vor, die von dem Regen mit niedergerissen werden.

2. Brunnenwasser. Das aus der Atmosphäre niederschlagene Wasser, welches in die lockere Erdschicht sickert, und das aus Flüssen und Bächen in das benachbarte Erdreich eindringende Wasser sammeln sich als Grundwasser auf undurchlässigen Erd- und Gesteinschichten an. Aus der oberen lockeren Erdschicht, welche in reichlicher Menge Kohlendioxyd, meist als Zersetzungsprodukt abgestorbener Pflanzen enthält, sättigt sich das eindringende Wasser nach und nach mit dem genannten Gase. Kohlendioxydhaltendes Wasser ist ein gutes Lösungsmittel für manche Verbindungen, auf welche reines Wasser nicht lösend wirkt; es löst die Karbonate des Calciums, Magnesiums und Eisenoxyduls zu Bikarbonaten. Ausserdem sind in dem Grundwasser Sulfate und Chloride des Calciums, Magnesiums, Eisens und der Alkalien enthalten. Das Grundwasser, zu welchem man durch Bohrung von Schächten (Brunnen) gelangt, kann durch Pumpen emporgehoben und an das Tageslicht befördert werden. Durchschneidet die Brunnenbohrung wasserundurchlässige Schichten, so steigt, wenn darunter eine wasserführende Schicht liegt und diese erreicht ist, das meist unter hohem Druck stehende Wasser empor und tritt springbrunnenartig heraus. (Artesischer Brunnen.)

3. Quellwasser. Wird das auf einer Höhe sich niederschlagende und in die Erde sickernde atmosphärische Wasser durch eine für Wasser undurchlässige Schicht aufgehalten, so sucht es sich seitwärts einen Ausweg. Es fließt am Abhange der Höhe über der undurchdringlichen Schicht als Quelle ab. Die mit Bäumen und einer starken Humusschicht bedeckten Kalkgebirge liefern ein kalkreiches Quellwasser, Granit- und Sandsteingebirge ein an fixen (nicht flüchtigen) Bestandteilen armes Wasser.

Calcium- und Magnesiumsalze bedingen die Härte des Brunnen- und Quellwassers. Beim Kochen dieser Wässer werden die Bikarbonate des Calciums und Magnesiums unter Kohlendioxyd-

abspaltung zerlegt, und die Monokarbonate scheiden sich unlöslich ab. Beim Eindampfen setzen sich diese nebst den Sulfaten und Chloriden als feste Kruste an der Gefäßwandung des Kochkessels als Kesselstein an.

4. Flußwasser. Beim Fließen des Wassers werden unter Kohlendioxydabgabe die Bikarbonate des Calciums und Magnesiums in unlösliche Monokarbonate umgewandelt. Das Flußwasser ist daher ein weiches Wasser. Dieses schäumt, mit Seifenlösung geschüttelt, hartes Wasser nicht, denn die Kalksalze bewirken beim Hinzu-fügen von Seife die Abscheidung einer unlöslichen Kalkseife.

5. Meerwasser ist infolge seines verhältnismäßig großen Kochsalzgehaltes (gegen 2,5 %) von salzigem Geschmack. Die von Kochsalz nahezu freien Binnenwässer heißen daher auch süße Wässer.

6. Mineralwässer werden die Wässer genannt, welche wegen besonderer Bestandteile zu Heilzwecken Verwendung finden. Sie nehmen ihre charakterisierenden Stoffe aus der Erde auf ähnliche Weise auf, wie die Brunnen- und Quellwässer. Kommen sie aus bedeutender Tiefe oder von vulkanischen Herden, so ist ihre Temperatur meist eine hohe. Sie heißen, wenn die Temperatur erheblich über die Norm steigt, Thermen oder Thermalwässer. (Karlsbad 74° C, Wiesbaden 70°.) Kohlensäurereiche Mineralwässer werden Säuerlinge oder Sauerwässer genannt, bei einem Gehalt außerdem an Ferrokarbonat Eisensäuerlinge. Die Sauerwässer heißen alkalische Säuerlinge, wenn sie Soda enthalten (wie das Selterswasser), salinische Säuerlinge, wenn sie Natriumsulfat und Natriumchlorid führen (Karlsbader, Kissinger, Marienbader Wasser). Der bittersalzige Geschmack der Bitterwässer (Hunyadi-Janos, Friedrichshaller Wasser) wird durch einen Gehalt an Magnesiumsulfat bedingt. Schwefelwässer (Aachener, Warmbrunner) halten Schwefelwasserstoff gelöst und besitzen den unangenehmen Geruch des Gases. Jodsalze sind in der Tölzer Jod-soda-Quelle enthalten.

Als Trinkwasser sollte nur bestes Quell- oder Brunnenwasser Verwendung finden, welches zufolge seines Kohlensäure- und Salzgehaltes einen erfrischenden Geschmack besitzt und von niederen Organismen, Ammoniak, salpetriger Säure, Salpetersäure und Chloriden möglichst frei ist.

Für den pharmazeutischen Gebrauch und zu chemischen Zwecken wird ein reines, durch Destillation gewonnenes Wasser, destilliertes Wasser, Aqua destillata, hergestellt. Man gewinnt es, indem in geeigneten Gefäßen gutes Brunnen- oder Leitungswasser zum Kochen gebracht, und die entweichenden Dämpfe durch Kühlvorrichtungen wieder verdichtet werden. Die in dem Wasser gelösten Gase werden mit den ersten Wasserdämpfen fortgeführt, weshalb man die ersten Anteile des Destillates nicht sammelt. Die im Wasser gelösten Salze bleiben in dem Kochgefäß (Kessel, Destillierblase) als Kesselstein zurück. Gips haltige Wässer geben einen an der Gefäßwandung sehr fest haftenden Kesselstein. Zur Füllung von Dampfkesseln empfiehlt sich daher, ein möglichst gipsarmes Wasser zu verwenden.

Abb. 14 zeigt einen zur Bereitung von destilliertem Wasser für pharmazeutische Zwecke geeigneten Destillierapparat.

a ist die Destillierblase aus verzinnem Kupfer, *b p* der Helm, *c* der Feuerungsraum, *d* das Aschenloch, *oo* Feuerungszüge. Bei *p* ist der Helm mit dem Kühlrohr oder Kühlgefäß *e e* verbunden, dessen Ausfluß *m* in das Auffanggefäß *n* (Vorlage) mündet. Das Kühlgefäß ist von Zinn und steht in dem aus Holz oder Kupfer angefertigten Fasse *f*. Durch den zinnernen Zylinder *g*, den inneren Kühlzylinder, ist der Kühlraum bei *x* mit einem Flansch geschlossen. Durch die Trichterröhren *k* und *l* fließt kaltes Wasser zum Kühlen ein, aus *h* und *i* das warme Wasser ab.

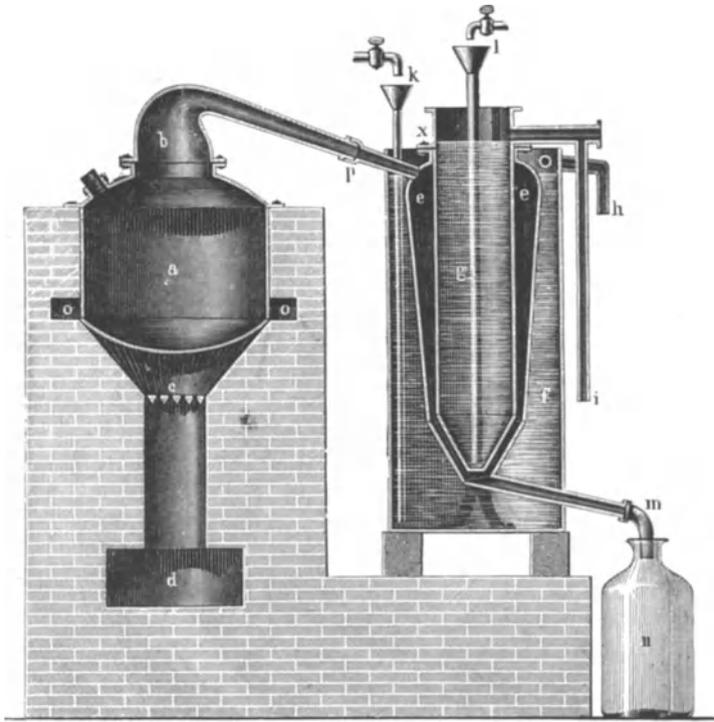


Abb. 14. Apparat zur Destillation von Wasser.

Diese Destillierblase kann auch zur Bereitung der über Drogen destillierten Wässer, welche die flüchtigen, riechenden Bestandteile derselben enthalten, benutzt werden.

Prüfung des destillierten Wassers (Aqua destillata).

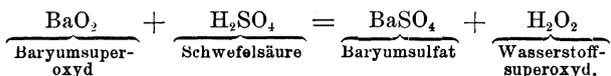
Klare, farb-, geruch- und geschmacklose Flüssigkeit, die Lackmuspapier nicht verändert.

Es ist zu prüfen auf die Abwesenheit von Salzsäure, Schwefelsäure, Calciumsalzen, Ammoniak, Schwermetallsalzen, Kohlensäure, organischen Stoffen, salpetriger Säure und Abdampfrückstand (s. Arzneibuch).

Wasserstoffsperoxyd. H_2O_2 .

Wasserstoffsperoxyd kommt in der Natur nach starken Gewittern vor. Auch bildet es sich bei Gegenwart von Wasser infolge lebhafter Oxydationsvorgänge in der Natur. In Regen und Schnee findet es sich fast immer. Es entsteht auch durch Verdunsten von ätherischen Ölen an der Luft bei Anwesenheit reichlicher Mengen Luftfeuchtigkeit.

Man gewinnt es, indem man Baryumsperoxyd mit wenig Salzsäure anätzt und dann mit einer zur völligen Bindung ungenügenden Menge verdünnter Schwefelsäure oder Phosphorsäure anrührt:



Man gießt die klare Flüssigkeit vom abgeschiedenen Baryumsulfat ab, fällt durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure etwa gelöstes Baryum aus, filtriert und engt, wenn erforderlich, im luftverdünnten Raum ein.

Wasserstoffsperoxyd bildet eine wasserklare, geruchlose, schwach herb-bitter schmeckende Flüssigkeit, die zumeist als 10%ig bezeichnet in den Handel gelangt. Es ist eine Flüssigkeit, von welcher 1 Volum 10 Volume Sauerstoff unter geeigneten Bedingungen zu entwickeln vermag. Sie enthält 3 Gew.-Prozente H_2O_2 . Durch vorsichtige Konzentration gelangt man zu einem 100 volumprozentigen Wasserstoffsperoxyd, = 30 gewichtsprozentigem Wasserstoffsperoxyd (Perhydrol). Wasserstoffsperoxyd ist ein ziemlich kräftiges Oxydationsmittel. Aus angesäuertem Jodkaliumlösung macht es Jod frei. Wasserstoffsperoxyd kann aber auch kräftige Reduktionserscheinungen äußern. Mit Kaliumpermanganatlösung zusammengebracht, reduziert es diese und geht selbst dabei unter lebhafter Sauerstoffabgabe in Wasser über.

Mischt man Blut mit Wasserstoffsperoxyd, so findet Sauerstoffentwicklung statt.

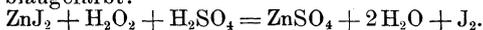
Hochprozentiges Wasserstoffsperoxyd zersetzt sich, zuweilen unter heftiger Explosion, wenn es nicht ganz rein ist, z. B. mit organischen Substanzen (Staub) in Berührung kommt; auch schon durch plötzliche Erschütterungen oder unvorsichtiges Erhitzen können Explosionen eintreten.

Prüfung¹⁾ des Hydrogenium peroxydatum solutum.

Schüttelt man 1 ccm der mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Wasserstoffsperoxydlösung mit etwa 2 ccm Äther und setzt dann zu der Mischung einige Tropfen Kaliumchromatlösung, so färbt sich bei erneutem Schütteln die ätherische Schicht tiefblau. Jodzinkstärkelösung wird auf

¹⁾ Um für die Prüfungen, bzw. gewichts- und maßanalytischen Wertbestimmungen chemischer Stoffe Verständnis zu gewinnen, ist es notwendig, das am Schluß dieses Bandes behandelte Kapitel der chemischen Analyse durchzuarbeiten.

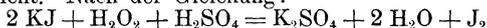
Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure durch 1 Tropfen Wasserstoffsuperoxydlösung blaugefärbt:



Das ausgeschiedene Jod färbt sich mit der Stärke blau.

Wasserstoffsuperoxydlösung muß frei sein von Baryum und Oxalsäure. Der Gehalt an freier Säure ist beschränkt: 50 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung dürfen zur Neutralisation höchstens 2,5 ccm Zehntel-Normal-Kalilauge verbrauchen, Phenolphthalein als Indikator (s. Arzneibuch).

Gehaltsbestimmung. 10 g Wasserstoffsuperoxydlösung werden mit Wasser auf 100 ccm verdünnt; 10 ccm dieser Lösung werden mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure und 10 ccm Kaliumjodidlösung (1 + 9) versetzt und die Mischung in einem verschlossenen Glase eine halbe Stunde lang stehen gelassen. Zur Bindung des ausgeschiedenen Jods müssen mindestens 17,7 ccm Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung erforderlich sein, was einem Mindestgehalt von 3% H_2O_2 entspricht. Nach der Gleichung:



entspricht 1 Atom Jod einer halben Molekel H_2O_2 (Mol.-Gew. 34,016). Durch 1 ccm obiger Thiosulfatlösung werden daher $\frac{34,016}{2 \cdot 10000} = 0,0017008$ g H_2O_2 angezeigt, durch $17,7 \text{ cm} = 0,0017008 \cdot 17,7 = 0,03010416$ g. Das sind rund 3% H_2O_2 .

Anwendung. Wasserstoffsuperoxyd ist ein kräftiges Oxydationsmittel und wird daher zu Bleichzwecken benutzt. Man bleicht damit Federn, Haare, Seide, Elfenbein; dem lebenden und mit Sodalösung gewaschenen Haar verleiht es eine aschblonde Färbung.

Zufolge seiner stark oxydierenden Eigenschaften wird Wasserstoffsuperoxyd bei Infektionskrankheiten benutzt, insbesondere zum Ausspülen des Mundes als Antiseptikum. Ein Gemisch von Natriumperborat und Natriumbitartrat wird als Pergenol in den Handel gebracht. Mit Wasser in Berührung bildet sich Wasserstoffsuperoxyd. Auch als Blutstillungsmittel ist Wasserstoffsuperoxyd von Wichtigkeit.

Gruppe der Halogene.

Chlor. Brom. Jod. Fluor.

Chlor, Brom, Jod, Fluor heißen Halogene oder Salzbildner (vom griechischen *ἅλς*, hals, das Salz und *γεννάω*, gennao, ich erzeuge), weil sie die Fähigkeit besitzen, sich mit Metallen direkt zu Salzen zu vereinigen.

Bei mittlerer Temperatur sind Chlor und Fluor grünlichgelbe Gase, Brom eine rotbraune Flüssigkeit, Jod ein fester, metallglänzender Stoff, der sich bei höherer Temperatur mit violetter Dampf verflüchtigen läßt. Sämtliche Halogene sind giftig. Nach der Giftigkeit geordnet muß das Fluor als giftigster Stoff bezeichnet werden, dem sich in absteigender Linie das Chlor, Brom, Jod anschließen.

Die Gewinnung des Chlors, Broms, Jods ist eine analoge, indem diese Halogene aus ihren Wasserstoffverbindungen mit Hilfe von Superoxyden (insbesondere Mangansuperoxyd) bei höherer Temperatur in Freiheit gesetzt werden. Das Fluor besitzt eine große Affinität zu fast allen Stoffen und muß daher nach besonderem Verfahren gewonnen werden.

Chlor.

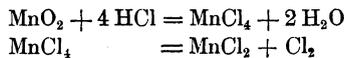
Chlorum. Cl = 35,46. Molekulargewicht Cl₂ = 70,92. Spezifisches Gewicht (atmosphärische Luft = 1) = 2,49. Einwertig.

Das Chlor wurde 1774 von Scheele bei der Einwirkung von Salzsäure auf Braunstein entdeckt und anfänglich als „dephlogistisierte Salzsäure“ bezeichnet. Erst 1811 erkannte Davy das Chlor als einfachen Stoff und benannte ihn nach seiner grünlichgelben Farbe (abgeleitet aus dem griechischen *χλωρός*, chloros, grünlichgelb).

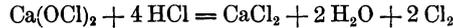
Vorkommen. Chlor kommt nur im gebundenen Zustande in der Natur vor. In Verbindung mit Wasserstoff bildet es die Chlorwasserstoffsäure, die sich in Dampfausströmungen vulkanischer Gegenden findet. Auch der Magensaft enthält Chlorwasserstoffsäure. Von den Verbindungen mit Metallen ist das Chlor-natrium oder Kochsalz die verbreitetste. Es kommt im Meerwasser (zu ca. 2,5%) vor und ist außerdem an vielen Orten in mächtigen Lagern als Steinsalz anzutreffen. Der in den Staßfurter Abraumsalzen vorkommende Sylvin ist im wesentlichen Chlorkalium. In kleineren Mengen kommt Chlor an Silber, Blei, Kupfer gebunden vor.

Gewinnung. 1. Chlor entsteht bei der elektrischen Zerlegung wässriger Chlorwasserstoffsäure an der Anode.

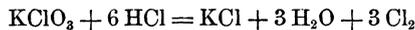
2. Durch Oxydation der Chlorwasserstoffsäure mit Braunstein (Mangansuperoxyd) bei höherer Temperatur. Hierbei entsteht zunächst Mangantetrachlorid, das weiterhin in Manganchlorür und Chlor zerfällt:



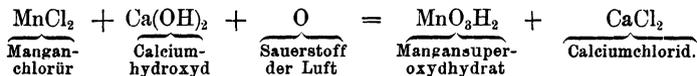
3. Durch Zerlegung von Chlorkalk (Calciumhypochlorit) mit Salzsäure:



4. Durch Erwärmen von Kaliumchlorat (chlorsaurem Kalium) mit Salzsäure:



Technisch gewinnt man Chlor aus Braunstein und Salzsäure in aus Sandsteinplatten zusammengesetzten Gefäßen, in welche Dampf eingeblasen wird. Das Chlor leitet man durch Tonrohre ab. Die zurückbleibende Manganchlorürlösung wird nach dem Weldon-Verfahren zur Chlorgewinnung von neuem nutzbar gemacht, indem man sie zunächst mit Kalkmilch neutralisiert, das sich ausscheidende Eisenoxydhydrat (vom eisenhaltigen Braunstein herrührend) durch Filtration beseitigt, hierauf mit überschüssiger Kalkmilch versetzt und in turmartigen Vorrichtungen bei einer Temperatur von 50 bis 70° atmosphärische Luft einpreßt. Das Mangan wird hierdurch als kalkhaltiges Mangansuperoxydhydrat gefällt, während in der Lösung Calciumchlorid verbleibt:



Das Mangansuperoxydhydrat (als Weldon-schlamm bezeichnet) wird dann von neuem mit Salzsäure zersetzt.

In der Neuzeit gewinnt man Chlor durch elektrolytische Zerlegung von Chlorkalium in wässriger Lösung bzw. von Chlorwasserstoff.

Eigenschaften. Chlor ist ein grünlichgelbes Gas von erstickendem Geruch, welches auf die Respirationsorgane eine giftige Wirkung

ausübt. Es ruft Hustenreiz und Atemnot hervor. In größerer Menge eingeatmet erzeugt es heftigen Katarrh; Als Gegengifte kommen in Betracht Einatmungen von Weingeist- und Ätherdampf, auch von Liquor Ammonii anisatus und Spiritus Aetheris nitrosi.

Durch Druck und Kälte läßt sich Chlor zu einer dunkelgelben Flüssigkeit verdichten, die, mit flüssiger Luft gekühlt, zu einer fast farblosen Kristallmasse erstarrt. Chlor ist bei mittlerer Temperatur ca. $2\frac{1}{2}$ mal schwerer als atmosphärische Luft.

Ganz trockenes Chlor übt auf viele Stoffe eine zersetzende Wirkung nicht aus; so ist z. B. zur bleichenden Wirkung stets eine kleine Menge Feuchtigkeit erforderlich. Taucht man einen Streifen trocknen blauen Lackmuspapieres in einen Zylinder mit trockenem

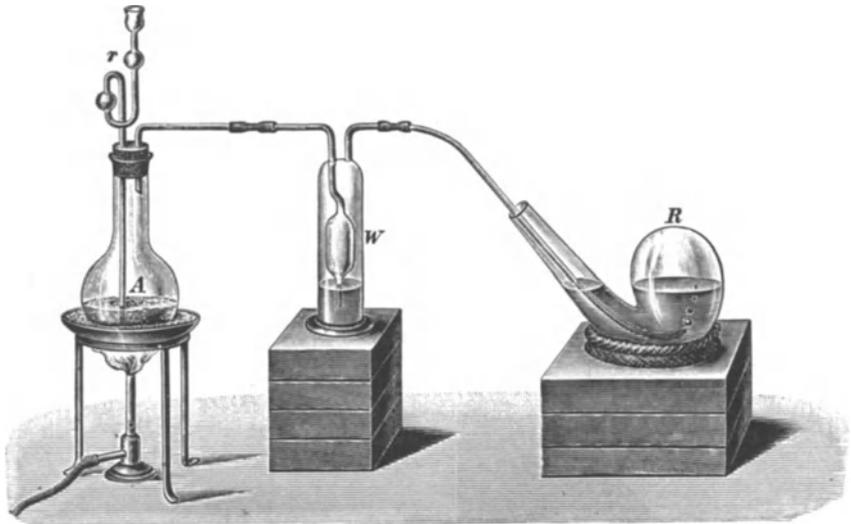


Abb. 15. Apparatur zur Chlorwasserherstellung in ca. $\frac{1}{6}$ der nat. Größe.

Chlor, so findet kaum eine Einwirkung statt, feuchtet man aber den Lackmuspapierstreifen an, so wird er durch Chlor sofort gebleicht.

Schüttet man gepulvertes Antimon in einen mit Chlor gefüllten Zylinder, so verbrennt es unter Feuererscheinung zu Chlorverbindungen des Antimons. Ein mit Terpentinöl getränkter Filtrierpapierstreifen, in Chlorgas eingesenkt, verbrennt mit stark rußender Flamme. Aus Bromiden und Jodiden macht das Chlor Brom bzw. Jod frei.

Die zersetzende Wirkung, welche das Chlor gegenüber einer großen Reihe organischer Stoffe entfaltet, und die Eigenschaft, alles organische Leben zu vernichten, macht das Chlor zu einem hervorragenden Antiseptikum und Desinfiziens.

In der Therapie findet eine Lösung des Chlors in Wasser als Chlorwasser, Aqua chlorata, Anwendung.

Bei einer Temperatur von 8° nimmt 1 Volum-Wasser ungefähr 3 Volume Chlorgas auf. Mit der Erhöhung der Temperatur nimmt

die Löslichkeit des Chlors in Wasser ab. Leitet man bei einer Temperatur, die unter $+8^{\circ}$ liegt, Chlor in Wasser, so entsteht ein kristallisierendes Hydrat des Chlors von der Zusammensetzung $\text{Cl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$. Um ein Verstopfen der Zuleitungsröhren durch diese Verbindung zu vermeiden und um eine größtmögliche Sättigung des Wassers mit Chlor zu erzielen, hält man daher die Temperatur des Wassers bei der Bereitung von Chlorwasser auf gegen $+10^{\circ}$.

Zur Bereitung des Chlorwassers bediene man sich folgender Apparat (s. Abb. 15):

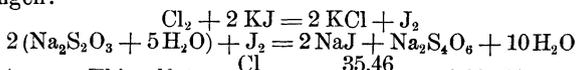
Den 500 ccm Kolben *A*, welcher in ein Sandbad eingesetzt ist, füllt man zu $\frac{3}{4}$ mit erbsen- bis bohngroßen Braunsteinstücken und läßt durch das Trichterrohr gegen 250 g rohe Chlorwasserstoffsäure (30 %ige) einfließen. Man wärmt nun langsam an, wäscht das sich entwickelnde Chlor mit wenig in der Waschflasche *W* befindlichem Wasser und läßt sodann das Chlor in eine teilweise mit reinem Wasser gefüllte und sozusagen auf den Kopf gestellte Retorte eintreten. Das von dem Wasser nicht sogleich aufgenommene Chlor sammelt sich in dem oberen mit Luft gefüllten Teil der Retorte an und wird nun langsam von dem Wasser gelöst, da es bei reichlicherer Ansammlung auf dieses einen Druck ausübt.

Da das Licht zersetzend auf Chlorwasser einwirkt, umgibt man während des Einleitens das Aufnahmegefäß mit einem dunklen Tuche.

Man hat dafür Sorge zu tragen, daß die Chlorentwicklung an einem luftigen Orte, im Freien oder unter einem guten Abzuge vorgenommen wird, da Chloreinatmung der Gesundheit sehr nachteilig ist.

Chlorwasser, Aqua chlorata, bildet eine klare, gelbgrüne, in der Wärme flüchtige Flüssigkeit von erstickendem Geruche, welche Lackmuspapier sofort bleicht und in 1000 T. 4 bis 5 T. Chlor enthalten soll.

Gehaltsbestimmung: Werden 25 g Chlorwasser in 10 ccm Kaliumjodidlösung eingegossen, so müssen zur Bindung des ausgeschiedenen Jods 28,2 bis 35,3 ccm Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung erforderlich sein. Gemäß den Gleichungen:



wird durch 1 ccm Thiosulfat $\frac{\text{Cl}}{10 \cdot 1000} = \frac{35,46}{10 \cdot 1000} = 0,003546$ g Cl angezeigt.

28,2 ccm Thiosulfat entsprechen daher

$$0,003546 \cdot 28,2 = 0,0999972 \text{ rund } 0,1 \text{ g Cl,}$$

35,3 ccm Thiosulfat entsprechen

$$0,003546 \cdot 35,3 = 0,1251738 \text{ g Cl.}$$

Diese Menge muß in 25 g Chlorwasser enthalten sein; 100 Teile Chlorwasser enthalten daher mindestens $0,1 \cdot 4 = 0,4\%$ und höchstens $0,125 \cdot 4 = 0,5\%$ Chlor.

Chlorwasser muß vor Licht geschützt in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt werden. Bei Belichtung und Luftzutritt findet Zersetzung statt:



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

Bei der Dispensation des Chlorwassers ist zu beachten, daß man Chlorwasser den Mixturen stets zuletzt zusetzt!

Anwendung. Chlorwasser wird innerlich zu 0,5—3,0 g mit ca. der 10 fachen Menge Wasser verdünnt, bei fieberhaften und entzündlichen Krankheiten (Scharlach, Typhus, Ruhr, bei Vergiftungen mit Wurst- und Käsegift) verabreicht.

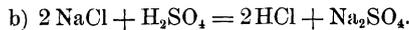
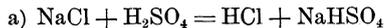
Äußerlich wird es zur Desinfektion jauchiger Wunden benutzt.



Verbindung des Chlors mit Wasserstoff.

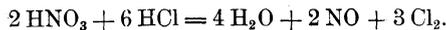
Die Verbindung des Chlors mit Wasserstoff heißt Chlorwasserstoff, Salzsäuregas, HCl, und bildet sich durch unmittelbare Vereinigung beider Elemente. Im zerstreuten Tageslicht erfolgt die Vereinigung nur allmählich, im vollen Sonnenlichte, auch beim Durchschlagen elektrischer Funken, sogleich und unter heftiger Explosion. Eine wässrige Auflösung von Chlorwasserstoff führt den Namen Chlorwasserstoffsäure, Salzsäure, Acidum hydrochloricum, Acidum muriaticum und ist im Handel in verschiedenen Reinheitsgraden (Acid. hydrochloric. crudum oder rohe Salzsäure, Acid. hydrochloric. purum oder reine Salzsäure) und in verschiedenen Stärkegraden erhältlich. Letztere sind entweder nach Prozenten (die reine Salzsäure des deutschen Arzneibuches ist eine 25 Gewichts-Proz. HCl haltende Säure) oder nach dem spezifischen Gewicht ausgedrückt.

Zur Darstellung der Salzsäure zersetzt man Kochsalz (Natriumchlorid) mit Schwefelsäure. Je nachdem hierbei 1 oder 2 Molekeln Kochsalz auf 1 Molekel Schwefelsäure angewendet werden, entstehen neben Salzsäure entweder saures schwefelsaures (a) oder einfach schwefelsaures Natrium (b).



Die vollständige Entbindung der Salzsäure nach der Gleichung b) geschieht erst bei höherer Temperatur (gegen 300°). Um Salzsäure in kleineren Mengen darzustellen, wendet man die unter a) angegebenen Verhältnisse an, auf 1 Mol. Kochsalz 1 Mol. Schwefelsäure; schon bei einer Temperatur von gegen 100 bis 110° wird dann Chlorwasserstoff völlig entbunden.

Salzsäure liefert die chemische Großindustrie. Eine stark unreinigte Säure wird als Nebenprodukt bei der Darstellung von Soda nach dem Leblancschen Verfahren gewonnen. Gelangt hierbei ein salpeterhaltiges Natriumchlorid zur Verwendung, so wird die Chlorwasserstoffsäure durch Chlor verunreinigt. Aus dem Salpeter (Kalium- bzw. Natriumnitrat) wird zunächst Salpetersäure freigemacht, und diese zersetzt sich mit der Salzsäure:



In der Neuzeit ist auch das bei der Aufarbeitung der Staßfurter Abraumsalze als Nebenprodukt gewonnene Magnesiumchlorid zur Salzsäuredarstellung benutzt worden, indem man überhitzte Wasserdämpfe darüber leitet. Hierbei wird neben Salzsäure Magnesiumoxychlorid, bzw. Magnesiumoxyd gebildet.

Auch stellt die Technik Salzsäure dar als Nebenprodukt bei der elektrolytischen Sodagewinnung aus Natriumchlorid. Das hierbei entstehende Chlor wird mit Wasserdampf über glühende Kohlen (Koks) geleitet, wobei vorwiegend Chlorwasserstoff und Kohlendioxyd entstehen:

$$2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{C} = 4\text{HCl} + \text{CO}_2.$$

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

Man beschickt den Rundkolben *a* (Abb. 16) mit 10 Teilen grober Kristalle reinen trockenen Natriumchlorids, setzt den etwa bis zur Hälfte gefüllten Kolben

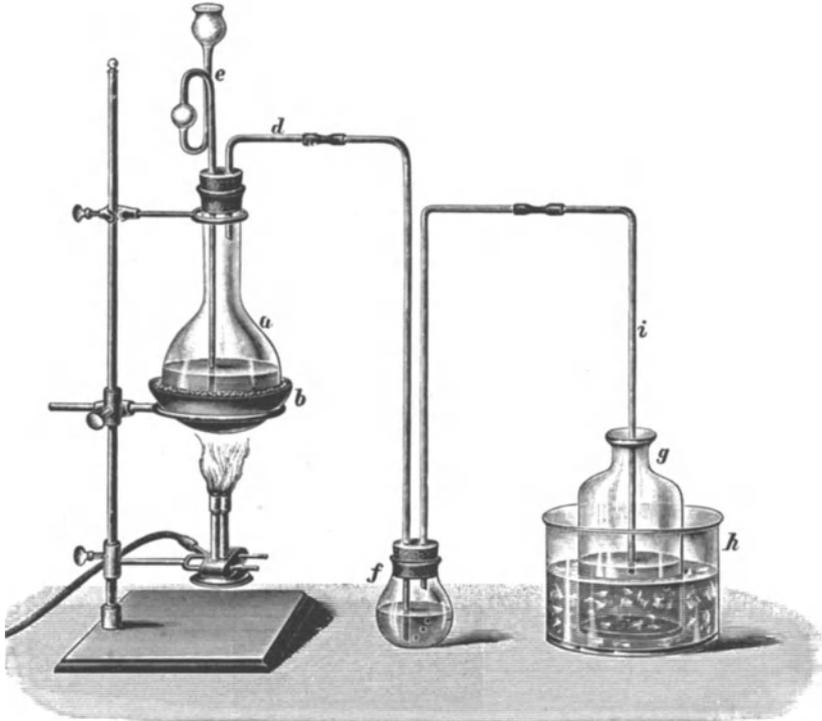


Abb. 16. Vorrichtung zur Salzsäuredarstellung in ca. $\frac{1}{6}$ der nat. Größe.

in das Sandbad *b* und verschließt ihn mit einem doppelt durchbohrten Stopfen, dessen eine Öffnung das Weltersche Sicherheitsrohr *e*, die andere das Gasableitungsrohr *d* trägt. Letzteres schließt man mittelst eines Gummischlauches an die wenig Wasser enthaltende kleine Waschflasche *f* an und setzt letztere mit dem Aufnahmegefäß *g* in Verbindung. In diesem befinden sich 15 Teile Wasser, in welches die Zuleitungsrohre *i* nur wenig eintaucht. Man stellt das Aufnahmegefäß zwecks Abkühlung in ein größeres, mit Eiswasser gefülltes Gefäß *h*.

Durch das Weltersche Sicherheitsrohr läßt man ein erkaltetes Gemisch, das durch Eingießen von 18 Teilen reiner, konzentrierter Schwefelsäure in 4 Teile Wasser bereitet ist, nach und nach zu dem Natriumchlorid fließen. Die Entwicklung von Chlorwasserstoff geht bald vor sich. Er wird in der Waschflasche *f* gewaschen und von dem Wasser des Gefäßes *g* aufgenommen. Läßt die Chlorwasserstoffentwicklung nach, so erwärmt man vorsichtig das Sandbad.

Nach beendeter Einwirkung hat sich der Rauminhalt des Aufnahmegefäßes von 15 auf gegen 18,5 Teile vergrößert. Das spez. Gewicht der Flüssig-

keit beträgt gegen 1,138, welches einer Salzsäure mit einem Gehalt von 28% HCl entspricht. Um den vom deutschen Arzneibuch vorgeschriebenen Gehalt der Salzsäure von ca. 25% (= spez. Gewicht 1,126—1,127) herzustellen, muß entsprechend mit Wasser verdünnt werden.

Die als Nebenprodukt bei der Sodagewinnung nach dem Leblancschen Verfahren gewonnene Salzsäure kann als Verunreinigungen enthalten: Arsen, Schwefelsäure, schweflige Säure, Chlor, Eisenchlorid, zuweilen auch Aluminiumchlorid und organische bzw. teerige Bestandteile.

Eigenschaften. Chlorwasserstoff ist ein farbloses Gas von stechendem Geruch. An feuchter Luft bildet es Nebel. Es läßt sich durch starken Druck und niedrige Temperatur verflüssigen und weiterhin zu einer kristallinen Masse umwandeln.

Chlorwasserstoff schmeckt sauer und rötet feuchtes Lackmuspapier. Seine Löslichkeit in Wasser ist eine sehr große. Bei 0° und 760 mm Barometerstand vermag 1 Volum Wasser 505 Volumteile Chlorwasserstoff zu lösen.

Die für Arzneizwecke in Anwendung kommende Chlorwasserstoffsäure (*Acidum hydrochloricum*) ist 24,8—25,2 prozentig. Im Handel ist ferner eine 38,5% Säure vom spez. Gew. 1,19 erhältlich, die an der Luft raucht und daher rauchende Salzsäure genannt wird.

Eigenschaften und Prüfung des *Acidum hydrochloricum*.

Gehalt 24,8 bis 25,2% Chlorwasserstoff (HCl, Mol.-Gew. 36,47).

Klare, farblose, in der Wärme völlig flüchtige Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,126 bis 1,127.

Fügt man zu mit gleichem Teil Wasser verdünnter Salzsäure zwei Tropfen Silbernitratlösung, so entsteht ein weißer, käsiger Niederschlag von Silberchlorid, welches sich in überschüssiger Ammoniakflüssigkeit wieder löst. — Erwärmt man Salzsäure mit einem Stückchen Braunstein, so werden Chlordämpfe entwickelt, kenntlich an ihrer grünen Färbung und ihrem Bleichvermögen gegenüber angefeuchtetem Lackmuspapier. — Nähert man der Salzsäure einen an einem Glasstabe hängenden Tropfen Ammoniakflüssigkeit, so entsteht um diesen ein Nebel (von Ammoniumchlorid).

Die Prüfung der Chlorwasserstoffsäure erstreckt sich auf den Nachweis von Arsen, Chlor, Metallen, Schwefelsäure und schwefliger Säure (s. Arzneibuch).

Zur Gehaltsbestimmung pipettiert man 5 ccm Salzsäure ab, verdünnt mit 25 ccm Wasser und titriert mit Normal-Kalilauge. Es müssen 38,3 bis 38,9 ccm dieser zur Sättigung erforderlich sein (Dimethylaminoazobenzol als Indikator). 1 ccm Kalilauge entspricht 0,03647 g HCl, 38,3 ccm daher 38,3 · 0,03647 = 1,396801 g; 38,9 ccm 38,9 · 0,03647 = 1,418683 g.

In 100 ccm sind 20 · 1,396801 = 27,93602 g bez. 20 · 1,418683 = 28,37366 g enthalten, das sind unter Berücksichtigung des spez. Gew. = $\frac{27,93602}{1,126} = 24,8\%$

bez. $\frac{28,37366}{1,126} = 25,2\%$ HCl.

Vorsichtig aufzubewahren.

Die Prüfung der verdünnten Salzsäure, des Acidum hydrochloricum dilutum, durch Mischen gleicher Teile Salzsäure und Wasser hergestellt, geschieht wie die der unverdünnten Salzsäure.

Gehalt 12,4 bis 12,6% HCl. Spez. Gew. 1,061 bis 1,063.

Zum Neutralisieren eines Gemisches von 5 ccm verdünnter Salzsäure und 25 ccm Wasser müssen 18,0 bis 18,4 ccm Normal-Kalilauge gebraucht werden. Da 1 ccm der letzteren = 0,03647 g HCl, so ergibt sich die Rechnung

$$18 \cdot 0,03647 = 0,65646 \text{ g bez. } 18,4 \cdot 0,03647 = 0,671048 \text{ g.}$$

In 100 ccm sind $20 \cdot 0,65646 = 13,1292$ g bez. $20 \cdot 0,671048 = 13,42096$ g enthalten, das sind unter Berücksichtigung des spez. Gew. $\frac{13,1292}{1,061} = \text{rund}$

$12,4\%$ bez. $\frac{13,42096}{1,061} = \text{rund } 12,6\%$ HCl.

Anwendung der Salzsäure. Für sich oder in Verbindung mit Pepsin bei Dyspepsien verschiedener Art. Innerlich meist gemeinsam mit schleimigem Vehikel in starker Verdünnung (0,5—1,0:200).

Theorie der Lösungen und die elektrolytische Dissoziation.

Nach van't Hoff zeigen die chemischen Stoffe in verdünnten Lösungen ein ähnliches Verhalten wie im gasförmigen Zustand. Es können daher die für Gase gültigen Gesetze Boyles, Gay-Lussacs und Avogadros (vgl. den Physikalischen Teil der „Schule der Pharmazie“, Bd. III) auch auf die Lösungen bezogen werden.

Die gelösten Teilchen einer Substanz üben auf die halbdurchlässige (das Lösungsmittel durchlassende, den gelösten Stoff zurückhaltende) Scheidewand einen Druck aus, welcher als osmotischer Druck bezeichnet wird. Der osmotische Druck ist dem Drucke gleich, welcher von der gleichen Substanzmenge ausgeübt würde, wenn sie bei gleicher Temperatur im gasförmigen Zustande den gleichen Raum, wie die Lösung, einnähme. Es üben daher Lösungen, welche molekulare Mengen verschiedener Substanzen bei gleichem Lösungsmittel enthalten, den gleichen osmotischen Druck aus. Man nennt solche Lösungen isotonisch. Aus der Größe des osmotischen Druckes läßt sich das Molekulargewicht der gelösten Substanzen bestimmen. Eine solche Bestimmung hat Pfeffer mittelst sog. künstlicher Zellen mit halbdurchlässigen Wänden bewirkt (s. III. Band der Schule der Pharmazie).

Isotonische Lösungen zeigen aber noch eine andere Gesetzmäßigkeit. Sie besitzen alle den gleichen Siedepunkt und den gleichen Gefrierpunkt, wie Coppet und Raoult feststellten.

Man kann daher die Bestimmung der Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung benutzen, um zu entscheiden, ob Lösungen isotonisch sind, und hat damit zugleich ein Mittel, um das Molekulargewicht einer Substanz zu bestimmen (s. Organischen Teil).

Aber nicht alle chemischen Stoffe folgen diesem Gesetze. Löst man z. B. bekannte Mengen Chlorwasserstoff oder Natriumchlorid oder Natriumhydroxyd in Wasser und ermittelt die Siedepunktserhöhung oder die Gefrierpunktserniedrigung dieser Lösungen, um daraus die Molekulargröße jener Verbindungen zu berechnen, so

gelangt man zu ganz falschen Werten. Man hat gefunden, daß alle diejenigen Substanzen, welche in wässriger Lösung den elektrischen Strom leiten, die sog. Elektrolyte, den obigen Gesetzen nicht unterliegen, sondern weit höhere Werte liefern, als sie der tatsächlichen Molekulargröße entsprechen. Eine befriedigende Erklärung hierfür hat uns 1887 der schwedische Chemiker Arrhenius gegeben.

Nach ihm sind in wässrigen Lösungen nicht mehr die Elektrolyte in ursprünglicher Verbindungsform enthalten, sondern sie haben eine elektrolytische Dissoziation, einen mehr oder weniger vollkommenen Zerfall in Spaltstücke erfahren, welche mit positiver bzw. negativer Elektrizität geladen sind. Diese Spaltstücke nennt man Ionen (Wanderer), weil, wenn der elektrische Strom auf Lösungen von Elektrolyten einwirkt, die Spaltstücke oder Ionen sich nach den Elektroden hin bewegen, dahin wandern, und nun die Elemente bzw. Atomgruppen abscheiden. Man muß hieraus schließen, daß die Ionen die Träger der elektrischen Ladungen sind.

Vollkommen trockener Chlorwasserstoff leitet den elektrischen Strom nicht und ebensowenig chemisch reines Wasser, wohl aber leitet eine Lösung des Chlorwasserstoffs in Wasser die Elektrizität sehr gut. Man nimmt daher an, daß durch die Auflösung des Chlorwasserstoffs in Wasser eine Spaltung des ersteren erfolgt ist, daß in der Lösung nicht mehr die Molekeln HCl, sondern die Ionen Wasserstoff und Chlor enthalten sind.

Diese Spaltstücke der Molekeln sind aber von den Atomen H und Cl verschieden, sie sind elektrisch geladen, der Wasserstoff mit positiver, das Chlor mit negativer Elektrizität. Die Chlorwasserstoffsäure ist in wässriger Lösung ionisiert, in Ionen gespalten. Läßt man auf die Lösung den elektrischen Strom einwirken, so werden durch diesen die negativ geladenen Chlor-Ionen (die Anionen) von der positiven Elektrode (Anode) angezogen und bei der Berührung mit derselben elektrisch neutral, wobei sie dann aus der Flüssigkeit entweichen. Die positiv geladenen Wasserstoff-Ionen (Kationen) werden von der negativen Elektrode (Kathode) angezogen und hier ebenfalls abgeschieden.

Die Spaltung der Chlorwasserstoffsäure in Ionen kann vollkommen oder nur teilweise erfolgt sein. Der Grad der elektrolytischen Spaltung hängt von der Konzentration der Lösung ab. Da bei zunehmender Verdünnung der Lösung das molekulare Leitvermögen dieser wächst, und da die Leitung nur durch die Ionen bewirkt wird, so kann man folgern, daß beim Verdünnen einer Lösung auch die Ionisation zunimmt, bei zunehmender Konzentration der Lösung aber die Ionisation abnimmt. Bei unendlicher Verdünnung wird die Ionisation eine vollständige sein.

Man nimmt daher in einer wässrigen Lösung neben ungespaltenen Molekeln eine gewisse Menge in elektrisch geladene Atome oder Atomgruppen (Ionen) zerfallener Molekeln an.

Für den Chlorwasserstoff drückt man dies durch das folgende Bild aus



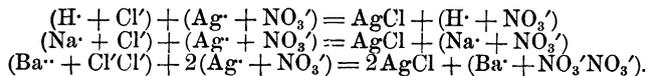
in welchem H^{\cdot} das Wasserstoff-Ion (Kation) und Cl' das Chlor-Ion (Anion) bedeutet.

Man bezeichnet durch \cdot eine positive Ionenladung, durch $'$ eine negative.

Andere Elektrolyte sind z. B. das Chlornatrium, das Silbernitrat, das Chlorbaryum, der Kupfervitriol (Kupfersulfat). Sie dissoziieren in wässriger Lösung wie folgt:

	Kationen	Anionen
Chlornatrium =	Na^{\cdot}	Cl'
Silbernitrat =	Ag^{\cdot}	NO_3'
Chlorbaryum =	$Ba^{\cdot\cdot}$	$Cl'Cl'$
Kupfervitriol =	$Cu^{\cdot\cdot}$	SO_4''

Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation macht es auch verständlich, daß die Ionen, wie das Chlor in der Chlorwasserstoffsäure oder dem Natriumchlorid oder dem Baryumchlorid, stets dieselben Reaktionen zeigen, z. B. gegenüber Silbernitrat, welches eine Fällung der Chlor-Ionen als Silberchlorid veranlaßt:



Das chlorsaure Kalium, das Kaliumchlorat, hingegen ist in wässriger Lösung in die Ionen $K^{\cdot} + ClO_3'$ gespalten; das Chlor ist also nicht als Ion vorhanden, und daher gibt Kaliumchlorat mit Silbernitrat auch keine Fällung von Silberchlorid.

Die analytischen Reaktionen sind Ionenreaktionen.

Da die Elektrolyte in wässrigen Lösungen sich in Ionen spalten, so erklären sich damit auch die Abweichungen, welche solche Lösungen bei der Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult zeigen.

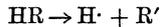
Das Chlornatrium ist in die beiden Ionen $Na^{\cdot} + Cl'$ zerfallen und wirkt daher wie 2 Molekeln, das Kaliumsulfat in die drei Ionen $K^{\cdot}K^{\cdot} + SO_4''$ und wirkt daher wie 3 Molekeln eines Nichtelektrolyten.

Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation gibt uns aber weiterhin eine schärfere Begriffsbeschreibung für die Säuren, Basen und Salze.

Unter Säuren verstand man bisher Verbindungen, welche einen sauren Geschmack besitzen, den blauen Pflanzenfarbstoff Lackmus röten und Wasserstoff ganz oder teilweise gegen Metalle auswechseln können. Unter Basen verstand man laugenhaft schmeckende Verbindungen, die den rotgefärbten Lackmusfarbstoff bläuen, und welche mit Säuren derartig in Reaktion treten, daß das Metallatom das oder die ersetzbaren Wasserstoffatome der Säuren einnimmt. Die durch die Einwirkung der Säuren auf die Basen entstehenden Verbindungen heißen Salze.

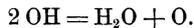
Da man nun annimmt, daß bei der Elektrolyse aller Säuren Wasserstoffionen nach der negativen Elektrode wandern und der Rest des Moleküls nach der positiven, so kann man als Säuren die Verbindungen bezeichnen, deren wässrige Lösung Wasserstoffionen enthält.

Für eine einbasische Säure drückt man' dies durch das folgende Bild aus:



in welchem $H \cdot$ das Wasserstoffion (Kation) und R' der Säurerest (Anion) bedeutet.

Alle wasserlöslichen Basen sind ebenfalls Elektrolyte. Läßt man z. B. auf Natronlauge (Natriumhydroxyd, $NaOH$) in wässriger Lösung den elektrischen Strom einwirken, so wandert das Natrium nach der Kathode, der Rest der Molekel OH nach der Anode. Da die Gruppe OH aber nur als Ion existenzfähig ist, so zerfällt sie, sobald sie ihre elektrische Ladung an die Anode abgegeben hat, in Wasser und Sauerstoff:



In entsprechender Weise verläuft auch die Elektrolyse aller anderen Basen.

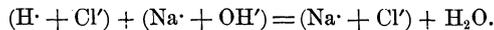
Basen sind demnach Verbindungen, deren wässrige Lösungen Hydroxylionen enthalten.

Die Spaltung einer einsäurigen Base läßt sich durch das folgende Bild veranschaulichen:



in welchem $B \cdot$ das Kation und OH' das Anion ist.

Verbinden sich Säure und Base zu einem Salz, so findet eine Vereinigung von Wasserstoffionen und Hydroxylionen zu Wasser statt, z. B.



Die Eigenschaften der Säuren, Basen und Salze hängen von der Art ihrer Ionenspaltung ab. Diejenigen Säuren oder Basen, welche bei gleicher Verdünnung am meisten ionisiert sind, sind die „stärksten“. Salzsäure ist z. B. stärker als Essigsäure. Man hat festgestellt, daß bei einer Verdünnung von $\frac{1}{32}$ g Mol. pro 1 Liter die Salzsäure fast vollständig in Ionen gespalten ist, während die Essigsäure nur zu 2,4% eine derartige Spaltung erfahren hat. Die stärksten Basen sind diejenigen, welche am meisten Hydroxylionen abgeben. Am meisten dissoziiert sind Kaliumhydroxyd und Natriumhydroxyd, wenig das Ammoniumhydroxyd.

Die Salze sind meist stark ionisiert, besonders diejenigen, welche einwertige Ionen liefern. Nur gering dissoziiert sind in Lösung einige Halogensalze, wie die des Zinks und Quecksilbers.

Brom.

Bromum. $Br = 79,92$. Molekulargewicht $Br_2 = 159,84$. Spezifisches Gewicht bei 0° (Wasser = 1) = 3,187 Einwertig.

Das Brom wurde 1826 von Balard in Montpellier im Meerwasser entdeckt. Der Name Brom ist abgeleitet aus dem griechischen ($\beta\rho\omega\mu\omicron\varsigma$), bromos, Gestank.

Vorkommen. Brom findet sich als Begleiter des Chlors, gebunden wie dieses an Metalle, besonders Natrium, Kalium, Magnesium. Das Wasser des Ozeans enthält gegen 0,008% Brom.

Bromide sind auch in vielen Solquellen und Mineralwässern enthalten, so in Kreuznach, Kissingen, Heilbrunn in Oberbayern, an verschiedenen Stellen Nordamerikas u. s. w.

In Deutschland werden die bei der Aufarbeitung der Staßfurter Salze auf Kalisalze erhaltenen Mutterlaugen, in welchen neben viel Chlormagnesium in kleiner Menge auch Brommagnesium enthalten ist, zur Gewinnung des Broms benutzt.

Gewinnung. 1. Entsprechend der des Chlors durch Destillation der Bromide mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure:



2. Durch elektrolytische Zerlegung der Metallbromide.

In der Neuzeit wird das Brom in Staßfurt aus der Brommagnesiumlauge fast nur noch elektrolytisch gewonnen. Um die bei der Destillation nicht kondensierten und daher entweichenden Bromdämpfe nicht verloren gehen zu lassen, verbindet man die Vorlagen mit Gefäßen, die mit Eisendrehspänen gefüllt sind. Diese halten das Brom als Eisenbromür Fe Br_2 zurück.

Eigenschaften. Brom ist eine dunkelrotbraune, chlorähnlich riechende, schwere Flüssigkeit vom spez. Gew. 3,1 bei 0°. In starker Kälte erstarrt das Brom zu einer dunkelgelben Masse. Brom siedet bei 63°.

Da Brom schon bei mittlerer Wärme Bromdämpfe abgibt, bewahrt man es unter Wasser auf. Es löst sich in 33 Teilen Wasser, leicht in Weingeist, Äther, Schwefelkohlenstoff und Chloroform mit rotbrauner Farbe. Mit den meisten Metallen verbindet es sich zu Bromiden, besitzt aber zu ihnen eine geringere Affinität als Chlor; dieses macht daher aus Bromiden Brom frei. Während Chlor mit Wasserstoff sich schon bei Belichtung und bei gewöhnlicher Temperatur zu Chlorwasserstoff vereinigt, verbindet sich Brom mit Wasserstoff erst bei höherer Temperatur. Stärkekleister wird durch Brom orange gefärbt.

Brom ist giftig; sein Dampf reizt heftig die Atmungsorgane.

Prüfung des Broms. Färbung, Geruch, spezifisches Gewicht sind hinlängliche Kennzeichen für das Brom.

Die Prüfung erstreckt sich auf den Nachweis organischer Bromverbindungen und von Jod (s. Arzneibuch).

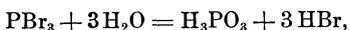
Anwendung. Brom wird als Desinfektionsmittel benutzt, meist mit Kieselgur vermischt in Form von Würfeln, Stäbchen oder kreisrunden Platten. Es führt in dieser Form den Namen Bromum solidificatum. Anorganische und organische Bromverbindungen finden als Beruhigungsmittel (Sedativa) Anwendung. Vorsichtig aufzubewahren:

Verbindung des Broms mit Wasserstoff.

Bromwasserstoff. (Bromwasserstoffsäure. Acidum hydrobromicum. HBr.)

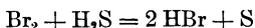
Seine Darstellung kann in entsprechender Weise, wie die der Chlorwasserstoffsäure, aus Natriumbromid und Schwefelsäure nicht geschehen, da bei höherer Temperatur die konzentrierte Schwefelsäure Bromwasserstoffsäure unter Abscheidung von Brom zersetzt.

Die Darstellung geschieht meist durch Zersetzen von Phosphortribromid mit Wasser:



indem man zu unter Wasser befindlichem amorphen Phosphor nach und nach Brom hinzutropfen läßt.

Man gewinnt in der Technik Bromwasserstoffsäure auch durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zu unter Wasser befindlichem Brom. Hierbei scheidet sich Schwefel ab:



Das Filtrat wird der Destillation unterworfen.

Eigenschaften. Reiner Bromwasserstoff ist ein farbloses Gas, das an feuchter Luft stark raucht, durch starken Druck oder bei niedriger Temperatur zu einer Flüssigkeit verdichtbar ist, die bei weiterer Abkühlung kristallinisch erstarrt. In Wasser ist Bromwasserstoff leicht löslich.

Anwendung. Eine 25 %ige Bromwasserstoffsäure wird an Stelle von Kaliumbromid bei Epilepsie, bei nervöser Reizbarkeit, Keuch- und Krampfhusten, verwendet. Dosis: 3 mal täglich 10 Tropfen in Zuckerwasser eine Viertelstunde nach den Mahlzeiten.

Jod.

Jodum. J = 126,92. Molekulargewicht $J_2 = 253,84$. Spezifisches Gewicht (Wasser = 1) = 4,95 bei 17°. Einwertig. Das Jod wurde zuerst 1811 von Courtois beim Verarbeiten von Vareclaugen auf Soda beobachtet. *Varec* oder *Varech* nennt man in Frankreich (Normandie) die durch Veraschen von Seesalgen erhaltenen Rückstände; in England führen sie den Namen *Kelp*. Der Name Jod wurde von Gay-Lussac dem Elemente gegeben wegen des dunkelvioioletten Dampfes (abgeleitet von *ιωειδής*, veilchenblau), in den es beim Erhitzen übergeht.

Vorkommen. Jod findet sich an Natrium gebunden im Meerwasser, in Salzlagerstätten, Salzsolen, Mineralquellen. Die wichtigsten Mineralquellen Deutschlands, welche Jod enthalten, sind Aachen, Baden, Ems, Homburg v. d. H., Kissingen, Krankenheil bei Tölz, Salzbrunn. Es kommt auch in einigen Silbererzen vor, in Tonschiefern, in Steinkohlen. Bemerkenswert ist das von Baumann entdeckte Vorkommen des Jods in der Schilddrüse, der Thyreoidea. In Form von jodsaurem Natrium ($NaJO_3$) findet es sich zu 0,05 % im Chilesalpeter.

Das Meerwasser enthält auf 300 000 Teile 1 Teil Jod. Es wird von den Meeresorganismen, besonders den Fucus- und Laminaria-Arten, von vielen Seetieren, wie dem Badeschwamm, den Seesternen, den Tran liefernden Seefischen aufgenommen und darin zu organischen Jodverbindungen umgeformt.

Gewinnung. Zur Gewinnung dienen entweder die Asche der Fuceae (Fucus, Laminaria), welche gegen 0,5 % Jod enthält, oder die Mutterlaugen des Chilesalpeters.

1. Aus der Asche der Fuceae.

In Großbritannien (Glasgow) wird die Fucus-Asche zunächst mit heißem Wasser ausgelaugt und die Lauge auf ein spezifisches Gewicht von 1,18—1,20 eingedampft. Die beim Erkalten auskristallisierenden

Salze, hauptsächlich Natriumchlorid und Natriumkarbonat, werden entfernt. Man dampft von neuem ein und versetzt nach Beseitigung der abermaligen Kristallisation die erhaltene Jodlauge vom spezifischen Gewicht 1,3—1,4 in flachen Schalen mit Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,7, um die kohlen-sauren Salze und die Schwefelverbindungen zu zerlegen. Es entweichen Kohlensäure und Schwefelwasserstoff; nach mehrtägiger Ruhe gießt man von den auskristallisierten schwefelsauren Alkalien ab und bringt die Jodlauge nebst Braunstein und Schwefelsäure in Sublimierapparate, die aus gußeisernen Kesseln mit Bleihelmen *b* bestehen (s. Abb. 17 a). Letztere sind durch zwei Bleirohre mit Tubus *a* mit zwei Reihen birnförmiger, ungekühlter

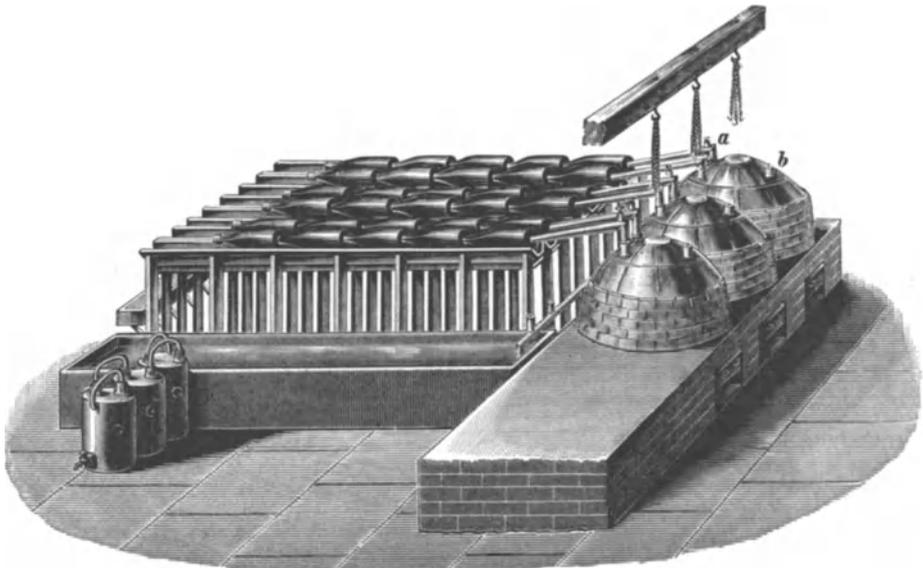
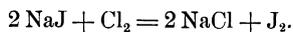


Abb. 17a. Vorrichtung zur Jodgewinnung.

Vorlagen aus gebranntem Ton verbunden. Die in den Helmen noch befindlichen anderen zwei verschließbaren Öffnungen dienen zum Einfüllen der Lauge und zum Beobachten der Jodentwicklung.

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

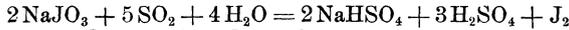
In Frankreich pflegt man Jod aus der von fremden Salzen größtenteils befreiten Jodlauge durch vorsichtiges Einleiten von Chlor zu gewinnen:



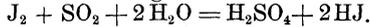
Das Jod scheidet sich als schwarzes Pulver ab. Ein Überschuß von Chlor ist zu vermeiden, da hierdurch Jod in leichtlösliches Chlorjod übergeführt wird.

2. Aus dem Chilesalpeter.

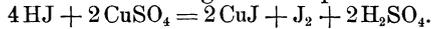
Durch Einleiten von schwefliger Säure in die jodhaltigen Laugen des Chilesalpeters scheidet sich Jod aus:



Ein Überschuß an schwefliger Säure löst das Jod wieder auf:



Man kann auch bis zu Ende reduzieren und fällt dann die Jodwasserstoffsäure mit einer Lösung von Kupfervitriol:



Das jodhaltige Kupferjodür (Cuprojodid) wird nach obigen Methoden auf Jod verarbeitet.

Das nach der einen oder anderen Methode erhaltene Jod, das Rohjod, welches als Verunreinigungen Chlor- und Cyanjod enthalten kann — letzteres rührt von dem Veraschungsprozeß aus Pflanzenmaterial her — wird mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen durch eine sorgfältig ausgeführte Sublimation aus tönernen Retorten, die in ein Sandbad eingesetzt sind, gereinigt. Es kommt dann als Jodum resublimatum in den Handel. Kleine Mengen Jod kann man zwischen zwei Uhrgläsern, die mittelst einer Metallzwinde aneinander gepreßt sind, sublimieren. An dem oberen Uhrglase setzt sich das sublimierte Jod an, wenn das untere auf einem Sandbade oder einer Asbestplatte vorsichtig erhitzt wird.

Eigenschaften. Jod bildet schwarzgraue, metallisch glänzende, rhombische Tafeln oder Blättchen von eigentümlichem, chlorähnlichem Geruch, welche beim Erhitzen violette Dämpfe bilden. Jod färbt die Haut braun und wirkt ätzend. Spez. Gewicht des Jods 4,95 bei 17°, Schmelzpunkt 116°, Siedepunkt 183,5°.

Jod verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur und bedeckt, wenn diese Verflüchtigung in einem geschlossenen Gefäße geschieht, die Wände desselben nach und nach mit glänzenden Kristallen.

Jod löst sich in ungefähr 4500 Teilen Wasser, in 9 Teilen Weingeist, in etwa 200 Teilen Glyzerin mit brauner Farbe. In reichlicher Menge ist Jod löslich in Äther und in Kaliumjodidlösung mit brauner, in Chloroform und in Schwefelkohlenstoff mit violetter Farbe.

Die 10%ige weingeistige Lösung führt den Namen Jodtinktur (Tinctura Jodi). Man verwendet zweckmäßig zur Bereitung kleinerer Mengen von Jodtinktur Flaschen, deren hohle Stopfen mit der nötigen Menge Jod gefüllt und dann mit hydrophilem Mull verbunden werden. Füllt man das Gefäß mit der entsprechenden Menge Spiritus und verschließt sodann mit dem Stopfen, so löst der Spiritus in einigen Stunden das Jod heraus, ohne daß ein Umschütteln des Gefäßes erforderlich ist (s. Abb. 17 b).

In seinem chemischen Verhalten steht Jod dem Chlor und Brom nahe, doch wirkt es als Oxydationsmittel schwächer als diese. Aus



Abb. 17 b.

seinen Verbindungen mit Metallen (Metalljodiden) wird es sowohl durch Chlor wie Brom in Freiheit gesetzt. Fügt man zu einer wässerigen Kaliumjodidlösung wenig Chlorwasser und schüttelt die Flüssigkeit mit Chloroform, so nimmt dieses das Jod mit violetter Farbe auf. Ein Überschuß von Chlorwasser ist zu vermeiden, da sich dann farbloses Chlorjod bilden kann und das Chloroform in diesem Falle ungefärbt bleibt.

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

Zum Nachweis des freien Jods dient sein Verhalten gegenüber Stärke (Stärkekleister), die es blau färbt. Die durch Jod in einer Stärkelösung hervorgerufene Farbe verschwindet beim Erhitzen, um nach dem Erkalten wieder zu erscheinen.

Prüfung des Jods. Jod muß trocken sein; feuchtes Jod haftet beim Schütteln an den Glaswandungen. Jod muß sich in der Wärme vollständig verflüchtigen, also frei sein von anorganischen Verunreinigungen. Das Arzneibuch läßt prüfen auf einen Gehalt an Cyanjod und Chlorjod (s. Arzneibuch).

Zur Gehaltsbestimmung des Jods wird eine Lösung von 0,2 g Jod mit Hilfe von 1 g Kaliumjodid und 20 ccm Wasser hergestellt und mit Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung titriert. Es müssen mindestens 15,6 ccm dieser verbraucht werden.

1 ccm der Thiosulfatlösung entspricht 0,01269 g Jod, 15,6 ccm daher 0,01269 · 15,6 g = 0,197964 g, welche in 0,2 g Jod enthalten sind. Das Arzneibuch verlangt daher ein Präparat mit $\frac{100 \cdot 0,197964 \text{ g}}{0,2} = \text{rund } 99\%$ Jodgehalt.

Vorsichtig aufzubewahren! Größte Einzelgabe 0,02 g! Größte Tagesgabe 0,06 g!

Prüfung der Tinctura Jodi, Jodtinktur. Gehalt 9,4 bis 10% freies Jod. Dunkelbraune, nach Jod riechende, in der Wärme ohne Rückstand sich verflüchtigende Flüssigkeit. Spez. Gew. 0,902 bis 0,906.

Gehaltsbestimmung. 2 ccm Jodtinktur müssen nach Zusatz von 25 ccm Wasser und 0,5 g Kaliumjodid zur Bindung des Jods 13,4 bis 14,2 ccm Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung verbrauchen (Stärkelösung als Indikator).

1 ccm Thiosulfatlösung bindet 0,01269 g Jod.

13,4 ccm daher 0,01269 · 13,4 = 0,170046 g und

14,2 ccm daher 0,01269 · 14,2 = 0,180198 g Jod. Diese Menge ist in 2 ccm

Jodtinktur enthalten, unter Berücksichtigung des spezifischen Gewichtes der Jodtinktur von 0,904 entspricht dieser Menge

$$\frac{0,170046 \cdot 100}{2 \cdot 0,904} = \text{rund } 9,4\% \text{ bez. } \frac{0,180198}{2 \cdot 0,904} = \text{rund } 10\% \text{ Jod.}$$

Der Jodgehalt einer frisch bereiteten Lösung beträgt allerdings 10%, doch geht der Gehalt infolge der Einwirkung des Jods auf den Alkohol unter Bildung kleiner Mengen Jodwasserstoff, Jodäthyl, Aldehyd und Jodoform etwas zurück.

Arzneiliche Anwendung. Jod ist ein Reizmittel. Es ruft in größeren Dosen innerlich genommen heftige Magenentzündung verbunden mit Erbrechen hervor. Als Gegenmittel bei Vergiftungen mit Jod wird Stärkekleister angewendet. Außerlich wird Jod als Tinktur oder in Salbenform als reizendes und resorbierendes Mittel benutzt. Jodsalze haben, innerlich genommen,

eine starke Beschleunigung des Stoffwechsels zur Folge. Die Beseitigung von Drüsenanschwellungen und Schwund des Fettes nach dem Gebrauch von Jodverbindungen ist hierauf zurückzuführen. Nach größeren Dosen von Jodverbindungen zeigen sich katarrhalische Entzündungen der Schleimhäute (Jodschnupfen).

Verbindung des Jods mit Wasserstoff.

Jodwasserstoff. (Jodwasserstoffsäure. Acidum hydrojodicum. HJ.) Die Darstellung geschieht entsprechend der des Bromwasserstoffs entweder durch Einwirkung von Jod auf in Wasser suspendierten amorphen Phosphor oder durch Leiten von Schwefelwasserstoff auf mit Wasser angeriebenes Jod.

Eigenschaften. Jodwasserstoff ist ein farbloses Gas, das an feuchter Luft stark raucht und sich in Wasser leicht löst.

Die Lösung zersetzt sich sehr schnell unter Braunfärbung, indem durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft Jod frei gemacht wird. Das Jod bleibt in der Jodwasserstoffsäure gelöst.

Anwendung. Jodwasserstoffsäure wird zufolge ihrer Eigenschaft, Sauerstoff zu binden, als kräftiges Reduktionsmittel, besonders in der organischen Chemie benutzt.

Fluor.

Fluorum. F=19. Molekulargewicht=38. Dichte (Atmosphärische Luft = 1) 1,26. Einwertig.

Fluor wird schon seit 1810, als Ampère die Flußsäure untersuchte, zu den Elementen gezählt; seine Abscheidung als Element ist jedoch erst 1886 durch Moissan bewirkt worden.

Der Name Fluor leitet sich ab von Spatum fluoricum, Flußspat, welcher bei der Ausbringung von Metallen aus Erzen zufolge seiner leichtflüssigen Beschaffenheit leicht schmelzbare Schlacken bildet. Das neben Calcium im Flußspat enthaltene Element hat daher den Namen Fluor erhalten.

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

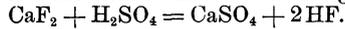
Gewinnung. Freies Fluor läßt sich durch Elektrolyse von Fluorwasserstoffsäure, welche Kaliumfluorid enthält, in einem Platinrohr gewinnen.

Eigenschaften. Grünlichgelbes Gas von sehr unangenehmem, stechendem Geruch, bei -187° zu einer Flüssigkeit verdichtbar, welche Glas nicht mehr angreift und auch nicht mehr mit Jod, Schwefel und Metallen reagiert. Bei gewöhnlicher Temperatur verbindet es sich damit auf das leichteste. Wasser wird in der Kälte unter Bildung von Fluorwasserstoff und ozonisiertem Sauerstoff zerlegt. Wasserstoffhaltige organische Stoffe werden heftig angegriffen; ein Stück Kork verkohlt sofort in Fluorgas und entflammt.

Verbindung des Fluors mit Wasserstoff.

Fluorwasserstoff. Fluorwasserstoffsäure. Flußsäure. Acidum hydrofluoricum. HF.

Darstellung. Man übergießt gepulverten Flußspat (Calciumfluorid) mit konzentrierter Schwefelsäure und erwärmt gelinde:



Die Destillation wird in Gefäßen aus Platin oder Blei vorgenommen, die man mit einer gut gekühlten, etwas Wasser enthaltenen U-förmigen Röhrenvorlage (Abb. 18) verbindet.



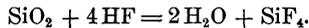
Abb. 18.

Wasserfreier Fluorwasserstoff bildet eine farblose, an der Luft rauchende, stark Wasser anziehende bei 19° siedende Flüssigkeit, in Wasser leicht löslich. Mit Ausnahme von Platin, Gold, Blei, werden die Metalle von Fluorwasserstoffsäure gelöst, ebenso Kieselsäure und kieselsaure Salze. Deshalb wird auch Glas von der Säure angegriffen. Man benutzt zur Aufbewahrung und Versendung

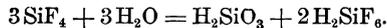
der Flußsäure meist Gefäße aus Kautschuk.

Anwendung. Fluorwasserstoffsäure dient vorzugsweise zum Einätzen von Zeichnungen und Schriftzügen in Glas, indem man die Glasgegenstände mit einer von Fluorwasserstoff nicht angreifbaren Schicht Paraffin überzieht und in diese die Schriftzüge eingraviert.

Die Glasätzung ist auf die Einwirkung des Fluorwasserstoffs auf die Kieselsäure zurückzuführen, indem gasförmig entweichendes Siliciumfluorid gebildet wird:



Durch Wasser wird das Siliciumfluorid zersetzt unter Abscheidung von weißer Metakieselsäure, während Kieselfluorwasserstoffsäure gelöst wird:



Auf diese Reaktion gründet sich auch der analytische Nachweis von Fluor: Erhitzt man eine fluorhaltige Substanz mit konz. Schwefelsäure und läßt die entweichenden Gase auf einen an einem Glasstab hängenden Wassertropfen einwirken, so trübt sich der Tropfen zufolge der Ausscheidung von Metakieselsäure.

Natrium- und Ammoniumfluorid finden zur Konservierung für Nahrungsmittel Anwendung.

Verbindungen der Halogene untereinander.

Chlor verbindet sich mit Brom und Jod, und letztere beide untereinander, in verschiedenen Verhältnissen. Von diesen Verbindungen seien erwähnt:

Einfach-Chlorjod, Jodmonochlorid, JCl, entsteht beim Überleiten von Chlor über trockenes Jod und bildet eine rote kristallinische Masse, die von Wasser unter Bildung von Jodsäure, Jod und Chlorwasserstoff zersetzt wird.

Dreifach-Chlorjod, Jodtrichlorid, JCl₃, entsteht beim Überleiten von überschüssigem Chlor über Jod und bildet orangefarbene Kristallnadeln von starkem, durchdringendem Geruch. Mit Wasser zersetzt es sich unter Bildung von Jodmonochlorid, Chlorwasserstoff und Jodsäure. Jodtrichlorid findet seiner stark antiseptischen Wirkung wegen arzneiliche Verwendung. Als guter Chlorüberträger wird Jodtrichlorid zur Chlorierung organischer Substanzen benutzt.

Sauerstoffverbindungen der Halogene und deren Hydrate.

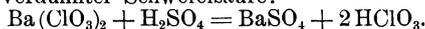
a) Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff.

Chlormonoxyd, Unterchlorigsäureanhydrid, Cl_2O , entsteht beim Überleiten von trockenem Chlorgas über gelbes Quecksilberoxyd in der Kälte. Gas von gelbroter Farbe.

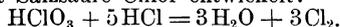
Chlordioxyd, ClO_2 , gewinnt man durch vorsichtiges Erhitzen von 1 Teil Kaliumchlorat mit $4\frac{1}{2}$ Teilen kristallisierter Oxalsäure im Wasserbade auf 70° .

Braungelbes Gas, das in einer Kältemischung zu einer bei $+10^\circ$ siedenden Flüssigkeit verdichtet werden kann, beim Erwärmen über 30° oder beim Zusammenbringen mit organischen Substanzen zersetzt sich Chlordioxyd unter heftiger Explosion.

Chlorsäure, HClO_3 , wird in wässriger Lösung erhalten durch Zersetzen einer wässrigen Lösung von Baryumchlorat mit der zur Bindung des Baryums berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure:



Eine 40%ige Lösung stellt eine sirupdicke, stark saure, geruch- und farblose Flüssigkeit dar, die mit Salzsäure Chlor entwickelt:



Überchlorsäure, HClO_4 , wird bei der Destillation überchlorsauren Kaliums mit ca. 80%iger Schwefelsäure erhalten und ist wasserfrei eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche in Berührung mit brennbaren Stoffen sehr heftig explodiert.

b) Verbindungen des Jods mit Sauerstoff.

Jodpentoxyd, J_2O_5 , Jodsäureanhydrid entsteht bei der Oxydation von Jod mit Salpetersäure und Erwärmen der gebildeten Jodsäure auf 170° .

Jodsäure, Acidum jodicum, HJO_3 , wird durch Auflösen von Jodpentoxyd in wenig Wasser und Stehenlassen der konzentrierten Lösung in der Kälte im Exsikkator in Form farbloser, glänzender, rhombischer Tafeln oder Säulen erhalten.

Gruppe des Schwefels.

Schwefel. Selen. Tellur.

Schwefel.

Sulfur. S = 32,06. Molekulargewicht $\text{S}_2 = 64,12$. Spezifisches Gewicht (Wasser = 1) 1,92 (amorph) bis 2,06 (rhombisch). Zwei-, vier- und sechswertig.

Der Schwefel ist seit den ältesten Zeiten bekannt.

Der griechische Name für Schwefel $\theta\epsilon\iota\omicron\nu$ (theion) findet sich in manchen Bezeichnungen für zusammengesetzte Schwefelverbindungen wieder, z. B. Thiochwefelsäure. Der Ausdruck Thio — in Zusammensetzungen — wird für zweiwertigen Schwefel gebraucht.

Vorkommen. Schwefel findet sich im freien Zustande in der Nähe erloschener und noch tätiger Vulkane, in Sedimentärgesteinen im Flötzgebirge, im Kalkstein, Gips und Mergel oft in schön ausgebildeten Kristallen (bei Girgenti auf Sizilien, Urbino und Reggio in Italien), meist jedoch mit erdigen Massen gemengt, so in Italien, Mähren.

An Sauerstoff gebunden kommt Schwefel als Schwefeldioxyd, SO_2 , und Schwefeltrioxyd, SO_3 , in vulkanischen Gasen vor, ferner in Form von Sulfiden und Sulfaten in großer

Verbreitung. Sulfide sind Schwefelmetalle, welche die Namen Glanze (z. B. Beiglanz, PbS), Kiese (z. B. Schwefelkies, FeS_2), Blenden (z. B. Zinkblende, ZnS) führen. Natürlich vorkommende Sulfate sind Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Anhydrit (CaSO_4) Schwerspat (BaSO_4), Coelestin (SrSO_4), Kieserit ($\text{Mg} \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). In Verbindung mit Wasserstoff als Schwefelwasserstoff, H_2S , findet sich Schwefel in vulkanischen Gasen und in vielen Grundwässern gelöst.

Gewinnung. Auf Sizilien wird Schwefel entweder in den zu Tage liegenden Schwefellagern (solfatare) gebrochen oder bergmännisch aus den in der Tiefe sich findenden Lagern (solfare)

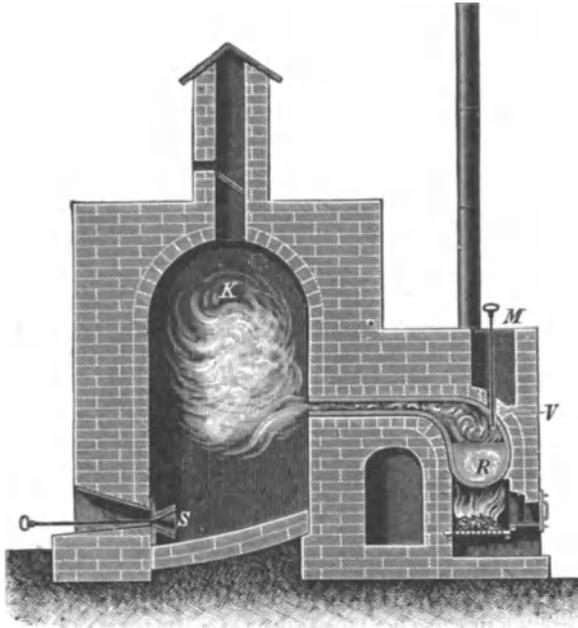


Abb. 19. Schwefelsublimation, ca. $\frac{1}{100}$ nat. Größe.

gefördert. Das schwefelhaltige Gestein wird in gemauerten Gruben, die eine stark geneigte Sohle besitzen (Calcaroni), zu einer Art Meiler aufgeschichtet, dieser mit erdigen Massen bedeckt und unten angezündet. Ein Teil des Schwefels ($\frac{1}{3}$ — $\frac{2}{5}$) verbrennt und liefert hierbei die das Ausschmelzen des übrigen Schwefels besorgende Wärmemenge. Der ausgeschmolzene Schwefel wird an dem tiefsten Teil der Sohle abgelassen. Die hinterbleibenden, noch etwas Schwefel enthaltenden erdigen Massen kommen als Sulfur griseum oder Sulfur caballinum in den Handel.

Der ausgeschmolzene Schwefel wird noch einige Zeit flüssig erhalten, damit sich die Unreinigkeiten zu Boden setzen können. Zwecks weiterer Reinigung wird der Rohschwefel einer Raffination unterworfen, indem er aus gußeisernen Retorten R (s. Abb. 19)

sublimiert wird. Den Schwefeldampf läßt man in einen großen gemauerten Raum K eintreten, in welchem er sich zu einem feinen Kristallmehl (Schwefelblumen, Flores sulfuris, Sulfur sublimatum) verdichtet, so lange die Temperatur unter 114° bleibt. Hierzu ist langsames Sublimieren erforderlich. Steigt die Temperatur in dem gemauerten Raum über 114° , so schmilzt der sublimierte Schwefel und sammelt sich auf dem Boden der Kammer. Durch Öffnen des Verschlusses S läßt man den flüssigen Schwefel von Zeit zu Zeit ab und in angefeuchtete hölzerne Formen (s. Abb. 20) fließen, worin er zu Stangenschwefel (Sulfur in baculis) erstarrt.

Die Retorte wird aus dem Behälter M, worin sich geschmolzener Schwefel befindet, durch Öffnung des Verschlusses bei V von neuem beschickt.

Die Gewinnung des Rohschwefels erfolgt neuerdings in einigen Gegenden des kontinentalen Italiens in sogenannten Fornelli, das sind mehrere meilerartige, zu einem System vereinigte Schmelzöfen. Auch durch Glühen von Schwefelkiesen unter Abschluß der Luft wird Schwefel gewonnen. Wo größere Mengen Schwefelwasserstoff als Abfallprodukt in der Technik zur Verfügung stehen, z. B.



Abb. 20. Hölzerne Form für Stangenschwefel.

bei der Darstellung von Baryumsalzen aus reduziertem Schwespat, wird der Schwefelwasserstoff bei ungenügendem Luftzutritt verbrannt, wobei sich nur der Wasserstoff zu Wasser oxydiert, während Schwefel abgeschieden wird.

Eigenschaften. Schwefel ist gelb gefärbt; er wird beim Reiben negativ elektrisch, löst sich nicht in Wasser, schwer in Alkohol und Äther, leicht in Schwefelkohlenstoff. Bei $114,5^{\circ}$ schmilzt Schwefel zu einer hellgelben, dünnen Flüssigkeit, welche gegen 160° zähflüssiger wird und sich dunkler färbt. Bei 200 bis 250° ist sie so zähe, daß beim Umwenden des Gefäßes ein Ausfließen nicht mehr stattfindet. Gegen 330° wird die Masse wieder dünnflüssiger und siedet bei $448,4^{\circ}$ unter Entwicklung eines braungelben Dampfes.

Schwefel tritt in drei verschiedenen Formen (in drei allotropen Zuständen) auf:

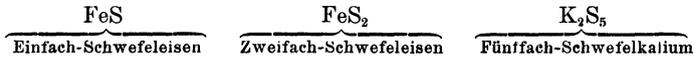
1. Oktaëdrischer, auch rhombischer oder gewöhnlicher Schwefel genannt, findet sich in der Natur und wird künstlich erhalten durch Auskristallisierenlassen aus einer Lösung in Schwefelkohlenstoff in durchsichtigen gelben Oktaëdern.

2. Prismatischer oder monoklinischer Schwefel bildet sich beim langsamen Erkalten von geschmolzenem, aber nicht über-schmolzenem Schwefel in langen durchscheinenden, hellgelben, monoklinen Prismen. Beim Aufbewahren werden sie schnell undurchsichtig und gehen in die oktaëdrische Kristallform über.

3. Amorpher Schwefel. Man unterscheidet: a) plastischen oder zähen Schwefel, der beim schnellen Abkühlen von auf 250° erhitztem Schwefel entsteht und eine knetbare, bräunliche, durchscheinende Masse bildet. Sie geht nach kurzer Zeit in die oktaëdrische Form über. b) präzipitierten Schwefel oder Schwefelmilch, welche sich bei der Zerlegung von Mehrfachschwefelalkalien oder -erdalkalien (Polysulfiden) durch Salzsäure als gelblichweißes Pulver abscheidet.

Schwefel verbrennt beim Erhitzen an der Luft mit bläulicher Flamme zu Schwefeldioxyd (Schwefligsäureanhydrid) SO_2 .

Die Verbindungen des Schwefels mit Metallen werden je nach der Menge des in der Molekel enthaltenen Schwefels als Sulfüre, Sulfide und Polysulfide oder als Einfach-, Zweifach- und Mehrfach-Schwefelverbindungen bezeichnet, z. B.:



Die Handelssorten des Schwefels sind folgende:

Sulfur citrinum, Sulfur in baculis, Stangenschwefel, reingelbe, 3—4 cm dicke, auf dem Bruche kristallinische Stäbe. Sie werden durch Eingießen des geschmolzenen Schwefels in hölzerne angefeuchtete Formen gewonnen.

Sulfur sublimatum, Flores Sulfuris, Schwefelblumen, Schwefelblüte, gelbes, etwas feuchtes und daher klümpertes Pulver, welches neben einem amorphen Anteile aus mikroskopischen Kriställchen besteht, zufolge eines geringen Gehaltes an Schwefelsäure einen schwach säuerlichen Geschmack besitzt und angefeuchtetes Lackmuspapier rötet. Die Schwefelblüte wird durch Sublimation des sizilianischen Blockschwefels gewonnen und enthält geringe Mengen arseniger Säure, welche sich durch Behandlung mit verdünntem Salmiakgeist entfernen läßt. Der Verbrennungsrückstand des Schwefels soll nicht mehr als 1% betragen.

Zur Herstellung von schwefelhaltigen Feuerwerkskörpern darf man Schwefelblüte nicht verwenden, weil der Gehalt dieser an Schwefelsäure beim Zusammentreffen mit chloresurem Kalium zu Explosionen führen kann. Man benutzt zu Feuerwerkskörpern den gepulverten Stangenschwefel oder den gewaschenen Schwefel.

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

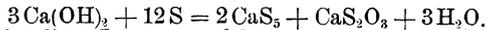
Zur Bereitung desselben rührt man 100 T. der gesiebten Schwefelblüte mit 70 T. Wasser und 10 T. Salmiakgeist an, läßt einen Tag unter Umrühren stehen, wäscht auf einem Leinenbeutel mit destilliertem Wasser aus, bis das Ablaufende rotes Lackmuspapier nicht mehr verändert, preßt ab und trocknet bei mäßiger Wärme.

Prüfung: Läßt man 1 g Sulfur depuratum mit 20 ccm 35° bis 40° warmer Ammoniakflüssigkeit unter bisweiligem Umschütteln stehen und filtriert, so darf das Filtrat nach dem Ansäuern mit Salzsäure, auch nach Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser nicht gelb gefärbt werden (Gelbfärbung wird durch Arsentrisulfid bedingt). Bringt man den Schwefel auf mit Wasser befeuchtetes Lackmuspapier, so darf dieses nicht gerötet werden, anderenfalls ist das Präparat nicht frei von Schwefelsäure. — Der Schwefel löse sich in Natronlauge

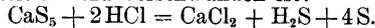
beim Kochen vollständig auf; Ton, Sand und Verunreinigungen ähnlicher Art hinterbleiben beim Verbrennen des Schwefels oder bei der Lösung in Natronlauge. Verbrennungsrückstand höchstens 1%.

Sulfur praecipitatum, Lac Sulfuris, präzipitierter Schwefel, Schwefelmilch, feines, amorphes, gelblich weißes, geruch- und geschmackloses Pulver. Man bereitet den präzipitierten Schwefel durch Fällen von Fünffach-Schwefelcalcium mit Salzsäure.

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



Man trägt in diese Lösung, welche auf 500 T. mit Wasser verdünnt ist, nach und nach ein Gemisch von 1 T. Salzsäure (mit 25% HCl) und 2 T. Wasser unter Umrühren ein und hört mit dem Salzsäurezusatz auf, sobald die alkalische Reaktion der Flüssigkeit nahezu verschwunden ist:



Ein Überschuß an Salzsäure würde auch das in Lösung befindliche Calciumthiosulfat zersetzen und Schwefel in schmieriger Form abscheiden:



Die zur Fällung des Schwefels aus dem Calciumpentasulfid notwendige Menge Salzsäure beträgt 25 bis 30 Teile.

Man sammelt den gefällten Schwefel auf einem leinenen Tuche, wäscht ihn mit Wasser aus, preßt das anhängende Wasser ab und trocknet ihn bei gelinder Wärme. Prüfung wie bei Sulfur depuratum. Der Verbrennungsrückstand soll nur 0,5% betragen.

Anwendung. Früher zur Herstellung von Feuerwerkskörpern sowie von phosphorhaltigen Schwefelzündhölzern benutzt; als Desinfektionsmittel zum Einstäuben von Pflanzenteilen, die von Pilzen und Ungeziefer befallen sind. Bekannt ist die Verwendung des Schwefels zum Vulkanisieren des Kautschuks, welcher hierdurch die Eigenschaft verliert, in der Hitze klebrig zu sein und durch Kälte zu zerbröckeln.

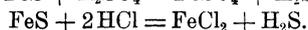
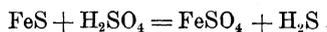
Das „Schwefeln“ der Wein- und Bierfässer besteht darin, daß man Schwefel in den Fässern verbrennt; die entstehende schwefelige Säure vernichtet schädliche Pilzkeime.

Als Arzneimittel findet Schwefel nur noch beschränkte Anwendung, so wegen seiner abführenden Wirkung als Zusatz zum Pulvis Liquiritiae compositus, äußerlich zur Herstellung des Unguentum sulfuratum bei Hautkrankheiten; er ist ein Bestandteil von Krätzsalben und befindet sich in Aufschwemmung in dem als Schönheits- und Hautmittel benutzten Kummerfeld'schen Waschwasser.

Schwefelwasserstoff H_2S .

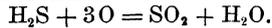
Vorkommen. Schwefelwasserstoff findet sich, wo schwefelhaltige organische Stoffe, (z. B. Eiweißstoffe) der Fäulnis unterliegen. Er ist auch in manchen Quellen (Schwefelwässern) enthalten (Aachen, Weilbach, Bagnères).

Darstellung. Man läßt auf Schwefelmetalle, z. B. Schwefeleisen, verdünnte Säuren einwirken.

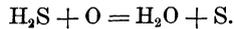


In chemischen Laboratorien pflegt man Schwefelwasserstoff aus Schwefeleisen und Salzsäure in Kipp'schen Apparaten zu entwickeln.

Eigenschaften. Farbloses, sehr unangenehm riechendes, giftiges Gas, welches angezündet an der Luft mit bläulicher Flamme zu Schwefeldioxyd und Wasser verbrennt:



Nimmt man die Verbrennung des Gases in einem engen, hohen Zylinder vor, so setzt sich Schwefel unverbrannt an den Gefäßwänden ab. Man kann so Schwefel aus Schwefelwasserstoff gewinnen. Schwefelwasserstoff löst sich in reichlicher Menge in Wasser. 1 Vol. von 0° nimmt 4,4 Vol. des Gases auf. Bei mittlerer Temperatur werden ca. 3 Volumina des Gases gelöst. Diese Lösung heißt Schwefelwasserstoffwasser, Aqua hydrosulfurata. Atmosphärische Luft zersetzt den in Wasser gelösten Schwefelwasserstoff unter Abcheidung von Schwefel:



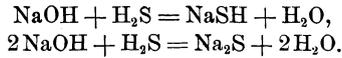
Will man daher Schwefelwasserstoffwasser aufbewahren, so muß es in ganz gefüllten, luftdicht verschlossenen, vor Licht geschützten Gefäßen geschehen.

Auch Oxydationsmittel, wie Salpetersäure, Chromsäure, Chlor u. s. w. bewirken eine Zersetzung des Schwefelwasserstoffs. Er ist ein Reduktionsmittel.

Metallen, Metalloxyden und Salzen gegenüber spielt Schwefelwasserstoff die Rolle einer zweibasischen Säure, da seine beiden Wasserstoffatome durch Metalle leicht ersetzbar sind: es entstehen Metallsulfide. Bringt man einen Tropfen Schwefelwasserstoffwasser auf ein blankes Silberstück, so schwärzt sich dieses infolge Bildung von Schwefelsilber.

Viele Metallsalzlösungen werden durch Schwefelwasserstoff gefällt. Läßt man z. B. Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Bleinitrat eintreten, so entsteht ein braunschwarzer Niederschlag von Schwefelblei. Die Metallsulfide sind verschieden gefärbt: Schwefelarsen, Schwefelcadmium, Schwefelzinn gelb (letzteres als Sulfür braun), Schwefelantimon orangerot, Schwefelzink weiß, Schwefelmangan fleischfarben, Schwefelquecksilber, Schwefelwismut, Schwefelkupfer schwarz, so daß Schwefelwasserstoff als Reagens auf diese Metalle benutzt werden kann. Einige Metalle werden aus ihren Verbindungen aus sauren, andere wieder aus alkalischen bzw. ammoniakalischen Lösungen durch Schwefelwasserstoff gefällt, eine dritte Gruppe von Metallen wird nicht abgeschieden, so daß man mit Hilfe des Schwefelwasserstoffs Metalle analytisch voneinander trennen kann. Schwefelwasserstoff ist daher ein wichtiges Gruppenreagens in der Analyse. Zu den Metallen, welche durch Schwefelwasserstoff weder aus saurer noch alkalischer Lösung gefällt werden, gehören die Alkalimetalle (Kalium, Natrium u. s. w.) und die Erdalkalimetalle (Baryum, Strontium, Calcium). Die einfachen Sulfide dieser Metalle bilden mit Schwefelwasserstoff Sulphydrate oder Hydrosulfide, in gleicher Weise wie die Oxyde mit Wasser in Hydrate oder Hydroxyde über-

gehen. Leitet man Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Natriumhydroxyd, so entsteht Natriumhydrosulfid, beziehentlich Natriumsulfid:



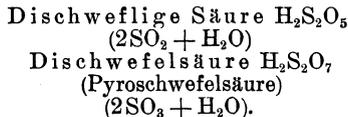
Nachweis von Schwefelwasserstoff. Außer durch den Geruch läßt sich Schwefelwasserstoff durch mit Bleiacetatlösung getränktes Filtrierpapier nachweisen, das in einer Schwefelwasserstoffatmosphäre sich bräunt.

Oxyde des Schwefels.

Der Schwefel bildet mit Sauerstoff folgende Oxyde (Anhydride) und Hydroxyde (Hydrate);

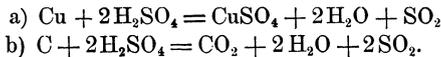
Säureanhydride:		Säurehydrate:	
S_2O_3	Schwefelsesquioxyd	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Thioschwefelsäure
SO_2	Schwefeldioxyd	H_2SO_4	Hydroschweflige Säure
SO_3	Schwefeltrioxyd	H_2SO_3	Schweflige Säure
S_2O_7	Schwefelheptoxyd	H_2SO_4	Schwefelsäure
		$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$	Überschwefelsäure
		$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$	Dithionsäure
			(Unterschwefelsäure)
	Polythion-	$\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$	Trithionsäure
	säuren.	$\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$	Tetrathionsäure
		$\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$	Pentathionsäure

Vom Schwefeldioxyd und vom Schwefeltrioxyd leiten sich dann noch sog. Anhydrosäuren ab, die entstanden gedacht werden können durch Vereinigung von 2 Molekeln der Oxyde mit je 1 Molekel Wasser:



Schwefeldioxyd, SO_2 (Schwefligsäureanhydrid), entsteht beim Verbrennen von Schwefel oder beim Rösten von Kiesen (z. B. Schwefelkies), also auf dem Wege der Oxydation.

Für Laboratoriumszwecke gewinnt man Schwefeldioxyd durch Reduktion der Schwefelsäure. Als Reduktionsmittel dienen Metalle (Kupferschnitzel, Eisendrehspäne, Quecksilber) oder Kohle.



Schwefeldioxyd ist ein farbloses, stechend riechendes, die Atmung behinderndes, durch Abkühlung bei -15° oder durch einen Druck von 2 bis 3 Atmosphären zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtbares Gas.

Flüssiges Schwefeldioxyd kommt in Stahlzylindern in den Handel.

Anwendung. Schwefeldioxyd ist ein kräftiges Reduktionsmittel und wirkt auf viele organische, namentlich Pflanzenfarbstoffe bleichend. Es dient aber auch zum Bleichen von Wolle, Seide, Badeschwämmen; in der Papierfabrikation zum Bleichen der Cellulose u. s. w. Da es auf niedere Organismen

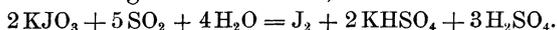
stark giftig wirkt, so bedient man sich seiner zu Desinfektionszwecken, zum Vertilgen von Ratten auf Schiffen, zum Schwefeln der Bier- und Weinfässer u. s. w.

Unter dem Namen Pictet-Flüssigkeit, Pictol, kommt ein Gemisch verflüssigten Schwefeldioxyds und Kohlendioxyds (Kohlensäureanhydrids) in den Verkehr. Man erhält das Gemisch beim Erhitzen von Kohle mit konzentrierter Schwefelsäure und Verdichten durch Druck (s. oben).

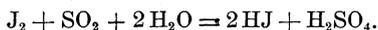
Von Wasser wird Schwefeldioxyd zu einer stechend riechenden, stark sauer reagierenden Flüssigkeit (*Acidum sulfurosum*) gelöst. Die bei 0° gesättigte Lösung scheidet beim Abkühlen auf — 5° Kristalle von der Zusammensetzung $\text{H}_2\text{SO}_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$ aus.

Die wässrige Lösung gibt beim Erhitzen Schwefeldioxyd ab. Bei der Aufbewahrung der Lösung wird durch Luftzutritt Schwefelsäure gebildet.

Nachweis. Zum Nachweis der schwefligen Säure dient der stechende Geruch, der sich bei der Zersetzung ihrer Salze durch verdünnte Salz- oder Schwefelsäure entwickelt. Das entweichende Gas läßt man auf einen Streifen Filtrierpapier einwirken, der mit Stärkekleister und einer Lösung von jodsaurem Kalium (KJO_3) getränkt ist. Schon bei Gegenwart sehr geringer Mengen SO_2 findet Bläuung des Papiers (durch Bildung von Jodstärke) statt:



Ein Überschuß an SO_2 beseitigt die Blaufärbung wieder, indem sich Jodwasserstoff bildet:



Schwefeltrioxyd, Schwefelsäureanhydrid, SO_3 , entsteht beim Leiten eines Gemenges von Schwefeldioxyd und Sauerstoff über erhitzten Platinschwamm oder mit Platin überzogenen Asbest. Auch beim Leiten eines trockenen Gemisches von Schwefeldioxyd und Sauerstoff (oder atmosphärischer Luft) über glühendes Eisen-, Chrom- oder Manganoxyd bildet sich (durch sog. Kontaktwirkung) Schwefeltrioxyd. Diese Gewinnung des Schwefeltrioxyds und damit auch der Schwefelsäure ist in der Neuzeit von Bedeutung geworden.

Schwefeldioxyd wird zwecks Oxydation mit Luftsauerstoff gemengt und über die Kontaksubstanz (Platinasbest) bei einer Temperatur von 430° geleitet. Steigt die Temperatur höher, so wird das gebildete Schwefeltrioxyd wieder zerlegt in Schwefeldioxyd und Sauerstoff. Man hat daher dafür Sorge zu tragen, daß die Temperatur die Grenze von 430° nicht überschreitet.

Schwefeltrioxyd bildet lange durchsichtige Prismen, die sich in Wasser mit zischendem Geräusch zu Schwefelsäure lösen.

Schwefelsäure, *Acidum sulfuricum*, H_2SO_4 . Freie Schwefelsäure ist in einigen Gewässern in der Nähe von Vulkanen beobachtet worden (durch langsame Oxydation des in dem Wasser gelösten Schwefeldioxyds entstanden). In Form schwefelsaurer Salze kommt Schwefelsäure vor als Gips, $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, Anhydrit (wasserfreies Calciumsulfat), CaSO_4 , Schwerspat (Baryumsulfat) BaSO_4 , Cölestin (Strontiumsulfat), SrSO_4 , Kieserit (Magnesiumsulfat), $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ u. s. w.

Die Gewinnung der Schwefelsäure erfolgt nach dem Kontaktverfahren (s. vorstehend) oder nach dem sog. älteren englischen

Verfahren. Letzteres besteht darin, daß man Schwefeldioxyd der oxydierenden Einwirkung von Salpetersäure bei gleichzeitigem Wasser- und Luftzutritt unterwirft. Die Salpetersäure erleidet hierbei eine Reduktion zu niederen Oxydationsstufen des Stickstoffs. Die Reduktion kann bei mangelndem Luftzutritt bis zum Stickoxydul N_2O , der sauerstoffärmsten Stickstoffverbindung, fortschreiten; diese wird durch den Luftsauerstoff nicht wieder in sauerstoffreichere Stickstoffverbindungen übergeführt, während dies bei den übrigen Stickstoffoxyden (NO, N_2O_3, NO_2) geschieht. Bei der Schwefelsäurebildung muß daher die Reduktion bis zum Stickoxydul vermieden werden.

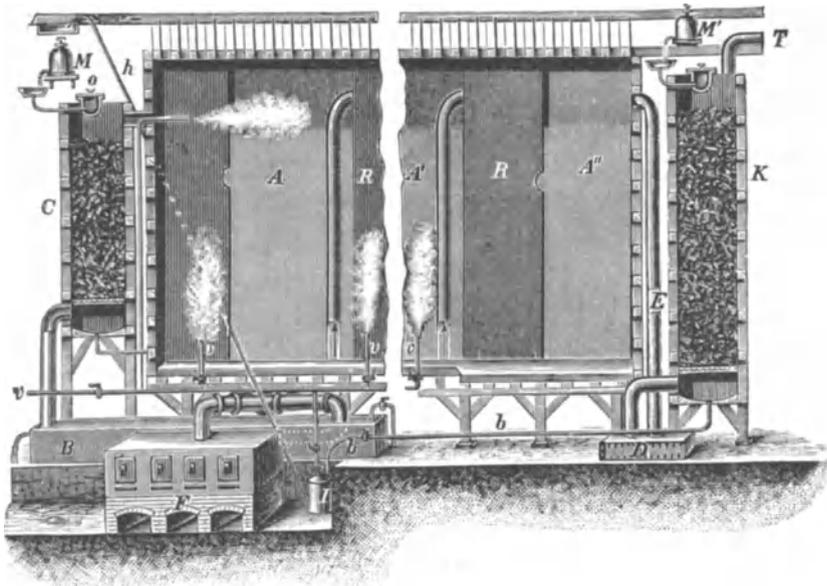


Abb. 21. Fabrikation von Schwefelsäure. Bleikammern mit Glover- und Gay-Lussac-Turm.

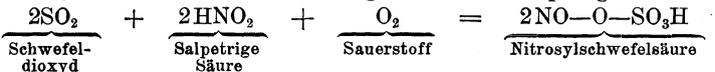
Die Fabrikation der Schwefelsäure nach dem englischen Verfahren wird in großen Räumen, den sog. Bleikammern, von Bleiplatten begrenzten und außen mit einem Holzgerüst umgebenen Kammern vorgenommen. Abb. 21 gibt das Bild einer solchen Bleikammeranlage verkürzt wieder.

Durch Verbindung der Bleikammern mit dem Glover- und Gay-Lussac-Turm hat die Schwefelsäurefabrikation wesentliche Verbesserungen erfahren.

In dem Ofen *F* wird Schwefeldioxyd durch Verbrennen von Schwefel oder Kiesen erzeugt. Das Gas tritt gleichzeitig mit atmosphärischer Luft, Salpetersäure und Untersalpetersäure, welche aus einem Gemisch von Natriumnitrat und Schwefelsäure entwickelt werden, in den Kühlraum *B* ein und gelangt von hier in den mit Koks oder mit Steingutscherben gefüllten Glover-Turm *C*. In diesen rieselt von oben Schwefelsäure, Untersalpetersäure und Salpetersäure (Nitrose Säure) enthaltend, welche an das heiße Dampfgemisch abgegeben werden. Das Gasmisch tritt in die Bleikammern *A A' A''* ein (*A'* ist

verkürzt wiedergegeben), in welche durch v Wasserdampf einströmt und die Bildung der Schwefelsäure vollenden hilft. Die Gase der letzten Kammer A'' (hauptsächlich Luftstickstoff, Untersalpetersäure, Stickoxyd) werden durch das Rohr E und das Gefäß D in den mit Koksstücken gefüllten Gay-Lussac-Turm K geleitet, in welchen konzentrierte Schwefelsäure einfließt. Diese nimmt salpetrige Säure und Untersalpetersäure auf und läuft durch das Rohr b in das Gefäß I ab, von wo sie als Nitrose Säure in den Glover-Turm gepumpt wird und einen neuen Kreislauf beginnt. Aus dem Glover-Turm fließt dann die von den Stickoxyden befreite und durch die in diesem Turm herrschende hohe Temperatur konzentrierte Schwefelsäure ab und wird durch eine Druckvorrichtung zum Gay-Lussac-Turm geleitet.

Die bei der Schwefelsäurebildung in den Bleikammern sich abspielenden chemischen Vorgänge sind nicht mit Sicherheit bekannt. Lunge nimmt als wesentlichstes Zwischenprodukt die Nitrosulfonsäure (Nitrosylschwefelsäure) $\text{NO}-\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$ an. Als Sauerstoffüberträger soll dabei salpetrige Säure dienen:



Raschig nimmt Dihydroxylaminsulfonsäure $(\text{HO})_2\text{N}-\text{SO}_3\text{H}$ als wesentlichstes Zwischenprodukt und Stickoxyd als Sauerstoffüberträger an.

Lunge sucht eine Stütze seiner Theorie darin zu finden, daß sich in den Fällen, wo es an Wasser in den Bleikammern fehlt, Nitrosylschwefelsäure $\text{NO}-\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$ in großen Kristallen (Bleikammerkristalle) abscheidet. Wasser zerlegt sie in Schwefelsäure und salpetrige Säure:



Die aus den Bleikammern erhältliche Schwefelsäure, die sog. Kammersäure, enthält gegen 60% H_2SO_4 (spez. Gew. 1,55) und wird durch Eindampfen zunächst in Bleipfannen, hierauffolgend in Platingefäßen verstärkt.

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

Dieses ist durch Arsenverbindungen, Stickoxyde und Bleisulfat verunreinigt. Man unterwirft die Säure aus Platin- oder Glasretorten der Destillation, beseitigt die zuerst übergehenden Anteile und erhält bei einem Siedepunkt von 338° eine reine Schwefelsäure mit 1—1½% Wassergehalt. Arsen scheidet man vor der Destillation durch Schwefelwasserstoff ab oder führt es, falls es in Form arseniger Säure anwesend ist, durch Einleiten von Salzsäuregas in die heiße Schwefelsäure in leicht flüchtiges Arsentrichlorid über.

Reine Schwefelsäure bildet eine farb- und geruchlose, ölartige Flüssigkeit, die mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältnis klar gemischt werden kann. Hierbei findet starke Erwärmung und Raumverminderung statt. Man hat beim Vermischen von Wasser mit Schwefelsäure die Vorsicht zu gebrauchen, die Schwefelsäure in das Wasser zu gießen, nicht umgekehrt, da sonst durch die plötzliche starke Erhöhung der Tem-

peratur ein Umherspritzen der Schwefelsäure eintreten kann. Ist das Hydrat $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gebildet, so tritt auf Zusatz weiterer Wassermengen keine Temperaturerhöhung mehr ein.

Auch beim Mischen von Weingeist mit Schwefelsäure hat man die gleichen Vorsichtsmaßregeln zu beobachten, wie beim Mischen von Wasser mit Schwefelsäure.

Bringt man Schwefelsäure und Eis zusammen, so hängt es von dem Verhältnis beider ab, ob dabei die Temperatur steigt oder fällt: 4 Teile Säure und 1 Teil zerstoßenes Eis erwärmen sich auf fast 100° . Hingegen 1 Teil Säure und 4 Teile Eis kühlen sich auf fast -20° ab.

Zur Herstellung der verdünnten Schwefelsäure, des Acidum sulfuricum dilutum, wägt man 5 T. Wasser in eine Porzellanschale oder Porzellanmenschur und läßt in dünnem Strahl unter Umrühren 1 T. Schwefelsäure einfließen. Nach dem Erkalten füllt man die Flüssigkeit in die Vorratsflasche.

Die konzentrierte Schwefelsäure hat große Neigung, Wasser aufzunehmen; sie vermag vielen chemischen Stoffen, oft unter Zerstörung ihrer Molekel, Wasser zu entziehen. Ein solcher Vorgang spielt sich z. B. ab, wenn man ein Stückchen Kork oder Zucker mit Schwefelsäure in Berührung bringt; Kork oder Zucker schwärzen sich nach kurzer Zeit.

Die wasserentziehende Eigenschaft der Schwefelsäure benutzt man zum Trocknen von Gasen, welche durch eine mit Schwefelsäure gefüllte Waschflasche geleitet werden, und zum Füllen von Exsikkatoren.

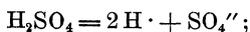
In der Technik pflegt man den Gehalt der Schwefelsäure noch vielfach nach durch Aräometer bestimmbaren Baumé-Graden (bezeichnet Bé) anzugeben. Baumé hat zweierlei Aräometer konstruiert, deren Grade bei dem einen für Flüssigkeiten mit höherem spezifischen Gewicht als Wasser, bei dem anderen für Flüssigkeiten mit niedrigerem spezifischen Gewicht als Wasser eingeteilt sind. 0° des ersteren Aräometers entspricht dem spezifischen Gewicht des reinen Wassers, 15° dem spezifischen Gewicht einer 15%igen Kochsalzlösung; bei der anderen Skala entspricht 0° einer 10%igen Kochsalzlösung, 10° reinem Wasser.

Baumé-Grade für Flüssigkeiten mit spezifischem Gewicht, schwerer als Wasser.

Grade-Baumé	Spez. Gew. bei $12,5^\circ$.
0°	1,000
10°	1,074
20°	1,161
25°	1,209
30°	1,262
40°	1,383
50°	1,530
60°	1,712
70°	1,909

Die konzentrierte Schwefelsäure mit 94–98% H_2SO_4 und dem spez. Gew. 1,836–1,841 wird auch als 66° Bé bezeichnet.

Schwefelsäure ist in wässriger Lösung sehr weitgehend in Wasserstoffionen und Säureanionen dissoziiert:



sie ist daher eine der stärksten Säuren.

Da sie zwei durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatome besitzt, ist sie eine zweibasische Säure. Wie bei allen diesen verläuft auch bei der Schwefelsäure die Dissoziation in zwei Stufen, indem zunächst die Ionen H^+ und HSO_4^- sich bilden und letztere dann weiter in H^+ und SO_4^{2-} dissoziieren. Die zwei Reihen Salze der Schwefelsäure sind nach den Formeln $\overset{\text{I}}{\text{R}_2}\text{SO}_4$ und $\overset{\text{I}}{\text{R}}\text{HSO}_4$ ¹⁾ zusammengesetzt. Erstere ist die Formel für ein neutrales Salz (neutrales Sulfat), letztere für ein saures Salz (saures Sulfat bez. Bisulfat). Die Sulfate einiger Schwermetalle (wie die des Eisens, Kupfers, Zinks) führen den Namen Vitriole: Eisenvitriol ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), Kupfervitriol ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), Zinkvitriol ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

Zum Nachweis der Schwefelsäure dienen:

1. Die Lösungen von Baryumsalzen (Baryumchlorid, Baryumnitrat). Das auf Zusatz von Baryumsalzlösungen zu Lösungen der Schwefelsäure oder ihrer Salze ausfallende Baryumsulfat, BaSO_4 , ist in Säuren und Alkalien unlöslich, wird aber beim anhaltenden Kochen mit Soda zerlegt:



2. Lösungen von Schwefelsäure oder schwefelsauren Salzen geben mit Bleinitratlösung einen weißen Niederschlag von Bleisulfat PbSO_4 , der sowohl in Natronlauge, wie in basisch-weinsaurem Ammon löslich ist.

3. Freie Schwefelsäure weist man dadurch nach, daß man die betreffende Flüssigkeit mit einem Körnchen Zucker auf dem Wasserbade eindunstet. Bei Gegenwart von Schwefelsäure verkohlt der Zucker.

Prüfung der Schwefelsäure, Acidum sulfuricum, Gehalt 94 bis 98% Schwefelsäure (H_2SO_4 , Mol.-Gew. 98,09). Man unterscheidet reine und rohe Schwefelsäure im Handel. Die erstere findet zur Darstellung vieler chemisch-pharmazeutischer Präparate Anwendung, die rohe Schwefelsäure zur Bereitung von Putzwasser, besonders aber ist sie in der chemischen Großindustrie eines der unentbehrlichsten Hilfsmittel zur Erzeugung vieler chemischer Produkte.

Reine Schwefelsäure. Farb- und geruchlose, öllartige, in der Wärme völlig flüchtige Flüssigkeit. Spez. Gew. 1,836 bis 1,841. Über die Prüfung auf Arsen s. Arzneibuch. Zum Nachweis von Selenverbindungen (seleniger oder Selen-Säure) in der Schwefelsäure überschichtet man 2 ccm derselben mit 2 ccm Salzsäure, worin ein Körnchen Natriumsulfid gelöst ist. Es entsteht eine rötliche Zone oder beim Erwärmen eine rot gefärbte Ausscheidung von elementarem Selen, wenn die Schwefelsäure Selenverbindungen enthält.

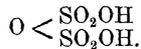
Verdünnte Schwefelsäure, Acidum sulfuricum dilutum. Gehalt 15,6 bis 16,3% Schwefelsäure (H_2SO_4 , Mol.-Gew. 98,09). Klare, farblose Flüssigkeit. Spez. Gew. 1,109 bis 1,114.

Gehaltsbestimmung. Zum Neutralisieren eines Gemisches von 5 ccm verdünnter Schwefelsäure und 25 ccm Wasser müssen 17,7 bis 18,5 ccm Normal-Kalilauge erforderlich sein (Dimethylaminoazobenzol als Indikator).

¹⁾ R bedeutet das Zeichen für ein einwertiges Metall.

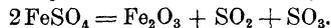
Da 1 ccm Normal-Kalilauge 0,04904 g Schwefelsäure sättigt, so werden durch 17,7 ccm = $17,7 \cdot 0,04904 = 0,868008$ g, durch 18,5 ccm = $18,5 \cdot 0,04904 = 0,907240$ g H_2SO_4 angezeigt. 100 ccm enthalten daher $0,868008 \cdot 20 = 17,36016$ g bez. $0,907240 \cdot 20 = 18,1448$ g, das sind unter Berücksichtigung des spez. Gew. $\frac{17,36016}{1,109} = \text{rund } 15,6\%$ bez. $\frac{18,1448}{1,109} = \text{rund } 16,3\%$ H_2SO_4 .

Pyroschwefelsäure, Dischwefelsäure, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$, Konstitutionsformel:

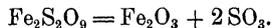


bildet den Hauptbestandteil der rauchenden Schwefelsäure, des Acidum sulfuricum fumans. Sie wurde früher besonders in Nordhausen am Harz durch Destillation von entwässertem schwefelsauren Eisenoxydul (Eisenvitriol) erhalten und ihrer öllartigen Beschaffenheit wegen auch Nordhäuser Vitriolöl genannt.

Der Eisenvitriol wird durch Rösten von Schwefelkies, Auslaugen, Abdampfen und scharfes Trocknen, bis das Kristallwasser größtenteils entwichen, hergestellt. Er zerfällt bei starkem Erhitzen in Eisenoxyd, Schwefeldioxyd und Schwefeltrioxyd:



In den Vorlagen sammelt sich ein Gemisch von Schwefelsäure und Pyroschwefelsäure. In Böhmen verwendete man später nicht Eisenvitriol, sondern ein basisch-schwefelsaures Eisenoxyd zur Gewinnung der Pyroschwefelsäure, wobei die Bildung von Schwefeldioxyd vermieden wird:



Der in den Retorten verbleibende, im wesentlichen aus Eisenoxyd bestehende Rückstand besitzt eine schön rote bis braunrote Farbe und wird unter dem Namen Caput mortuum, Colcothar Vitrioli zur Herstellung einer Anstrichfarbe benutzt.

Die Pyroschwefelsäure wird neuerdings durch Lösen des technisch gewonnenen Schwefeltrioxyds in Schwefelsäure dargestellt. Sie stößt an der Luft dichte, weiße Dämpfe aus. Beim Abkühlen scheiden sich große, farblose Kristalle ab, die bei 35° wieder schmelzen.

Überschwefelsäure, Perschwefelsäure, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, in reinem Zustand noch nicht dargestellt. Man erhält eine Lösung derselben bei der Elektrolyse 40prozentiger Schwefelsäure.

Die Lösung von Überschwefelsäure in Schwefelsäure äußert ähnlich dem Wasserstoffsuperoxyd kräftige Oxydationswirkungen. Bei der Elektrolyse der Lösungen schwefelsaurer Salze entstehen überschwefelsaure Salze, Persulfate.

Halogenverbindungen des Schwefels.

Einfach-Chlorschwefel, Schwefelchlorür, S_2Cl_2 , ist die beständigste Chlorverbindung des Schwefels. Sie wird erhalten durch Leiten von trockenem Chlorgas über geschmolzenen Schwefel. Rotgelbe Flüssigkeit, welche die Augen zu Tränen reizt. Mit Wasser zersetzt sie sich in SO_2 , S und HCl :



Wird zum Vulkanisieren des Kautschuks benutzt.

Zweifach-Chlorschwefel, Schwefeldichlorid, SCl_2 , entsteht beim Sättigen von Schwefelchlorür, S_2Cl_2 , bei $+6^\circ$ mit trockenem Chlorgas. Dunkelrote Flüssigkeit, welche durch Wasser in Chlorwasserstoff und unterschweflige Säure zersetzt wird.

Selen.

Selenium. Se = 79,2. Molekulargewicht $\text{Se}_2 = 158,4$. Schmelzpunkt 217° , Siedepunkt 680° .

Zwei-, vier- und sechswertig.

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

Der Name leitet sich ab von $\sigma\epsilon\lambda\eta\nu\eta$ (selene) Mond, deshalb so genannt, weil es mit dem einige Jahre zuvor entdeckten Tellur, von „tellus“ die Erde, große Ähnlichkeit besitzt. Nach anderer Lesart, weil es beim Verbrennen ein dem bläulichen Mondlicht ähnliches Licht ausstrahlt.

Vorkommen. Selen kommt in geringer Menge in einigen Schwefelkiesen vor. Hierauf ist auch das gelegentliche Vorkommen des Selens in der Schwefelsäure zurückzuführen.

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

Eigenschaften. Selen ist in verschiedenen allotropen Zuständen bekannt. Amorphes Selen ist ein rotbraunes, in Schwefelkohlenstoff lösliches Pulver. Aus Schwefelkohlenstoff kristallisiert es in braunroten, durchscheinenden Kristallen. Kühlt man geschmolzenes Selen schnell ab, so erstarrt es zu einem glasigen, schwarzen, amorphen Stoff, der gleichfalls von Schwefelkohlenstoff gelöst wird. Erwärmt man diese Modifikation auf 97° , so steigt die Temperatur plötzlich über 200° , und das Selen verwandelt sich in eine graue, kristallinische Masse, welche von Schwefelkohlenstoff nicht gelöst wird. In dieser Form besitzt das Selen Metallglanz, leitet die Elektrizität, und zwar ist die Leitungsfähigkeit proportional der Stärke der Belichtung. Man kann daher ein derartig verändertes Selen zur Herstellung von Selenzellen für ein elektrisches Photometer benutzen.

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

An der Luft verbrennt Selen mit rötlichblauer Flamme zu Selen-dioxyd, SeO_2 , und zwar unter Verbreitung eines an faulen Rettich erinnernden Geruches. Von konz. Schwefelsäure wird Selen mit grüner Farbe gelöst. Es entstehen hierbei selenige und schweflige Säure:



Die Selenverbindungen sind giftig.

Tellur.

Tellurium. $\text{Te} = 127,5$. Molekulargewicht $\text{Te}_2 = 255$. Schmelzpunkt gegen 450° , Siedepunkt gegen 1400° . Synonyma: Aurum paradoxum, Metallum problematicum.

Das Tellur wurde 1782 von Müller von Reichenbach entdeckt.

Vorkommen. Tellur findet sich in Verbindung mit Metallen, als Tetradymit (Tellurwismut), Tellurblei (mit Blei und Silber), Schrifterz (mit Gold und Silber).

Gewinnung. Die Tellurerze werden in siedende konz. Schwefelsäure eingetragen, wobei Gold und Kieselsäure zurückbleiben, während Tellur und die vorhandenen Metalle in Lösung gehen. Die Lösung wird mit Wasser verdünnt und mit schweflicher Säure gesättigt, worauf sich das Tellur abscheidet. Zwecks weiterer Reinigung destilliert man es im Wasserstoffstrome.

Eigenschaften. Metallisch glänzendes, sprödes Element, das von Schwefelkohlenstoff nicht gelöst, von konz. Schwefelsäure mit roter Farbe aufgenommen wird. An der Luft verbrennt es ohne Geruch mit bläulicher Farbe zu weißem Tellurigsäureanhydrid TeO_2 , das von Salpetersäure zu telluriger Säure H_2TeO_3 gelöst wird.

Durch stärkere Oxydationsmittel geht die tellurige Säure in Tellursäure über.

Das Kaliumsalz der Tellursäure, Kalium telluricum, K_2TeO_4 , ist bei Nachtschweifen der Phthisiker vorübergehend angewendet worden.

Gruppe des Stickstoffs.

Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon.

Stickstoff.

Nitrogenium, Azotum, $\text{N} = 14,01$. Molekulargewicht $\text{N}_2 = 28,02$. Dichte (Luft = 1) 0,967. Drei- und Fünfwertig.

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

Vorkommen. Stickstoff findet sich im freien Zustand als Bestandteil der atmosphärischen Luft. Ungefähr $\frac{4}{5}$ ihres Volums besteht aus Stickstoff. Gebunden findet er sich als Ammoniak, das als Zerzeugungsprodukt bei der Fäulnis stickstoffhaltiger organischer Stoffe auftritt, in Form von Salpetersäure an Kalium, Natrium, Calcium, Magnesium gebunden, ferner in vielen organischen Verbindungen des Pflanzen- und Tierreichs (Eiweiß, Blut, Muskeln, Harnstoff, Pflanzenbasen), in fossilen Pflanzen (Steinkohlen), in den meisten Urgesteinen, im Stahl und im Meteoreisen.

Gewinnung. 1. Aus atmosphärischer Luft.

a) Man entzieht der atmosphärischen Luft den Sauerstoff, indem man ein Stückchen Phosphor in einem auf Wasser schwimmenden

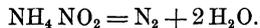


Abb. 22. Verbrennen von Phosphor unter einer Glasglocke.

Schälchen anzündet und darüber eine Glasglocke (s. Abb. 22) stülpt. Phosphor vereinigt sich mit dem Sauerstoff zu Phosphorpentoxyd, das sich in dem durch die Glasglocke abgesperrten Wasser löst. Der absorbierte Luftraumteil beträgt nahezu $\frac{1}{5}$ und wird durch das nachdrängende Wasser angefüllt. Die übrig gebliebenen $\frac{4}{5}$ Raumteile enthalten im wesentlichen Stickstoff.

b) Man leitet atmosphärische Luft zunächst durch Kalilauge, dann durch konz. Schwefelsäure (zur Befreiung von Kohlensäure und Wasserdampf) und endlich durch eine mit Kupferspiralen gefüllte und zum Rotglühen erhitzte Röhre. Das glühende Kupfer bindet den Sauerstoff, während Stickstoff entweicht. Der aus atmosphärischer Luft gewonnene Stickstoff enthält stets kleine Mengen fremder Gase, besonders Argon. S. atmosphärische Luft.

2. Aus Ammoniumnitrit durch Erhitzen:



Man verwendet hierzu zweckmäßig ein Gemisch gleicher Molekeln Natriumnitrit und Ammoniumchlorid, da sich Ammoniumnitrit seiner Zersetzlichkeit wegen nicht vorrätig halten läßt.

3. Durch Eintragen von Brom in überschüssige Ammoniakflüssigkeit:



Eigenschaften. Farb- und geruchloses Gas, das sich bei hohem Druck zu einer farblosen Flüssigkeit verdichten läßt, welche bei -195° siedet. Bei weiterer Temperaturerniedrigung erstarrt der flüssige Stickstoff zu einer kristallinischen Masse. Stickstoff ist ein indifferentes Element. Er ist nicht brennbar; brennende Stoffe erlösen darin, Tiere ersticken in reinem Stickstoff (daher sein Name). Die Gegenwart des Stickstoffs in der atmosphärischen Luft mildert die heftigen Oxydationswirkungen des Sauerstoffs.

Nur mit wenigen Elementen verbindet sich Stickstoff direkt, so z. B. bei höherer Temperatur mit Lithium, Calcium und Magnesium, auch mit Bor und Silicium. Diese Verbindungen des Stickstoffs werden Nitride genannt.

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß an den Wurzeln von Leguminosen lebende Bakterien vorkommen, welche imstande sind, atmosphärischen Stickstoff zum Aufbau von Stickstoffverbindungen (Eiweiß) im Pflanzenkörper nutzbar zu machen. Reinkulturen solcher „stickstoffsammelnden“ Bakterien werden unter dem Namen Nitragin in den Handel gebracht und dienen zur Impfung der mit Leguminosen bepflanzten Felder.

Die atmosphärische Luft. Die unsern Erdball umgebende Gas-schicht besteht im wesentlichen aus einem Gemenge von ca. 80 Raumteilen Stickstoff und ca. 20 Raumteilen Sauerstoff, welchen Bestandteilen kleine Anteile Wasserdampf, Kohlendioxyd, kohlen-saures und salpetrigsaures Ammon, Wasserstoffsperoxyd, Argon u. s. w. beigemischt sind.

Die Anwesenheit des Argons und anderer Fremdgase in der Atmosphäre ergab sich aus folgendem: Wurde aus der atmosphärischen

Luft durch Beseitigung von Sauerstoff, Kohlensäure, Wasserdampf u. s. w. atmosphärischer Stickstoff hergestellt und seine Dichte bestimmt, so erwies sich diese höher, als diejenige des Stickstoffs, welcher aus chemischen Quellen, z. B. beim Erhitzen von Ammoniumnitrit gewonnen, stammte. Wurde hingegen metallisches Magnesium in atmosphärischem Stickstoff erhitzt, so bildet sich Stickstoffmagnesium, und der aus letzterem hergestellte Stickstoff zeigte die niedere Dichte. Metallisches Magnesium erwies sich daher als ein Mittel, den Stickstoff von den Femdgasen der Atmosphäre zu trennen.

Argon, das zu ca. $1\frac{0}{10}$ in der atmosphärischen Luft vorkommt, ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Gas, das sich durch Druck und starke Temperaturerniedrigung verflüssigen läßt und bei weiterer Temperaturerniedrigung zu einer festen, eisähnlichen Masse erstarrt.

Außer Argon sind in der Atmosphäre in kleinerer Menge eine Reihe anderer elementarer Gase: Helium, Metargon, Neon, Krypton, Xenon aufgefunden worden. Man nennt sie Edelgase. Von diesen ist das Helium das spezifisch leichteste.

Das Verhältnis zwischen Stickstoff und Sauerstoff in der atmosphärischen Luft ist zu allen Jahres- und Tageszeiten und aller Orten nahezu unverändert gefunden worden. Die in der Atmosphäre vorkommende Menge Wasserdampf beträgt durchschnittlich 0,5 — 1, die des Kohlendioxyds durchschnittlich 0,94 Raumteile in 100 Raumteilen Luft.

1 Liter Luft wiegt bei 0° und 760 mm Barometerstand 1,295 g, ist also 773 mal leichter als 1 Liter Wasser und 14,46 mal schwerer als Wasserstoff. Der Druck, welchen die Luft auf die Oberfläche der Körper ausübt, wird durch die Höhe der Quecksilbersäule (Barometer) gemessen, welcher sie das Gleichgewicht hält. Bei 0° ist die Höhe dieser Säule am Meeresspiegel im Mittel = 760 mm. Je weiter man sich von der Erdoberfläche entfernt, desto mehr nimmt der Luftdruck ab. Da das spez. Gew. des Quecksilbers = 13,596 ist, so wirkt eine 760 mm hohe Quecksilbersäule auf einen Quadrat-zentimeter Grundfläche mit einem Drucke von 1033,3 g. Man nennt diesen Druck eine Atmosphäre.

Die unteren Schichten der atmosphärischen Luft enthalten Staubteilchen, Mikroorganismen und die durch das Zusammenleben der Menschen, sowie durch deren industrielle Einrichtungen in die Luft gelangenden Verunreinigungen. Eine gute, unverdorbene, d. h. von Verunreinigungen möglichst freie Luft ist für das Wohlbefinden aller Lebewesen durchaus erforderlich.

Den Reinheitsgrad der Atemluft (in Schulzimmern, Versammlungsräumen) pflegt man nach dem Gehalt an Kohlendioxyd zu bemessen. Ein Gehalt von $0,1\frac{0}{10}$ Kohlendioxyd in Zimmerluft wird als der noch gerade zulässige bezeichnet. Pettenkofer konnte in mit Menschen überfüllten Räumen bis $0,4\frac{0}{10}$ nachweisen. Eine häufige Erneuerung der Luft in bewohnten Räumen durch Öffnen von Fenstern und Türen oder Anbringen von Ventilationsvorrichtungen muß als ein notwendiges Erfordernis der Gesundheitspflege bezeichnet werden.

In der uns umgebenden Luft sind stets Keime von Mikroorganismen enthalten: sowohl Keime von Bakterien, wie solche von Schimmelpilzen und Hefen.

Verflüssigung der Luft. Der von Linde-München konstruierte Apparat, welcher eine Verflüssigung der Luft auf verhältnismäßig einfache Weise gestattet, ist für die Technik von Bedeutung geworden. Das Verfahren beruht darauf, daß die Abkühlung nutzbar gemacht ist, welche stark zusammengedrückte Gase bei plötzlicher Druckentlastung erleiden. In einem sog. Gegenstromapparat wird mittelst doppelwandigen Schlangenrohres (s. Abb. 23) das durch plötzliche Ausdehnung abgekühlte Gas geringen Druckes um das entgegengesetzt strömende Gas von hohem Drucke herumgeführt. Hierdurch fällt schließlich die Temperatur der stark abgekühlten Luft unter die kritische.

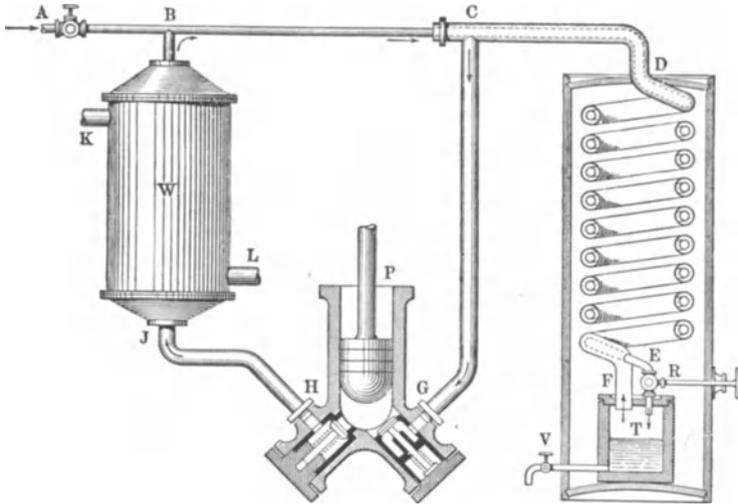


Abb. 23. Schema des Apparats von Linde zur Darstellung flüssiger Luft. *E* innere Schlange hohen Druckes, *F* äußere Schlange niederen Druckes, *R* Reduktionsventil, *T* Reservoir für flüssige Luft, *P* Pumpe, *W* Wasserkühler.

Beschreibung des Linde'schen Apparates. (Nach Erdmann.) Ein spiralförmig aufgewundenes Doppelrohr *D* hat ca. 100 m Länge und ist gegen Erwärmung von außen sorgfältig geschützt. Das innere Rohr ist 3 cm, das äußere Rohr 6 cm im Lichten weit. Durch *A* tritt Preßluft in den Apparat ein. Durch die Pumpe *P* und genaue Einstellung des Drosselventils *E* werden bei Inbetriebsetzung des Apparates in dem inneren Eisenrohre ein Druck von 65 Atmosphären, in dem äußeren Spiralrohre hingegen etwa 22 Atmosphären erzeugt. Die Pumpe *P*, welche bei *G* Luft von 22 Atmosphären gesaugt, kann so natürlich mehr Arbeit leisten, als wenn gewöhnliche Luft von nur einer Atmosphäre Druck in die Pumpe eintreten würde. Sie befördert 22mal so viel Luft. Bei *H* tritt diese Luft in stark erhitztem Zustande mit ca. 70 Atmosphären aus und wird bei *J* durch einen Kühler gepreßt, der bei *L* mit kaltem Wasser gespeist wird, das bei *K* wieder ausfließt. Die auf diese Weise wieder auf gewöhnliche Temperatur abgekühlte Luft geht unter erhöhter Pressung über *B* in dem 3 cm weiten Eisenrohr weiter, das bei *C* in das äußere Spiralrohr von 6 cm Weite eintritt und dieses nach hundert Meter Spiralwindung bei *E* wieder

verläßt. An dieser Stelle ist das Reduzierventil *R* angebracht, das so eingestellt wird, daß der Druck hinter *R* nur noch 22 Atmosphären beträgt. Da die aus dem Drosselventil ausströmende Luft die in dem weiten Spiralarohr enthaltene, immer noch auf 22 Atmosphären zusammengedrückte Luft vor sich her treibt und dadurch Arbeit leistet, findet eine weitere Abkühlung statt. Die abgekühlte Luft tritt aus dem Bassin *T* bei *F* in das Schlangenrohr von 6 cm Durchmesser ein, um über *D*, *C* und *G* zur Pumpe *P* zurückzukehren. Auf dem ganzen, hundert Meter langen Wege von *F* bis *D* kann diese abgekühlte Luft, da die Spirale von außen mit Wärmeschutzmasse sorgfältig umkleidet ist, nur auf Kosten der das engere Spiralarohr durchfließenden Luft höherer Spannung Wärme aufnehmen. Dieser Wärmeaustausch ist aber ein sehr vollständiger, da beide Luftströme nach dem Prinzip des Gegenstroms aneinander vorbeigeführt werden. Der Erfolg ist der, daß die Luft hoher Pressung bei *E* mit immer niedrigerer Temperatur aus dem Doppelrohre austritt, sich bei der Expansion in dem Gefäß *T'* immer noch weiter abkühlt und so im Laufe einiger Stunden die Temperatur von $-ca. 190^{\circ}$ erreicht. Da dies der Siedepunkt der Luft ist, so findet eine weitere Abkühlung der Luft nicht statt, sondern von nun an verdichtet sich die Luft in dem Gefäße *T* zu Flüssigkeit, und wenn man die so aus dem Stromkreise verschwindende Luft mit Hilfe des Ventils *A* ständig durch neue Präflufft ersetzt, so erhält man pro Stunde einige Liter flüssiger Luft. Durch Öffnen des Ventils *V* läßt man die flüssige Luft ausfließen und fängt sie in Holzeimern auf. Durch ausgeschiedene Kohlensäure ist sie milchig trübe. Sie wird durch Filtration geklärt.

Die flüssige Luft läßt sich in Dewar'schen Kolben — das sind doppelwandige, versilberte Kolben, deren zwischen den beiden Wänden befindlicher Raum evakuiert ist — mehrere Tage lang aufbewahren. Der silberne Überzug schützt gegen die Wärmestrahlung.

Die flüssige Luft kann zu einer Reihe interessanter Experimente benutzt werden. Kohlensäure- und Acetylgas erstarren darin. Das fest gewordene Acetylen läßt sich anzünden und brennt ruhig ab. Taucht man einen glimmenden Holzspan in flüssige Luft, so wird er zur Flamme entfacht und brennt mit glänzendem Licht weiter. Quecksilber erstarrt in flüssiger Luft sofort zu einem schmiegbaren Metall. Alkohol verdickt sich und wird schließlich fest, so daß beim Umdrehen des Reagenzglases der Alkohol nicht mehr ausfließt. Bringt man kurze Zeit ein Stück Gummischlauch oder eine Blume, z. B. eine Rose in die flüssige Luft, so lassen sich diese nach dem Herausnehmen mit einem Hammer zu einem groben Pulver zerschlagen. Man kann die Hand kurze Zeit in die flüssige Luft von -190° eintauchen, ohne Schaden zu erleiden, da sich die Hand sogleich mit einer schützenden Gashülle umgibt. Bei dieser tiefen Temperatur der flüssigen Luft vollziehen sich chemische Umsetzungen entweder gar nicht mehr oder äußerst träge.

In der Neuzeit wird der Luftstickstoff durch Oxydation zu Salpetersäure nach dem Verfahren von Birkeland und Eyde (s. weiter unten) oder mit Hilfe eines Katalysators mit Wasserstoff zu Ammoniak vereinigt und weiterhin zu Salpetersäure oxydiert und somit nutzbar gemacht für die chemische Industrie, für die Erzeugung von Sprengstoffen und für die Landwirtschaft.

Verbindungen des Stickstoffs mit Wasserstoff.

Folgende Verbindungen bildet der Stickstoff mit dem Wasserstoff:

Ammoniak, NH_3 , **Hydrazin**, NH_2-NH_2 . **Stickstoffwasserstoff-**

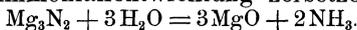
säure, $\begin{array}{c} \text{N} \\ \parallel \\ \text{N} \end{array} \text{NH}$. Im Anschluß an diese Verbindungen sei noch des

Hydroxylamins, $\text{NH}_2.\text{OH}$, gedacht.

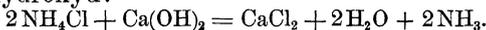
Ammoniak, NH_3 .

Vorkommen und Bildung. Ammoniak kommt, an Säuren gebunden, in geringer Menge vor im Erdboden, in der atmosphärischen Luft, im Regenwasser und in vielen Quellwässern. Es bildet sich bei der Verwesung stickstoffhaltiger organischer Stoffe, ebenso bei der trockenen Destillation solcher und ist daher in dem als Nebenprodukt erhaltenen Gaswasser der Leuchtgasfabriken enthalten. Stickstoff und Wasserstoff verbinden sich zu Ammoniak bei der dunklen elektrischen Entladung.

Erhitzt man Magnesium oder Calcium in einer Stickstoffatmosphäre, so bilden sich Stickstoffmagnesium bzw. -Calcium, die sich mit Wasser unter Ammoniakentwicklung zersetzen:



Darstellung. Man stellt Ammoniak dar durch Erhitzen von Ammoniumsalzen mit starken Basen, wie Calciumhydroxyd, Kalium- oder Natriumhydroxyd:



Ammoniumsalze gewinnt man aus dem Gaswasser, das (s. o.) neben gasförmigen und teerigen Produkten bei der trockenen Destillation der Steinkohlen erhalten wird. Diese enthalten gegen 1,5% Stickstoff, der bei der trockenen Destillation zum größten Teil in Ammoniak übergeht, zum Teil aber auch zur Bildung flüchtiger organischer Basen (Pyridinbasen, Anilin, Toluidin usw.) dient, die in das wässrige und teerige Destillat mitübertreten. Die Basen sind in dem wässrigen Destillat vorwiegend an Kohlensäure gebunden. Das aus dem Gaswasser durch Behandeln mit Alkalien oder Kalk unmittelbar gewonnene Ammoniak ist daher nicht rein, sondern mit fremden Stoffen, besonders Pyridinbasen, verunreinigt. Zur Befreiung von diesen und von Schwefelammon leitet man das rohe Ammoniakgas durch Kalkmilch, über feuchtes Eisenhydroxyd, Holzkohle, durch Paraffinöl u. s. w. Um chemisch reines Ammoniak für analytische Zwecke herzustellen, leitet man das Gas in verdünnte Schwefelsäure, reinigt das aus der Lösung durch Abdampfen gewonnene Ammoniumsulfat durch Umkristallisieren und macht aus dem reinen Salz mit Natronlauge Ammoniak frei:



Stickstoff und Wasserstoff lassen sich unmittelbar zu Ammoniak vereinigen, wenn man das Gasgemisch unter einem Drucke von 150–250 Atmosphären bei 500° über Osmium oder Eisen oder Uran-carbid, die als Katalysatoren wirken, leitet. Ammoniak kann auch aus Calciumcarbid (s. d.) mit Vorteil gewonnen werden.

Eigenschaften. Ammoniak ist ein farbloses, stechend riechendes Gas, das bei -40° oder unter einem Drucke von 6–7 Atmosphären bei mittlerer Temperatur zu einer farblosen, leicht beweglichen Flüssigkeit verdichtet werden kann, welche bei -70° kristallinisch wird. Spez. Gew. des Gases = 0,5895 (Luft = 1) oder 8,5 (H = 1). Ammoniak läßt sich durch eine Flamme an der Luft nicht entzünden, wohl aber verbrennt es in Sauerstoffgas mit gelblich grüner Flamme zu Wasser und Stickstoff.

Leitet man einen raschen Luftstrom durch verflüssigtes Ammoniak, so verdunstet das Gas mit solcher Schnelligkeit, daß die Temperatur der Flüssigkeit bis zum Gefrierpunkt des Quecksilbers sinken kann.

Auf der Verdunstungskälte, welche bei dem schnellen Verdunsten des Ammoniaks aus starken Ammoniaklösungen erzeugt wird, beruht das Prinzip der Carréschen Eismaschine.

Die Carrésche Eismaschine (s. Abb. 24) besteht aus zwei starken, eisernen Gefäßen, die durch eine Röhre miteinander verbunden sind. Der Zylinder *A* ist zur Hälfte mit starker wässriger Ammoniaklösung gefüllt und steht mittelst des Rohraufsatzes *b* mit dem konisch zulaufenden Gefäß *F* in Verbindung, in dessen Mitte sich der Hohlraum *E* befindet. Man erhitzt den Zylinder *A*, bis das Thermometer *a* 130° zeigt und kühlt gleichzeitig Gefäß *F* mit kaltem Wasser. Das Ammoniak wird hierbei ausgetrieben, das mitgerissene Wasser zum größten Teil in dem Rohr *b* verdichtet, während in dem Raum *B* der Vorlage *F* das Ammoniak sich zu einer Flüssigkeit verdichtet.

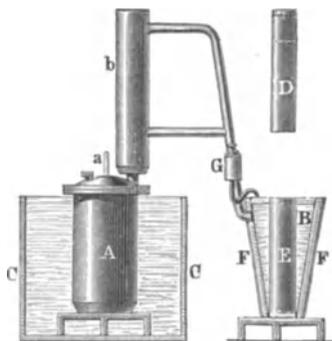
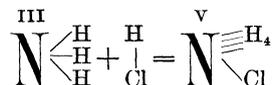


Abb. 24. Carrésche Eismaschine.

Entfernt man hierauf *A* vom Feuer und kühlt den Zylinder mit Wasser, so verdampft aus *B* das verflüssigte Ammoniak und wird von dem in *A* befindlichen Wasser wieder absorbiert. Schiebt man hierbei in den Hohlraum *E* das aus dünnem Blech bestehende und mit Wasser gefüllte Gefäß *D*, so gefriert das darin enthaltene Wasser zufolge der durch Vergasung des Ammoniaks entstehenden Verdunstungskälte.

Neuerdings werden zur Herstellung von künstlichem Eis an Stelle der Carréschen Eismaschine Apparate von Linde (mit flüssigem Ammoniak oder flüssiger Luft) oder von Pictet (mit flüssiger schwefeliger Säure und Kohlen säure) benutzt.

Mit Säuren verbindet sich Ammoniak zu gut kristallisierenden Salzen durch Addition, indem der Stickstoff in den fünfwertigen Zustand übergeht:



Die Gruppe NH_4 ist einwertig und spielt in den Salzen die Rolle eines Metalls. Sie führt den Namen „Ammonium“; ihre Salze heißen Ammoniumsalze. Auf Zusatz starker Basen zu den Ammoniumsalzen werden diese — besonders leicht beim Erwärmen — zerlegt, und Ammoniak entweicht gasförmig.

Die Verwandtschaft des Ammoniaks zu Säuren ist eine sehr große. In einer Ammoniakatmosphäre bildet sich um einen an einem Glasstabe hängenden Salzsäuretropfen ein weißer Nebel von Ammoniumchlorid (Salmiaknebel).

Zum Nachweis sehr kleiner Mengen von Ammoniak oder Ammoniumsalzen benutzt man das Nessler'sche Reagens (eine Auflösung von Quecksilberjodid in alkalischer Kaliumjodidlösung). Zur Herstellung desselben löst man 1 g Kaliumjodid in 3 g Wasser und fügt soviel rotes Quecksilberjodid hinzu, wie sich dieses noch löst (gegen 1,6 g), verdünnt mit 9 g Wasser und versetzt mit 20 g Kalilauge (15 %).

Nach dem Absetzen filtriert man durch Asbest. Man bewahrt die Lösung in Glasstöpselgefäßen vor Licht geschützt auf.

Neßler's Reagens ruft in Ammoniaklösungen einen braunen oder roten Niederschlag der Zusammensetzung $\text{Hg}_2\text{O} \cdot \text{NH}_2\text{J}$ hervor.

Eine Lösung von Ammoniak in Wasser führt den Namen Salmiakgeist, Liquor Ammonii caustici.

Prüfung des Liquor Ammonii caustici: Gehalt 9,94 bis 10% NH_3 (Mol.-Gew. 17,03). Klare, farblose, flüchtige Flüssigkeit von stechendem Geruch und stark alkalischer Reaktion. Spez. Gew. 0,959 bis 0,960.

Ammoniakflüssigkeit ist durch ihren Geruch hinlänglich gekennzeichnet. Bei Annäherung von Salzsäure bildet sie dichte, weiße Nebel (von Ammoniumchlorid).

Die Prüfung hat sich auf Verunreinigungen durch Ammoniumkarbonat, Metalle, auf Sulfat- und Chloridgehalt, sowie empyreumatische Stoffe zu erstrecken. S. Arzneibuch.

Zur Gehaltsbestimmung werden 5 ccm Ammoniakflüssigkeit mit Normal-Salzsäure titriert. Es müssen nach Zusatz von 30 ccm dieser zur Neutralisation des Säureüberschusses 1,8 bis 2 ccm Normal-Kalilauge erfordert werden, Dimethylaminoazobenzol als Indikator.

1 ccm Normal-Salzsäure entspricht 0,01703 g NH_3 ; $30 - 2 = 28$ ccm daher $0,01703 \cdot 28 = 0,47684$ g NH_3 ; $30 - 1,8 = 28,2$ ccm daher

$$0,01703 \cdot 28,2 = 0,480246 \text{ g } \text{NH}_3.$$

Unter Berücksichtigung des spezif. Gewichtes werden hierdurch angezeigt

$$\frac{0,47684 \cdot 100}{5 \cdot 0,960} = 9,94\% \text{ bez. } \frac{0,480246 \cdot 100}{5 \cdot 0,960} = 10\% \text{ NH}_3.$$

Anwendung. Salmiakgeist dient zur Herstellung von Linimenten, als Riechmittel, zu Einreibungen, bei Insektenstichen, innerlich bei Husten, z. B. zur Bereitung des Liquor Ammonii anisatus. Ausgedehnte Verwendung findet Ammoniak in der Technik, u. a. zur Herstellung von Salpeter, von künstlichem Eis.

Als Gegenmittel bei Vergiftungen mit Ammoniak dienen Auspumpen des Mageninhalts und schleimige, zitronensäurehaltige Getränke.

Man muß die Ammoniakflüssigkeit, da sie die Korke zerstört und sich dabei dunkel färbt, in Gefäßen mit Glasstopfen aufbewahren.

Ein im Handel erhältlicher Liquor Ammonii caustici triplex enthält bei einem spezifischen Gewicht von 0,910 dreißig Gewichtsprozent NH_3 . Eine Lösung von Ammoniak in Weingeist führt den Namen Liquor Ammonii caustici spirituosus oder Spiritus Dzondii.

Hydrazin, Diamid, $\text{NH}_2\text{—NH}_2$.

Darstellung: Durch Reduktion von Stickoxydkaliumsulfid mit Natriumamalgam:

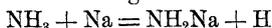


Das so gewonnene Hydrat besitzt ein starkes Reduktionsvermögen.



bildet einen auf das heftigste explodierenden Stoff, welcher die Eigenschaften

einer Säure besitzt. Das Natriumsalz erhält man, indem man auf das aus metallischem Natrium und Ammoniak gebildete Natriumamid



Stickoxydul einwirken läßt:



Hydroxylamin, NH_2OH .

Man gewinnt Hydroxylamin durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure (naszierendem Wasserstoff) auf Salpetersäureäthylester.

Aus dem salzsauren Hydroxylamin, das in Form eines weißen Kristallmehls im Handel erhältlich ist, setzt man das Hydroxylamin mit Hilfe von Natrium-methylat in Freiheit:

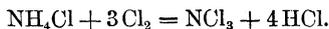


Hydroxylamin bildet farblose Nadeln.

Die Lösung des Hydroxylamins wirkt stark reduzierend. Aus Silbersalzen scheidet sie metallisches Silber ab, aus Quecksilberchloridlösung Kalomel, aus Kupferoxydsalzen Kupferoxydul. Das salzsaure Salz, Hydroxylaminum hydrochloricum, ist wegen seiner reduzierenden Eigenschaften in der dermatologischen Praxis an Stelle des Chrysarobins empfohlen worden.

Verbindungen des Stickstoffs mit den Halogenen.

Chlorstickstoff, NCl_3 . Bei der Einwirkung von Chlor auf überschüssiges Ammoniak entweicht zunächst Stickstoff, bei einem Überschuß von Chlor bildet sich durch die Einwirkung des Chlors auf vorher entstandenes Ammoniumchlorid Chlorstickstoff:



Chlorstickstoff ist eine gelbe, ölige, explodierende Flüssigkeit.

Jodstickstoff. Bei der Einwirkung von Ammoniak auf eine wässrige Lösung von Jod in Kaliumjodid scheidet sich ein schwarzer, pulverförmiger Stoff von der Zusammensetzung N_2H ab. Außer dieser sind noch mehrere andere Jodstickstoffverbindungen dargestellt worden. Sie sind alle mehr oder weniger explosiv.

Um die Explodierbarkeit zu zeigen, übergießt man in einem Schälchen gepulvertes Jod mit starker Ammoniakflüssigkeit und trägt nach mehrstündigem, ruhigem Stehenlassen die feuchte schwarze Masse auf Filtrierpapierstückchen, die man auf einem Brett mit einer Nadel befestigt und bei gewöhnlicher Temperatur trocknen läßt. Beim Berühren der trockenen Masse mit einer Federfahne findet unter starkem Knall Explosion statt.

Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff.

Stickstoff bildet mit Sauerstoff folgende Oxyde und Hydroxyde:

Oxyde:		Hydroxyde:
N_2O Stickoxydul		$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ Untersalpetrige Säure
NO Stickoxyd	}	HNO_2 Salpetrige Säure
(Stickstoffoxyd)		
N_2O_3 Sticktrioxyd		
(Salpetersäureanhydrid)		
N_2O_4 Sticktetraoxyd		
N_2O_5 Stickpentoxyd		HNO_3 Salpetersäure.
(Salpetersäureanhydrid)		

Stickoxydul, N_2O , wird dargestellt durch Erhitzen von Ammoniumnitrat, welches in Stickoxydul und Wasser hierbei zerfällt: $\text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$.

In der in ein Sandbad eingesetzten Retorte *R* (Abb. 25) wird Ammoniumnitrat erhitzt, in der Vorlage *V* sammelt sich das Wasser, während durch das Rohr *r* das Stickoxydul entweicht und in den Zylindern *C* in einer pneumatischen Wanne über warmem Wasser aufgefangen wird.

Stickoxydul ist ein farb- und geruchloses Gas von süßlichem Geschmack. Spez. Gewicht 1,53 (Luft = 1). Durch starke Abkühlung oder durch einen Druck von 30 Atmosphären bei 0° läßt es sich zu einer farblosen Flüssigkeit verdichten. Läßt man verflüssigtes Stickoxydul schnell verdampfen, so erstarrt es zu einer kristallinischen Masse. Stickoxydul ist in Wasser ziemlich löslich: 1 Volum Wasser nimmt bei 0° 1,305 Volumina auf. Man muß daher das Gas über warmem Wasser oder über Quecksilber auffangen.

Wird ein Gemisch von 4 Vol. N_2O und 1 Vol. Sauerstoff $1\frac{1}{2}$ —2 Minuten lang eingeatmet, so ruft es Heiterkeit und Berauschung hervor. Man nennt Stickoxydul deshalb auch Lustgas oder Lachgas. In größerer Menge eingeatmet erzeugt es einen bewußt- und gefühllosen Zustand und wird deshalb bei schmerzhaften Zahnoperationen gebraucht. In großer Menge eingeatmet wirkt es schädlich.

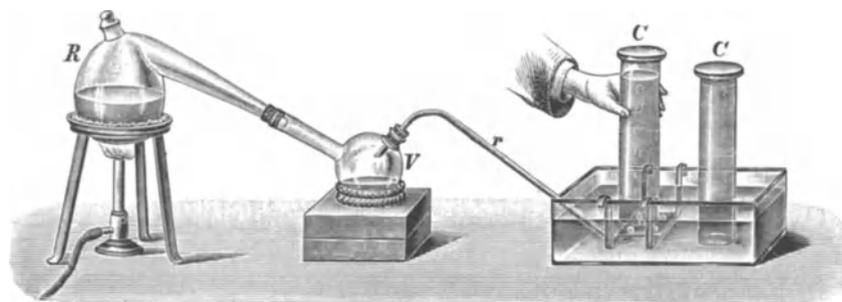


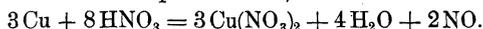
Abb. 25. Darstellung von Stickoxydul durch Erhitzen von Ammoniumnitrat.

Stickoxydul befördert das Verbrennen nahezu wie reiner Sauerstoff; so läßt sich in dem Gase ein glimmender Holzspan entflammen, Phosphor brennt darin mit lebhaft weißem Licht.

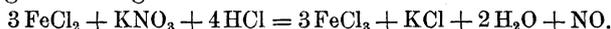
Untersalpetrige Säure, $H_2N_2O_2$. Man erhält die Salze der untersalpetrigen Säure durch Reduktion salpetriger Salze mittelst Natriumamalgams oder durch Elektrolyse.

Das aus dem Kaliumsalz mit Silbernitrat als hellgelbes Pulver erhaltene Silbersalz zersetzt sich beim Erhitzen über 100° unter heftiger Explosion. Trägt man das Silbersalz in Äther ein, welcher mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt ist, und dunstet das Filtrat im Vakuum ab, so kommt die freie untersalpetrige Säure in Kristallblättchen heraus. Sie ist explosiv.

Stickoxyd, NO, entsteht beim Lösen von Metallen wie Kupfer, Wismut, Blei, Silber in Salpetersäure;

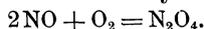


Rein wird es erhalten durch Erwärmen von Salpeter mit einer salzsäurehaltigen Lösung von Eisenchlorür:



Stickoxyd ist ein farbloses Gas vom spez. Gew. 1,3426. Von Wasser

wird es wenig gelöst, leicht von Eisenoxydulsalzlösungen, und zwar mit dunkelbrauner Farbe. Beim Erhitzen dieser Lösungen entweicht es wieder farblos. An der Luft oxydiert sich Stickoxyd schnell zu braunem Sticktetroxyd, bzw. Stickdioxyd:



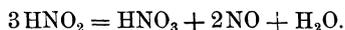
Sticktrioxyd, N_2O_3 , entsteht beim Durchleiten eines Gemenges von 4 Vol. Stickoxyd und 1 Vol. Sauerstoff durch ein auf -18° abgekühltes Rohr und wird praktisch dargestellt durch Erwärmen von arseniger Säure mit konz. Salpetersäure;



Unter -21° ist Sticktrioxyd eine tiefblaue Flüssigkeit, die bei gegen $+3^\circ$ zu sieden anfängt und sich dabei zum Teil in Sticktetroxyd und Stickoxyd zersetzt: $2\text{N}_2\text{O}_3 = \text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{NO}$.

Beim Abkühlen vereinigen sich beide wieder zu Sticktrioxyd.

Läßt man Sticktrioxyd auf wenig kaltes Wasser einwirken, so entsteht wahrscheinlich salpetrige Säure: $\text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_2$, bei Zusatz von mehr Wasser und bei höherer Temperatur aber zersetzt sich die salpetrige Säure unter Bildung von Salpetersäure und Stickoxyd:



Die Salze der salpetrigen Säure lassen sich durch Glühen von salpetersauren Salzen gewinnen:

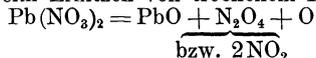


Die Abgabe von Sauerstoff wird erleichtert, wenn man der Schmelze reduzierend wirkende Metalle (wie Blei) oder ameisensaures Salz hinzumischt.

Die wässrige Lösung der salpetrigen Säure scheidet aus Jodiden freies Jod ab. So wird ein mit Zinkjodidstärkelösung getränktes Papier beim Eintauchen in die mit einer Mineralsäure versetzte Lösung eines salpetrigsauren Salzes (Nitrites) gebläut.

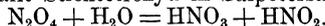
Sticktetroxyd, N_2O_4 und **Stickdioxyd** NO_2 . Sticktetroxyd ist bei höherer Temperatur nicht beständig. Eine Molekel desselben zerfällt in zwei Molekeln NO_2 .

Man erhält N_2O_4 beim Erhitzen von trockenem Bleinitrat:



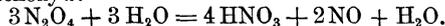
und Verdichten der aus Stickdioxyd bestehenden rotbraunen Dämpfe in einem U-förmigen Rohr durch eine Kältemischung. Farblose Flüssigkeit, die bei Abkühlung auf -20° zu einer farblosen Kristallmasse erstarrt. Bei Zunahme der Temperatur färbt sich die Flüssigkeit gelb bis rotbraun; sie siedet bei 22° . Mit weiter steigender Temperatur wird der Dampf dunkler, während zugleich sein Volumgewicht abnimmt. Dies erklärt sich durch die fortschreitende Dissoziation der Molekeln N_2O_4 in 2NO_2 .

Mit Eiswasser zerfällt Sticktetroxyd in Salpetersäure und salpetrige Säure

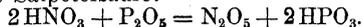


Sticktetroxyd ist daher als das gemischte Anhydrid der Salpetersäure und der salpetrigen Säure aufzufassen.

Bringt man Sticktetroxyd mit heißem Wasser zusammen, so entstehen Salpetersäure und Stickoxyd:



Stickpentoxyd, N_2O_5 , entsteht bei vorsichtigem Erwärmen von Phosphorsäureanhydrid mit Salpetersäure:



Farblose, rhombische Säulen, die zuweilen von selbst unter Explosion in Sticktetroxyd und Sauerstoff zerfallen.

Salpetersäure, Acidum nitricum, HNO₃. Findet sich in der Natur in Form von Salzen, den Nitraten: welche den Namen Salpeter (abgeleitet von Sal petrae wegen des Vorkommens in porösen alkalireichen Gebirgs- und Erdschichten) führen. Man unterscheidet zwischen Natron- oder Chilesalpeter (salpetersaures Natrium, Natriumnitrat, in großen Lagern in Chile vorkommend), Kalisalpeter (salpetersaures Kalium, Kaliumnitrat) und Kalksalpeter (Mauersalpeter, salpetersaures Calcium, Calciumnitrat). Dieser kristallisiert in der Nähe von Aborten an den Wänden aus.

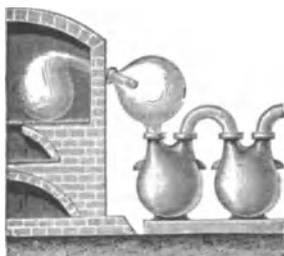
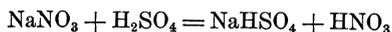


Abb. 26. Vorlagen für die Destillation roher Salpetersäure.

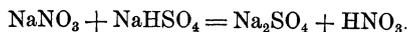
Zur Darstellung von Salpetersäure dienen entweder Kalium- oder Natriumnitrat, meist das letztere, welches mit Schwefelsäure der Destillation unterworfen wird. Je nach der Reinheit der angewendeten Rohstoffe erhält man die verschiedenen Handelssäuren (rohe Salpetersäure, reine Salpetersäure); je nach dem Mengenverhältnis der aufeinander einwirkenden Verbindungen (Schwefelsäure und Salpeter) werden entweder gewöhnliche oder rauchende Salpetersäure gebildet.

Läßt man auf 1 Molekel Natriumnitrat 1 Molekel Schwefelsäure einwirken:

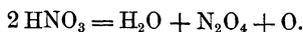


so hinterbleibt Natriumbisulfat, während Salpetersäure entweicht. Dieser Vorgang vollzieht sich schon bei gegen 150°.

Verwendet man hingegen auf 2 Molekeln Salpeter nur 1 Molekel Schwefelsäure, so erfolgt zunächst, wie in dem ersten Falle die Bildung von Natriumbisulfat, hierauf wirkt aber das entstandene Natriumbisulfat auf die zweite noch nicht angegriffene Molekel Natriumnitrat ein:



Die Zerlegung des Natriumnitrats durch das Natriumbisulfat findet erst zwischen 200° und 300° statt, bei welcher Temperatur die sich entwickelnde Salpetersäure bereits eine Zersetzung erleidet:



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

Darstellung von roher Salpetersäure. Man läßt rohe Schwefelsäure (Pfannensäure) auf Chilesalpeter einwirken. Die Destillation wird entweder aus gläsernen oder häufiger aus gußeisernen Retorten bewirkt. In ersterem Falle befinden sich eine größere Anzahl solcher Retorten in eiserne Kapellen eingesetzt, welche zu einem sog. „Galeerenofen“ vereinigt sind und gleichzeitig geheizt werden können. Mit den Retorten verbindet man in der Regel aus Ton gefertigte Vorlagen (Abb. 26).

Um bei möglichst niedriger Temperatur destillieren zu können, verbindet man die gut schließenden Vorlagen mit einer Saugvorrichtung und zieht die Salpetersäure bei vermindertem Druck ab.

Neuerdings wird Salpetersäure durch katalytische Oxydation des Ammoniaks gewonnen.

Prüfung des Acidum nitricum. Gehalt 24,8 bis 25,2% Salpetersäure HNO_3 . (Mol.-Gew. 63,02.) Klare, farblose, in der Wärme flüchtige Flüssigkeit. Spez. Gew. 1,149 bis 1,152.

Erwärmt man die Säure mit Kupferdraht, so löst sich dieser unter Entwicklung gelbroter Dämpfe zu einer blauen Flüssigkeit.

Löst man einen kleinen Kristall Ferrosulfat in einigen Kubikzentimetern einer sehr verdünnten Salpetersäurelösung und unterschichtet die Lösung mit konz. Schwefelsäure, so entsteht an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten ein brauner Ring.

Fügt man zu einer Lösung von wenig Brucin in einigen Tropfen konz. Schwefelsäure einen Tropfen einer sehr verdünnten Salpetersäurelösung, so entsteht eine rote Färbung, die allmählich in Gelb übergeht. Noch in einer Verdünnung von 1:100000 läßt sich Salpetersäure mit Brucin nachweisen.

Eine Lösung von wenig Diphenylamin (s. organische Chemie) in konz. Schwefelsäure wird durch einen Tropfen einer sehr verdünnten Salpetersäurelösung kornblumenblau gefärbt.

Die Reinheitsprüfung der Salpetersäure erstreckt sich auf den Nachweis von Salzsäure oder Chloriden, Schwefelsäure, Metallen, Jod oder Jodsäure, (s. Arzneibuch).

Zur Gehaltsbestimmung pipettiert man 5 ccm Salpetersäure ab, verdünnt mit 25 ccm Wasser und titriert mit Normal-Kalilauge. Es müssen 22,6 bis 23,0 ccm dieser gebraucht werden (Dimethylaminoazobenzol als Indikator, welcher jedoch erst in der Nähe des Neutralisationspunktes zuzusetzen ist).

1 ccm n-KOH entspricht 0,06302 g HNO_3 , 22,6 ccm also $22,6 \cdot 0,06302 = 14,24252$ g und 23,0 ccm also $23 \cdot 0,06302 = 14,4946$ g HNO_3 .

In 100 ccm Salpetersäure sind demnach enthalten 14,24252 · 20 = 28,48504 g bzw. $14,4946 \cdot 20 = 28,9892$ g, das sind unter Berücksichtigung des spez. Gew. der Säure $\frac{28,48504}{1,149} = \text{rund } 24,8\%$ bzw. $\frac{28,9892}{1,149} = \text{rund } 25,2\%$ HNO_3 .

Medizinische Anwendung der Salpetersäure: Äußerlich als Ätzmittel gegen Warzen, Krebs, gegen Fußschweiß; innerlich früher gegen Lebererkrankungen. Dosis: 0,1 bis 0,2 g in Form von Pillen, Tropfen, Mixturen.

Die rohe Salpetersäure, Acidum nitricum crudum, bildet eine klare, meist gelblich gefärbte, an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,38 bis 1,40 (61 bis 65% HNO_3). Sie ist verunreinigt durch kleine Mengen Untersalpetersäure, Chlor, Schwefelsäure, zuweilen auch Jod und Jodsäure, welche letzteren dem unreinen Chilesalpeter entstammen.

Die rohe Salpetersäure führt außer den Namen Aqua fortis, Spiritus nitri acidus auch die Bezeichnung Scheidewasser wegen ihres Verhaltens den Metallen gegenüber, von denen einige gelöst werden (z. B. Silber), andere nicht (z. B. Gold).

Die rauchende Salpetersäure, Acidum nitricum fumans, Acidum nitroso-nitricum, Spiritus nitri fumans, bildet eine klare, rotbraune Flüssigkeit, welche erstickend wirkende, gelbrote Dämpfe ausstößt. Spez. Gew. 1,486 (Gehalt ca. 86% Salpetersäure). Die rauchende Salpetersäure ist ein starkes Oxydationsmittel;

sie wirkt auf viele organische Stoffe zuweilen unter Feuererscheinung ein. Bei ihrer Anwendung als Ätzmittel (z. B. auf Warzen) ist Vorsicht geboten. Sie färbt tierische Haut augenblicklich gelb.

Salpetersäure ist vorsichtig aufzubewahren!

Königswasser, Aqua regis, so genannt, weil diese Flüssigkeit den König der Metalle, das Gold (auch Platin), zu lösen vermag, ist ein Gemisch aus Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure. Zwei Molekeln Salpetersäure und 6 Molekeln Chlorwasserstoffsäure reagieren aufeinander, indem neben Stickoxyd freies Chlor entsteht, welches dann seine lösende Wirkung auf die Metalle ausübt.

Phosphor.

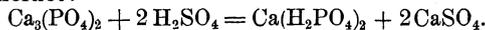
Phosphorus. P = 31,04. Molekulargewicht $P_4 = 124,16$. Spez. Gew. (Wasser = 1) 1,83 (für die rote Modifikation 2,11). Drei- und fünfwertig.

Der Phosphor wurde 1669 von Brand in Hamburg bei der trockenen Destillation von Harn zuerst beobachtet, bald darauf auch von Kunkel und Boyle dargestellt, aber ein Jahrhundert später erst von Gahn in den Knochen aufgefunden.

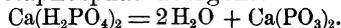
Der Name Phosphor leitet sich ab von dem griechischen $\varphi\acute{o}\varsigma$ (phos) Licht und $\varphi\acute{o}\rho\omicron\varsigma$ (phoros) Träger, bedeutet also Lichtträger. Diese Bezeichnung rührt daher, daß der Phosphor im Dunkeln leuchtet.

Vorkommen. Phosphor kommt in der Natur weit verbreitet vor in Form phosphorsaurer Salze, der Phosphate, namentlich als Calciumsalz, aus welchem die Mineralien Phosphorit, Apatit, Osteolith im wesentlichen bestehen. Durch Verwitterung dieser und anderer, Calciumphosphat enthaltender Mineralien gelangen die Phosphate in die Ackerkrume, aus welcher sie von den Pflanzen aufgenommen werden und zur Bildung zusammengesetzter anorganischer und organischer Verbindungen dienen. Das Knochengestüt der Tiere besteht zum großen Teil aus Calciumphosphat. Ein Aluminiumphosphat ist der Wawellit, ein Ferrophosphat der Vivianit. In dem Eigelb, der Hirn- und Nervensubstanz kommt Phosphor in Form organischer Verbindungen (der Lecithine) vor. Diese sind fettartige Substanzen, welche beim Kochen mit Säuren oder Basen in hochmolekulare Fettsäuren, Glycerinphosphorsäure und Cholin (s. organischen Teil) zerfallen.

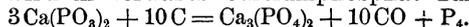
Gewinnung. Knochen werden von Fett und Leim befreit, weiß gebrannt, gepulvert und mit verdünnter Schwefelsäure behandelt. Man erhält hierbei eine Lösung von primärem Calciumphosphat, (s. weiter unten!), während sich Calciumsulfat (Gips) zum größten Teil unlöslich abscheidet:



Die vom Gips getrennte klare Flüssigkeit wird unter Zusatz von gepulverter Holzkohle zur Trockene verdampft und bis zur schwachen Rotglut erhitzt, wodurch das primäre Calciumphosphat unter Wasserverlust in Calciummetaphosphat übergeht:

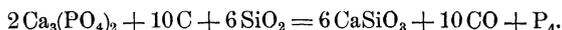


Beim weiteren Erhitzen bis zur Weißglut reduziert die Kohle das Metaphosphat zu Phosphor, indem Kohlenoxyd entweicht. Ein Teil des Metaphosphats wird in tertiäres Calciumphosphat zurückverwandelt:



Zur Reinigung wird der unter Wasser aufgefangene Phosphor aus gußeisernen Retorten destilliert und nach dem Schmelzen unter Wasser und Pressen durch Leder in Stangen gegossen.

Neuerdings gewinnt man Phosphor mit Hilfe der im elektrischen Ofen erzielbaren hohen Temperatur, indem man tertiäres Calciumphosphat unter Zusatz von Kieselsäure (Sand) durch Kohle reduziert:



Eigenschaften. Phosphor ist ein durchscheinender, schwach gelblicher, wachsähnlicher, sehr giftiger Stoff. Spez. Gew. 1,83, Schmelzpunkt 44° , Siedepunkt 288° . Die Dichte seines farblosen Dampfes beträgt 62,08, woraus sich das Molekulargewicht 124,16 berechnet. Da das Atomgewicht des Phosphors = 31,04 ist, so muß die Phosphormolekel im Dampfzustand vieratomig sein.

Bei der Einwirkung des Sonnenlichtes nimmt Phosphor eine gelbe Farbe an und überzieht sich allmählich mit einer undurchsichtigen rötlichweißen Schicht. In Wasser ist er unlöslich, in Äther und Alkohol wenig löslich, ziemlich löslich in fetten und ätherischen Ölen (*Oleum phosphoratum*) und besonders leicht in Schwefelkohlenstoff. Läßt man seine Lösung in Schwefelkohlenstoff bei Luftabschluß verdunsten, so kristallisiert der Phosphor in Rhombendodekaëdern heraus. An der Luft leuchtet Phosphor im Dunkeln, nicht aber bei Abwesenheit von Sauerstoff, woraus hervorgeht, daß das Leuchten die Folge einer Oxydation des Phosphors ist. An feuchter Luft wird Phosphor zu phosphoriger Säure und Phosphorsäure oxydiert. Beim Erwärmen an der Luft entzündet sich Phosphor schon bei 60° und verbrennt mit intensiv weißem Licht zu Phosphorpentoxyd. Übergießt man einen Streifen Filtrierpapier mit einer Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff, so entzündet sich der nach dem Verdampfen des Schwefelkohlenstoffs an der Luft in feiner Verteilung auf dem Papier verbleibende Phosphor und verbrennt, indem das Papier hierbei verkohlt. Läßt man Sauerstoff zu unter warmem Wasser befindlichen geschmolzenen Phosphor treten, so entzündet sich der Phosphor und verbrennt unter Wasser.

Zufolge seiner leichten Oxydierbarkeit und seiner Veränderlichkeit durch das Sonnenlicht muß Phosphor unter Wasser und im Dunkeln aufbewahrt werden. Um das Gefrieren des Wassers im Winter und das hierdurch mögliche Zerspringen des Aufbewahrungsgefäßes für Phosphor zu verhindern, ist empfohlen worden, den Phosphor unter verdünntem Weingeist aufzubewahren.

Mit den Halogenen verbindet sich Phosphor schon bei mittlerer Temperatur unter Flammerscheinung, mit den meisten Metallen erst beim Erwärmen. Die entstehenden Metallphosphorverbindungen führen den Namen Phosphide. Beim Erwärmen mit Salpetersäure wird Phosphor zu phosphoriger Säure und weiterhin zu Phosphorsäure oxydiert; beim Kochen mit Ätzalkalilösungen entwickelt sich Phosphorwasserstoff. Über schwach erwärmten Phosphor geleiteter

Wasserstoff brennt zufolge seines Gehaltes an Phosphorwasserstoff mit hellgrüner Flamme.

Nachweis. Phosphor verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen, und da er im Dunkeln leuchtet, läßt sich hierauf eine Nachweismethode für Phosphor bei Vergiftungen mit Phosphor gründen. Mitscherlich hat hierfür einen besonderen Apparat konstruiert, der in modernisierter Form nachstehend abgebildet ist (Abb. 27).

Das Untersuchungsmaterial, in welchem man Phosphor vermutet, wird in dem Kolben *K* auf dem Wasserbade erwärmt. In dem auf einem Gasofen befindlichen Gefäß *D* wird Wasser zum Sieden gebracht, dessen Dampf das Unter-

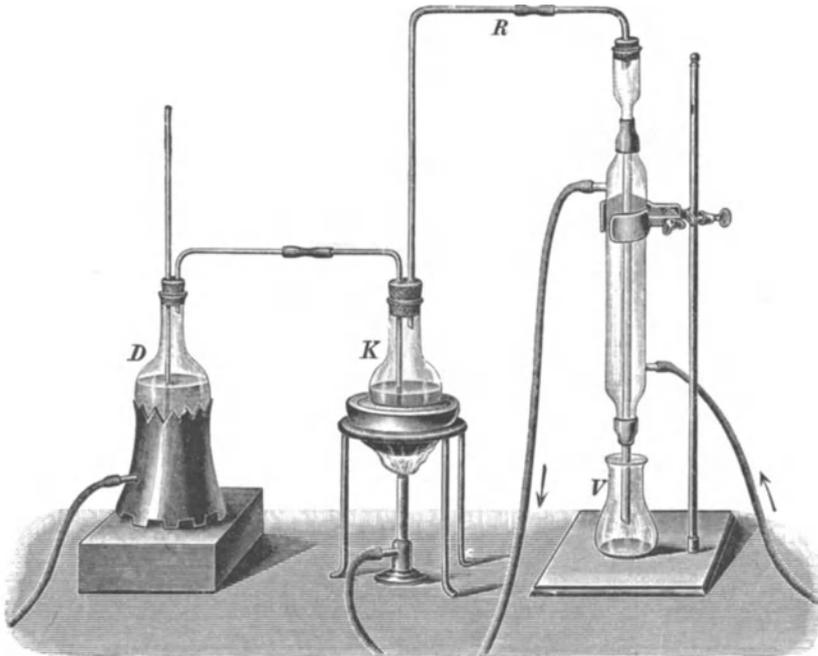


Abb. 27. Phosphornachweis mit Hilfe des Mitscherlichschen Apparates.

suchungsmaterial im Kolben *K* durchstreicht und mit Phosphordämpfen beladen in das aufsteigende und in einen aufrecht stehenden Liebig'schen Kühler mündende Rohr *R* gelangt. Nimmt man diesen Versuch in einem verdunkelten Zimmer vor, so bemerkt man, sobald die Phosphordämpfe in das Rohr *R* eintreten, ein Leuchten. In dem Vorlagegefäß *V* sammelt sich schließlich der mit den Wasserdämpfen übertriebene und erstarrte Phosphor. Schon die an einem Phosphorzündhölzchen befindliche kleine Menge Phosphor genügt zum Nachweis desselben in dem Mitscherlichschen Apparat.

Anwendung des gelblichen Phosphors: Innerlich bei Rhaehitis und Osteomalazie (Knochenweichung), bei Skrofulose; Dosis 0,00025 g bis 0,001 g, mehrmals täglich.

Sehr vorsichtig unter Wasser und vor Licht geschützt aufzubewahren! Größte Einzelgabe 0,001 g; größte Tagesgabe 0,003 g.

Phosphor wird vielfach als Rattengift gebraucht und zu dem Zwecke in Form eines Phosphorsirups vorrätig gehalten. Man schmilzt ein Stück Phosphor unter

Sirupus simplex im Wasserbade und schüttelt bis zum Erkalten in einer weithalsigen Flasche. Der Phosphor erstarrt dann in Form kleiner Kügelchen, die beim Aufschütteln in dem Sirup suspendiert bleiben und mit Mehl sich zu einer Phosphorlatwerge verarbeiten lassen.

Roter Phosphor. Erhitzt man den gewöhnlichen Phosphor bei Luftabschluß, bzw. in einem indifferenten Gas wie Kohlendioxyd, auf 250° , so färbt er sich allmählich rot und verwandelt sich in die ungiftige Form, den roten Phosphor. Man kann diese Umwandlung in einem Versuch im kleinen (Abb. 28) zeigen.

Man bringt eine dünne Stange gelben Phosphors in ein einseitig geschlossenes Glasrohr, leitet, um die Luft auszutreiben, Kohlensäure in dasselbe und schmilzt es während des Eintretens der Kohlensäure auch an dem anderen Ende zu. Dieses zieht man zu einer Spitze aus, die man umbiegt, um das Rohr mittelst eines Drahtes an einem Glasstab (Abb. 28) aufzuhängen und in dem langen Hals eines Glaskolbens, in welchem Anthracen zum Sieden gebracht wird, den ca. 250° heißen Anthracendämpfen aussetzen zu können. Der Phosphor schmilzt in dem Glasrohr und nimmt alsbald eine rote Farbe an.

Roter Phosphor führt auch den Namen **amorpher Phosphor**, doch zu Unrecht, denn er besitzt eine deutlich mikrokristallinische, hexagonale Struktur, was man besonders deutlich im polarisierten Licht beobachten kann. Roter Phosphor ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff und anderen Lösungsmitteln. Er leuchtet nicht im Dunkeln und verändert sich nicht an der Luft. Spez. Gew. 2,2. Wird er über 260° erhitzt, so entzündet er sich oder verdampft bei Luftabschluß, ohne vorher zu schmelzen, wobei er sich wieder in gelben Phosphor verwandelt.

Schwarzer oder metallischer Phosphor entsteht, wenn Phosphor in einer evakuierten, zugeschmolzenen Glasröhre mit Blei erhitzt wird. Durch das geschmolzene Blei wird der Phosphor gelöst und beim Erkalten in schwarzen, glänzenden Kristallen wieder ausgeschieden. Spez. Gew. 2,34.

Anwendung des roten Phosphors in der Zündholzfabrikation: Als Zündmasse der auf jeder Reibfläche entzündbaren Zündhölzer benutzte man ein Gemisch aus 10% gelblichem Phosphor und Oxydationsmitteln (Kalisalpeter, chlorsaurem Kali, Bleisuperoxyd, Bleinitrat). Um die Selbstentzündung zu verhindern, überzog man die Köpfchen der Zündhölzer mit einem Lack. Die Zündmasse trug man auf das mit Schwefel am oberen Ende oder mit Paraffin getränkte Hölzchen auf. Diese Phosphorzündhölzchen sind seit dem Jahre 1832 in Gebrauch gewesen. Da aber das Umgehen mit dem giftigen Phosphor in den Fabriken die darin beschäftigten Arbeiter durch das fortwährende Einatmen der Phosphordämpfe alsbald einer Phosphormekrose verfallen ließ, haben die Staatsregierungen der verschiedenen Länder die Herstellung von Zündhölzern aus weißem Phosphor in der Neuzeit verboten. In Deutschland dürfen von 1907 ab keine solchen Zündhölzer mehr für Verkaufszwecke hergestellt werden.

Seit der Entdeckung Böttchers im Jahre 1848, welcher fand, daß ein Gemisch aus Kaliumchlorat und Schwefelantimon an einer Reibfläche, roten Phosphor enthaltend, sehr leicht zum Entzünden gebracht werden kann, haben die

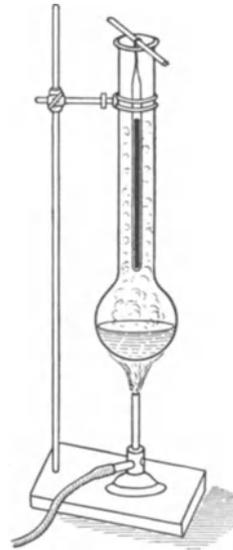


Abb. 28. Überführung von gelbem in roten Phosphor. $\frac{1}{2}$ der nat. Größe.

sogenannten Sicherheitszündhölzer, die anfangs besonders aus Jönköping in Schweden zu uns gelangten und deshalb Schwedische Zündhölzer genannt werden, eine große Verbreitung gefunden. Zur Herstellung der Hölzchen und der Schachteln benutzt man in Schweden das Holz der Espe (*Populus tremula*).

Nach einer deutschen Reichsvorschrift stellt man die Zündmasse aus dem ungiftigen roten Phosphor her, der mit Calciumplumbat Ca_2PbO_4 (einer Verbindung aus Bleisuperoxyd und Kalk) vermischt wird. Auch ist zur Herstellung von ungiftigen Phosphorzündhölzchen hellroter Phosphor empfohlen worden, den man durch Erhitzen einer Lösung von weißem Phosphor in Bromphosphor erhält. Hellroter Phosphor ist, mit Oxydationsmitteln gemischt, leicht entzündlich.

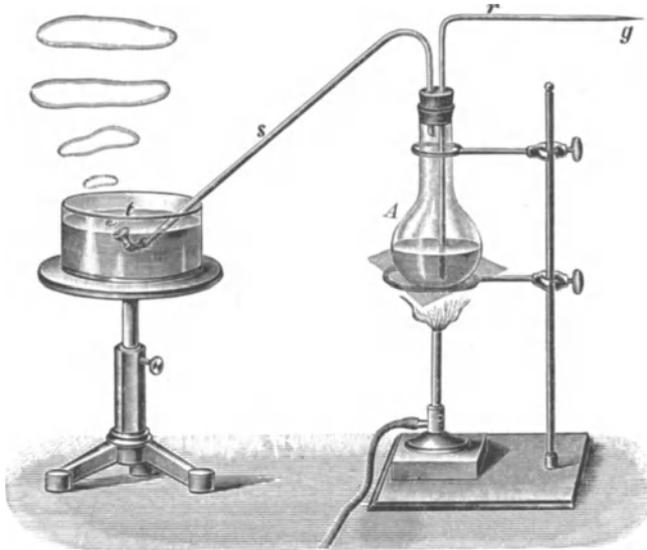
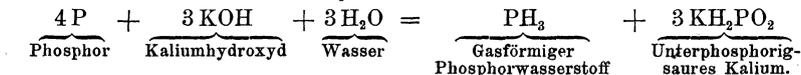


Abb. 29. Entwicklung von Phosphorwasserstoff.

Verbindungen des Phosphors mit Wasserstoff.

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

Kocht man Phosphor mit einer konzentrierten wässrigen Lösung von Kalium- oder Natriumhydroxyd in einer Kochflasche, so entwickelt sich ein Gas, welches im wesentlichen aus PH_3 besteht:

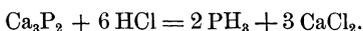
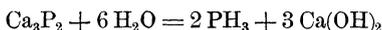


Jede Gasblase, die aus Wasser an die Luft tritt, entzündet sich infolge eines kleinen Gehaltes an der selbstentzündlichen Verbindung P_2H_4 und verbrennt zu Phosphorsäure (weiße Nebelringe bildend). Wird das Gasgemenge durch eine stark abgekühlte U förmige Röhre geleitet, so verdichtet sich in dieser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

Darstellung von Phosphorwasserstoff. In einem Rundkolben (Abb. 29) wird eine kleine Stange gelblichen Phosphors mit ca. 40%iger Kalilauge gekocht. Um zu verhindern, daß die austretenden Gasblasen schon in dem Kolben sich

entzünden, hat man diesen zuvor mit einer indifferenten Gasart, z. B. Leuchtgas gefüllt. Das geschieht, indem man durch das Rohr *r* Leuchtgas einleitet, das die Luft aus dem Kolben durch das Rohr *s* verdrängt und durch selbsttätiges Heben des kleinen, in Wasser eintauchenden, an einem Gummischlauch hängenden und daher leicht beweglichen Trichters *t* entweichen läßt. Man schmilzt, nachdem der Apparat mit Leuchtgas gefüllt ist, das Rohr bei *g* zu und beginnt erst jetzt den Kolbeninhalt zu erhitzen. Sobald Phosphorwasserstoff entweicht, der den kleinen Trichter etwas emporhebt und wenig aus dem Wasser hervorragen läßt, entzünden sich alsbald die Gasblasen mit einem leichten Knall, und bei ruhiger Luft erheben sich Phosphorsäurenebel in schönen Ringen.

Der gasförmige Phosphorwasserstoff entsteht neben dem flüssigen und festen auch durch Zerlegung von Phosphorcalcium mit Wasser oder Salzsäure:

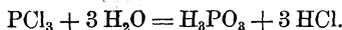


Der Phosphorwasserstoff PH_3 ist ein farbloses, sehr giftiges Gas, das angezündet mit hell leuchtender Flamme zu Phosphorpentoxyd, bzw. Phosphorsäure verbrennt. Er vereinigt sich mit Halogenwasserstoff in ähnlicher Weise wie Ammoniak, jedoch meist erst unter Druck: $\text{PH}_3 + \text{HJ} = \text{PH}_4\text{J}$.

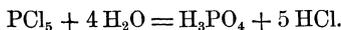
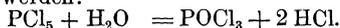
Die mit Jodwasserstoff entstehende Verbindung PH_4J führt (entsprechend der Bezeichnungsweise der Ammoniakverbindungen mit Säuren) den Namen Phosphoniumjodid. Noch unbeständiger als dieses sind das Phosphoniumbromid und Phosphoniumchlorid.

Verbindungen des Phosphors mit den Halogenen.

Phosphortrichlorid, PCl_3 , bildet sich beim Überleiten von trockenem Chlor über schwach erhitzten Phosphor. Letzterer entzündet sich hierbei und verbindet sich mit dem Chlor zu PCl_3 . Phosphortrichlorid ist eine klare, farblose, stark rauchende Flüssigkeit, die sich mit Wasser zu phosphoriger Säure und Salzsäure umsetzt:



Phosphorpentachlorid, PCl_5 , entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Phosphortrichlorid. Es bildet gelblichweiße, an der Luft rauchende Kristalle, die durch Einwirkung von Wasser zu Phosphoroxychlorid POCl_3 , bzw. Phosphorsäure H_3PO_4 zersetzt werden:



Phosphoroxychlorid ist eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit.

Verbindungen des Phosphors mit Sauerstoff.

Phosphor bildet mit Sauerstoff folgende Oxyde und Hydroxyde.

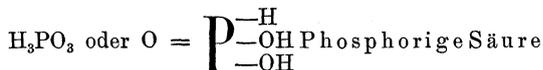
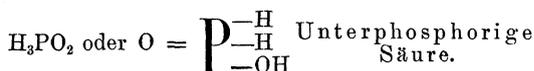
Oxyde:

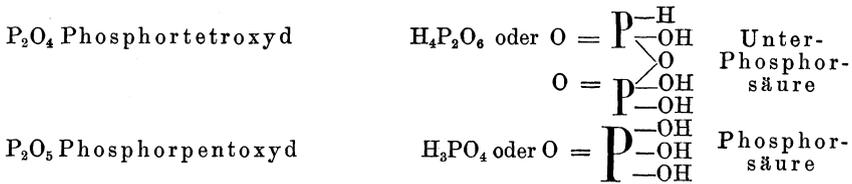
P_4O Phosphorsuboxyd

P_2O Phosphoroxyd

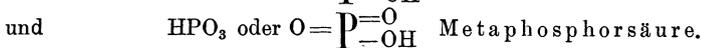
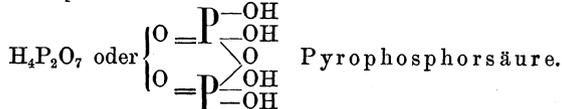
P_4O_6 { entstanden aus
2 Mol. Phosphortrioxyd

Hydroxyde:





Von der Phosphorsäure leiten sich ab:

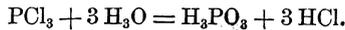


Unterphosphorige Säure, H_3PO_2 wird erhalten in Salzform beim Kochen einer konz. Lösung stark basischer Hydroxyde mit Phosphor (s. Phosphorwasserstoff). Versetzt man das Baryumsalz mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure und dampft das Filtrat im luftverdünnten Raum ein, so erhält man die unterphosphorige Säure als farblose, dicke Flüssigkeit. Beim Erhitzen zerfällt sie in Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure:



Die Säure ist ein starkes Reduktionsmittel; sie scheidet aus Gold-, Silber- und Quecksilbersalzlösungen die Metalle ab und reduziert Schwefelsäure zu Schwefeldioxyd. Die Säure enthält 1 Hydroxylwasserstoffatom, ist daher einbasisch und bildet nur eine Reihe von Salzen. Sie führen den Namen Hypophosphite (s. später Calciumhypophosphit).

Phosphorige Säure, H_3PO_3 bildet sich bei der langsamen Oxydation von Phosphor an feuchter Luft und wird erhalten durch Zersetzen von Phosphortrichlorid mit Wasser:



Die phosphorige Säure enthält zwei Hydroxylwasserstoffatome und ist daher zweibasisch. Sie wirkt Metallsalzen gegenüber als Reduktionsmittel, steht aber in ihrer Reduktionswirkung der unterphosphorigen Säure nach. Beim Erhitzen über 180° zerfällt sie in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff.



Die Salze der phosphorigen Säure heißen Phosphite.

Unterphosphorsäure, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ entsteht durch Oxydation von Phosphor beim Aufbewahren desselben an feuchter Luft.

Phosphorpentoxyd, P_2O_5 , Phosphorsäureanhydrid, entsteht beim Verbrennen von Phosphor in einem trockenen Luft- oder Sauerstoffstrom. Zündet man ein Stückchen trockenen Phosphors in einer Porzellanschale an und stülpt eine größere Glasglocke über das Schälchen, so beobachtet man, daß sich der beim Verbrennen des Phosphors bildende weiße Dampf alsbald in Form weißer, schneeähnlicher Flocken an der inneren Wandung der Glocke ansetzt. Im Schälchen ist hierbei ein Teil des Phosphors, da es an Luftsauerstoff unter der Glocke mangelte, in die rote Modifikation übergeführt. Phosphorpentoxyd zerfällt schnell an der Luft und geht dabei in eine stark saure, sirupöse Flüssigkeit über, welche im wesentlichen aus Metaphosphorsäure besteht.

Phosphorsäure, H_3PO_4 , Orthophosphorsäure, Acidum phosphoricum. Man kann Phosphorsäure durch Zersetzung von Calciumphosphat (z. B. Knochenasche) mit Schwefelsäure erhalten. Es bildet sich hierbei schwerlösliches Calciumsulfat als Nebenprodukt, von welchem jedoch die Phosphorsäure nicht vollkommen befreit werden kann, es sei denn, daß man diese mit Alkohol extrahiere. Die aus Knochenasche erhaltliche Phosphorsäure war früher unter

dem Namen Acidum phosphoricum ex ossibus bekannt und gebräuchlich.

Die arzneilich verwendete Phosphorsäure wird aus dem gewöhnlichen Phosphor dargestellt, indem man diesen mit Salpetersäure oxydiert.

Darstellung. Man gibt 20 g gelben Phosphor in den Rundkolben *K* (Abb. 30), welcher vorher mit 300 g Salpetersäure vom spez. Gew. 1,153 (= 25% HNO_3) beschickt ist, verbindet den Kolben mit dem aufrecht stehenden Liebig'schen Kühler *L* (Rückflüßkühler) und erwärmt den Kolben in dem Sandbad *S*. Die beim Erwärmen sich verflüchtigende Säure wird durch den in der Richtung der Pfeile sich bewegenden Wasserstrom in der inneren Röhre abgekühlt und verdichtet und fließt in den Kolben zurück.

Man hält bei der Oxydation die Flüssigkeit in leichtem Sieden. Ist der im geschmolzenen Zustande am Boden der Flüssigkeit befindliche Phosphor in lösliche Phosphorsäure übergeführt, so dampft man in einer Porzellschale unter einem Abzug die Flüssigkeit bis zur Sirupkonsistenz über freier Flamme ein. Man kann das Eindampfen auch in einer Retorte vornehmen und sammelt das Destillat in einer Vorlage. Hierbei wird die überschüssige Salpetersäure verjagt, und die Phosphorsäure bleibt in der Retorte zurück. Beim Eindampfen der Flüssigkeit beobachtet man zuweilen eine Schwärzung. Diese rührt von ausgeschiedenem Arsen her, entstanden durch die Reduktionswirkung noch vorhandener phosphoriger Säure. Die Ausscheidung des Arsens ist die Folge mangelnder Salpetersäure.

Um das stets vorhandene Arsen abzuscheiden, leitet man die von Salpetersäure befreite und mit dem fünffachen destillierten Wasser verdünnte Flüssigkeit Schwefelwasserstoff, läßt 1 bis 2 Tage an einem warmen Orte in verschlossener Flasche stehen, filtriert und dampft auf das gewünschte spezifische Gewicht ein.

Nach dem Ansatz $\text{P} : \text{H}_3\text{PO}_4 = 31,04 : 98,064$
 werden aus 20 g Phosphor $\frac{98,064 \cdot 20}{31,04} = 63,18$ g reine oder $63,18 \cdot 4 =$ rund 253 g 25/oige Phosphorsäure erhalten. Die Ausbeute ist jedoch geringer, da der Phosphor niemals rein ist.

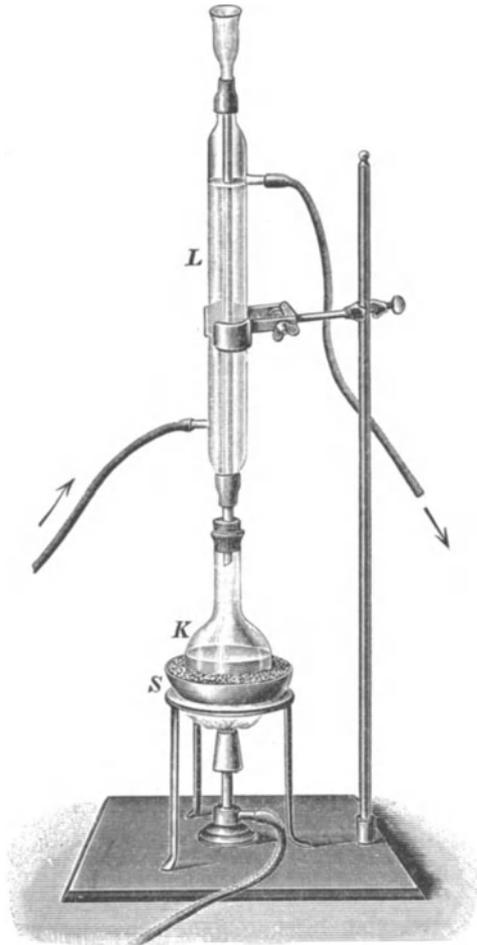


Abb. 30. Darstellung von Phosphorsäure.

Die Phosphorsäure bildet als 3-basische Säure drei Reihen von Salzen, die als primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate bezeichnet werden, je nachdem ein, zwei oder drei Wasserstoffatome der Säure durch Metalle ersetzt sind.

Eigenschaften und Prüfung des Acidum phosphoricum. Gehalt annähernd 25% Phosphorsäure. H_3PO_4 . (Mol.-Gew. 98,0.) Klare, farblose, geruchlose Flüssigkeit. Spez. Gew. 1,153 bis 1,155.

Phosphorsäure gibt nach Neutralisation mit Natriumkarbonat mit Silbernitratlösung einen gelben, in Ammoniakflüssigkeit und in Salpetersäure löslichen Niederschlag von Silberphosphat. Übersättigt man Phosphorsäure mit Ammoniakflüssigkeit und fügt Magnesiagemisch (aus 11 Teilen Magnesiumchlorid, 14 Teilen Ammoniumchlorid, 130 Teilen Wasser und 70 Teilen Ammoniakflüssigkeit bereitet) hinzu, so entsteht ein körnig-kristallinischer Niederschlag von Ammonium-Magnesiumphosphat, $Mg(NH_4)PO_4 \cdot 6H_2O$.

Die Prüfung der officinellen Phosphorsäure erstreckt sich auf den Nachweis von Arsen, Chlorwasserstoff, phosphoriger Säure, Schwefelsäure, Kalk, Metallen (besonders Blei und Kupfer), Kieselsäure oder kieselsauren Alkalien, Salpetersäure und salpetriger Säure (s. Arzneibuch).

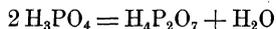
Anwendung der Phosphorsäure. Innerlich als Antifebrile 0,5 g bis 1,5 g mehrmals täglich in wässriger, mit Sirup versüßter Lösung. Zur Knochenbildung in $\frac{1}{2}$ - bis 1 proz. Lösung. Äußerlich auf Geschwüre und zu Mundwässern.

Die quantitative Bestimmung der Phosphorsäure geschieht, wenn in einer Lösung derselben alkalische Erden abwesend sind, dadurch, daß man aus ammoniakalischer Lösung mit Magnesiagemisch fällt, das ausgeschiedene Ammonium-Magnesiumphosphat auf einem Filter sammelt, trocknet und durch Erhitzen in Magnesiumpyrophosphat überführt:



Zur Bestimmung der an alkalische Erden gebundenen Phosphorsäure oder sonstiger unlöslicher Phosphate werden diese in Salpetersäure gelöst, und die Lösung mit Ammoniummolybdatlösung¹⁾ auf dem Wasserbade bis zur Ausscheidung des Ammoniumphosphomolybdats erwärmt. Dieses wird auf einem Filter gesammelt, mit Ammoniumnitratlösung ausgewaschen, sodann in Ammoniak gelöst, und diese Lösung mit Magnesiagemisch gefällt.

Pyrophosphorsäure, $H_4P_2O_7$, Acidum pyrophosphoricum, entsteht beim Erhitzen der wasserfreien Phosphorsäure auf ca. 260° durch Wasseraustritt:

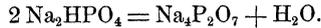


Man erkennt das Ende der Reaktion daran, daß eine durch Ammoniak neutralisierte Probe mit Silbernitratlösung eine rein weiße

¹⁾ Zur Bereitung der Ammoniummolybdatlösung werden 150 g molybdänsaures Ammon in Wasser gelöst, mit 400 g Ammoniumnitrat versetzt und auf 1 l Flüssigkeit mit Wasser aufgefüllt. Diese Lösung trägt man unter Umrühren in 1 l Salpetersäure vom spez. Gew. 1,19 ein, läßt 24 Stunden an einem ca. 35° warmen Orte stehen und filtriert. Nach längerem Stehen scheidet sich aus der Lösung ein gelber Niederschlag ab, welcher aus einer gelben Modifikation der Molybdänsäure besteht.

Fällung gibt. Die Pyrophosphorsäure ist eine farblose, sirupdicke Flüssigkeit oder eine kristallinische, in Wasser leicht lösliche Masse. Bei mittlerer Temperatur verändert sich diese Lösung nur wenig, beim Kochen geht sie unter Wasseraufnahme in Phosphorsäure über.

Die Pyrophosphorsäure ist vierbasisch. Ihre Salze heißen Pyrophosphate und bilden sich beim Erhitzen der sekundären Phosphate:



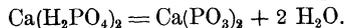
Metaphosphorsäure, HPO_3 , Acidum phosphoricum glaciale, entsteht beim Erhitzen der Ortho- oder Pyrophosphorsäure über 300° :



Sie bildet eine glasartige, durchsichtige Masse, die an feuchter Luft zerfließt. In der Hitze schmilzt sie und läßt sich bei hoher Temperatur unzersetzt verflüchtigen. Die käufliche glasartige Säure enthält meist einen kleinen Gehalt an Kalk oder Magnesia und ist deshalb in Wasser nicht klar löslich.

Die Lösung der Metaphosphorsäure koaguliert Eiweiß bereits in der Kälte, wodurch sich jene von Ortho- und Pyrophosphorsäure unterscheidet. Silbernitratlösung wird durch die Lösung eines metaphosphorsauren Salzes weiß gefällt.

Metaphosphorsäure geht in wässriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, beim Erhitzen schnell in Orthophosphorsäure über. Metaphosphorsäure ist einbasisch. Ihre Salze heißen Metaphosphate und bilden sich beim Erhitzen der primären Phosphate:



Das saure Natrium-Ammoniumphosphat (Phosphorsalz) geht zufolge der lockeren Bindung der Ammoniumgruppe beim Erhitzen unter Ammoniak- und Wasserabgabe ebenfalls in Metaphosphat über:



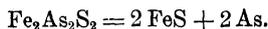
Arsen.

Arsenium, As = 74,96 Molekulargewicht $\text{As}_4 = 299,84$. Spezifisches Gewicht 5,73 bei 14° . Drei- und fünfwertig.

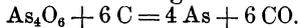
Vorkommen. Arsen findet sich in der Natur als Scherben- oder Näpfchenkobalt oder Fliegenstein, in Verbindung mit Sauerstoff als Arsenblüte oder Arsenit (As_4O_6), mit Schwefel als Realgar (As_2S_2) und Auripigment (As_2S_3). Auch kommt Arsen vor in manchen eisen-, kobalt- und nickelhaltigen Mineralien, so als Arsenkies oder Mispickel ($\text{Fe}_2\text{As}_2\text{S}_2$), als Speiskobalt (CoAs_2), Glanzkobalt oder Kobaltglanz ($\text{Co}_2\text{As}_2\text{S}_2$) Weißnickelerz (NiAs_2).

Kleine Mengen von Arsen finden sich in vielen Mineralien z. B. in den Schwefelkiesen, Kupferkiesen, Fahlerzen, dem natürlichen Schwefel usw. Auch in einzelnen Mineralquellen (Rippoldsau, Baden-Baden, Levico, Barèges in den Pyrenäen) ist Arsen enthalten.

Gewinnung. Arsenkies wird für sich oder unter Zuschlag von Eisen in tönernen Röhren erhitzt, und das sublimierte Arsen in Vorlagen aus Ton verdichtet:



Zur Gewinnung kleiner Mengen Arsen benutzt man Arsenblüte, welche beim Erhitzen unter Zuschlag von Kohle reduziert wird:



Eigenschaften. Das natürlich vorkommende Arsen ist amorph und von schwarzer Farbe, nach Retgers hingegen mikrokristallinisch und vermutlich regulär. Das durch Sublimation gewonnene Arsen ist metallglänzend, stahlgrau und von blättrig-kristallinischem Gefüge. Es ist unter dem Namen Cobaltum crystallisatum im Handel.

Leitet man Arsendampf in durch Kohlendioxyd abgekühlten Schwefelkohlenstoff, so entsteht eine gelbe Lösung, aus welcher beim Abkühlen auf -70° Arsen als gelbes kristallinisches Pulver sich abscheidet.

Arsen ist spröde und läßt sich daher leicht pulvern. Bei Luftabschluß erhitzt, verdampft es bei gegen 450° , ohne zu schmelzen. Sein Dampf besitzt eine zitronengelbe Farbe und knoblauchartigen Geruch. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit bläulichweißer Flamme zu Arsenigsäureanhydrid:

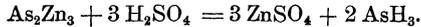


Lufthaltiges Wasser bewirkt die gleiche Oxydation. Die in früherer Zeit als Fliegengift benutzte wässrige Abkochung des Scherbenkobalts (Fliegensteins) erhält daher kleine Mengen arseniger Säure. In Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure ist Arsen unlöslich, durch Salpetersäure wird es je nach der Konzentration derselben zu arseniger oder Arsen-Säure oxydiert.

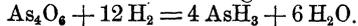
Verbindungen des Arsens mit Wasserstoff.

Von Verbindungen des Arsens mit Wasserstoff sind zwei bekannt, von denen die der Formel AsH_3 gasförmig, As_4H_2 fest ist.

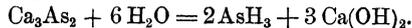
Arsenwasserstoff, AsH_3 wird beim Behandeln einer Legierung von Arsen und Zink mit verdünnter Schwefelsäure erhalten:



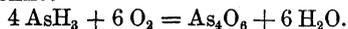
Auch bei der Einwirkung von Wasserstoff in statu nascendi auf Arsenverbindungen wird Arsenwasserstoff gebildet, so z. B. durch naszierenden Wasserstoff aus saurer Quelle (Zink + verdünnte Schwefelsäure) auf Sauerstoffverbindungen des Arsens:



Am bequemsten stellt man Arsenwasserstoff dar durch Übergießen von Arsencalcium mit Wasser:



Arsenwasserstoff ist ein farbloses, nach Knoblauch riechendes, sehr giftiges Gas, welches leicht entzündlich ist und mit bläulich-weißem Licht verbrennt:



Wird die Arsenwasserstoffflamme durch einen kalten Gegenstand, z. B. ein Porzellanschälchen abgekühlt, so scheidet sich darauf unverbranntes Arsen in metallisch glänzenden, braunen Flecken (Arsenflecken) ab, da nur der Wasserstoff verbrennt, das Arsen nicht.

Erhitzt man eine von Arsenwasserstoff durchströmte Glasröhre vor einer etwas eingezogenen Stelle, so findet Zerlegung des Arsenwasser-

stoffs statt, indem sich das Arsen in der Glasröhre als brauner, glänzender Spiegel (Arsenspiegel) ansetzt, während Wasserstoff entweicht.

Man bewirkt den Nachweis des Arsens in dem Marshschen Apparat (Abb. 31).

In den Erlenmeyer-Kolben bringt man dünne Stangen von reinem (arsenfreiem) Zink und übergießt diese mit reiner verdünnter Schwefelsäure (20% H_2SO_4 haltend). Durch Hinzufügen eines Tropfens Platinchloridlösung oder Cuprisulfatlösung wird die anfangs träge Wasserstoffentwicklung beschleunigt. Nachdem der Luftsauerstoff aus dem Apparat durch den sich entwickelnden Wasserstoff verdrängt ist¹⁾, zündet man an dem aufwärts gebogenen Ende der Glasröhre das Wasserstoffgas an und überzeugt sich durch ein in die Flamme gehaltenes kaltes Porzellanschälchen oder einen Porzellantiegeldeckel von der Abwesenheit des Arsens.

Hierauf gibt man durch die graduierte Trichterröhre die mit etwas Wasser oder verdünnter Säure hergestellte Lösung, welche auf Arsen untersucht werden soll. Die Feuchtigkeit wird in dem mit Chlorcalciumstückchen gefüllten Rohr zurückgehalten. Das Gas gelangt trocken in das an einigen Stellen verengte Gasrohr. Bei Anwesenheit von Arsen nimmt die Flamme eine bläulichweiße Färbung an. Man erhitzt vor den verengten Stellen das Glasrohr mit einer Gas- oder Spirituslampe (man wählt zu dem Rohr schwer schmelzbares Glas) und beobachtet, ob ein Arsenspiegel sichtbar wird.

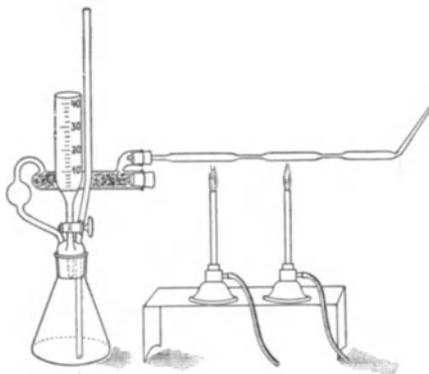
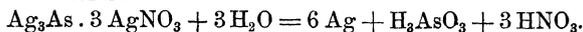


Abb. 31. Marshscher Apparat nach Lockemann.

Antimonverbindungen geben bei gleicher Behandlung ähnliche Flecken und Spiegel. Zur Unterscheidung dient 1. die Farbe: Der Arsenspiegel besitzt eine braunschwarze Färbung und ist stark glänzend, während der Antimonspiegel matt und samtartig schwarz erscheint. 2. Lösung von unterchlorigsaurem Natrium: Arsenspiegel werden von frisch bereiteter Natriumhypochloritlösung sogleich gelöst, Antimonspiegel bleiben unverändert.

Wird Arsenwasserstoff in nicht zu konzentrierte Lösungen von Gold- oder Silbersalzen geleitet, so scheidet er daraus die Metalle ab, und das Arsen wird dabei in arsenige Säure übergeführt.

Lässt man Arsenwasserstoff auf eine konz. neutrale Silbernitratlösung (50% $AgNO_3$ haltend) einwirken, so scheidet Arsenwasserstoff eine gelbe Doppelverbindung von Arsensilber-Silbernitrat ab, bestehend aus $Ag_3As \cdot 3AgNO_3$, die beim Zusammenbringen mit Wasser unter Schwärzung in Silber, Salpetersäure und arsenige Säure zersetzt wird:



Arsenwasserstoff, fester, As_4H_2 , bildet eine rotbraune, sametartige Masse, die sich in der Hitze zersetzt. Man erhält sie durch

¹⁾ Man beachte hierbei die unter „Wasserstoff“ angegebenen Vorsichtsmaßregeln!

die Einwirkung von naszierendem Wassertoff auf Arsenverbindungen bei Gegenwart von Salpetersäure.

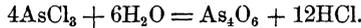
Verbindungen des Arsens mit den Halogenen.

Die Halogenverbindungen des Arsens entstehen durch direkte Vereinigung von Arsen mit den Halogenen. Das Arsenrichlorid bildet sich jedoch auch beim Kochen von Arsen trioxyd mit starker Salzsäure:



Arsenrichlorid, AsCl_3 , farblose, an der Luft rauchende, giftige Flüssigkeit vom spez. Gew. 2,2 bei 0° und dem Siedepunkt 134°.

Durch viel Wasser wird AsCl_3 zu arseniger Säure und Salzsäure zersetzt:



Arsen trijodid, AsJ_3 , wird erhalten durch Zusammenschmelzen und Sublimieren eines Gemisches von 1 Teil Arsen und 5 Teilen Jod. Es entsteht auch durch Füllen einer heißen salzsauren Lösung von arseniger Säure mit einer konzentrierten Jodkaliumlösung. Das ausgefällte gelbrote Pulver wird mit 25%iger Salzsäure abgewaschen.

Es bildet einen glänzenden, orangeroten, kristallinischen, bei 146° schmelzenden Stoff, welcher sich in Wasser gut löst und medizinisch verwendet wird.

Verbindungen des Arsens mit Sauerstoff.

Arsen bildet mit Sauerstoff folgende Oxyde und Hydroxyde:

Oxyde:		Hydroxyde:	
As_2O_3	Arsenigsäureanhydrid, (entsprechend dem Tetraphosphorhexoxyd).	H_3AsO_3	Arsenige Säure (Ortho-Arsenige Säure).

Von der Arsenigen Säure leitet sich ab:

			Metarsenige Säure (entstanden aus 1 Mol. Arseniger Säure durch Austritt von 1 Mol. Wasser).
		HAsO_2 oder $\begin{array}{l} \text{III} \\ \text{As} = \text{O} \\ \text{--- OH} \end{array}$	
As_2O_5	Arsenpentoxyd (Arsensäureanhydrid).	H_3AsO_4 oder $\begin{array}{l} \text{v} \\ \text{As} = \text{O} \\ \text{--- OH} \\ \text{--- OH} \\ \text{--- OH} \end{array}$	Arsensäure (Ortho-Arsensäure)

Von der Arsensäure leiten sich ab:

		$\begin{array}{l} \text{v} \\ \text{As} = \text{O} \\ \text{--- OH} \\ \text{--- OH} \end{array}$	Pyroarsensäure (entstanden aus 2 Mol. Arsenensäure durch Austritt von 1 Mol. Wasser).
		$\text{H}_4\text{As}_2\text{O}_7$ oder $\begin{array}{l} \text{v} \\ \text{As} = \text{O} \\ \text{--- OH} \\ \text{--- OH} \\ \text{--- OH} \\ \text{--- OH} \end{array}$	Metarsensäure (entstanden aus 1 Mol. Arsenensäure durch Austritt von 1 Mol. Wasser).
		HAsO_3 oder $\begin{array}{l} \text{v} \\ \text{As} = \text{O} \\ \text{--- OH} \end{array}$	

Arsenigsäure-Anhydrid, Arsenige Säure, Weißer Arsenik, *Acidum arsenicosum*, As_2O_3 , findet sich in der Natur als Arsenblüte und bildet sich beim Verbrennen des Arsens an der Luft. Es wird im großen durch Rösten von Arsenkies oder arsenhaltigen Kobalt- oder Nickelerzen und Verdichten der neben Schwefeldioxyd sich entwickelnden Dämpfe in gemauerten Gängen, den Giftkanälen, gewonnen. Diese liegen neben- oder übereinander in hölzernen oder gemauerten Gifttürmen. Das sich darin absetzende „Giftmehl“, „Hüttenrauch“ ist durch mitgerissene Erzteilchen grau gefärbt und wird daher einer nochmaligen Sublimation unterworfen. (Abb. 32.)

Eiserne Kessel (*k*), von denen mehrere nebeneinander liegen, werden mit dem „Giftmehl“ gefüllt und durch Aufsetzen von Rohrstücken *a*, *b*, *c* (Trommeln) verlängert, die schließlich in ineinander gesteckte dünne Röhren auslaufen. Diese münden in die Giftkammer *f*, in welcher sich das Arsenigsäureanhydrid als Sublimat ansammelt. Durch Verstärkung der Hitze sintert das anfänglich pulverförmige Sublimat zu einem farblosen Glase zusammen, welches durch Einwirkung der Luft allmählich porzellanartig weiß wird und den weißen Arsenik des Handels bildet.

Eigenschaften und Prüfung der arsenigen Säure, des *Acidum arsenicosum*.

As_2O_3 . Mol. Gew. 395,84. Farblose, glasartige (amorphe) oder weiße, porzellanartige (kristallinische Stücke) oder ein daraus bereitetes weißes Pulver.

Löslichkeit und Auflösungs- geschwindigkeit in Wasser sind bei der amorphen arsenigen Säure größer als bei der kristallinischen. Die gesättigte Lösung der amorphen arsenigen Säure ist nicht beständig; es scheidet sich allmählich die weniger lösliche, kristallinische arsenige Säure aus. Diese löst sich sehr langsam in ungefähr 65 Teilen Wasser von 15°, etwas schneller in 15 Teilen siedendem Wasser. Aus der heiß gesättigten Lösung scheidet sich beim Abkühlen die überschüssige Säure nur sehr langsam ab.

Die kristallinische arsenige Säure verflüchtigt sich beim langsamen Erhitzen in einem Probierrohre, ohne vorher zu schmelzen und gibt ein in glasglänzenden Oktaedern oder Tetraedern kristallisierendes Sublimat, (s. Abb. 33). Die amorphe Säure verflüchtigt sich in unmittelbarer Nähe des Schmelzpunktes. Man kann daher ein beginnendes Schmelzen wahrnehmen.

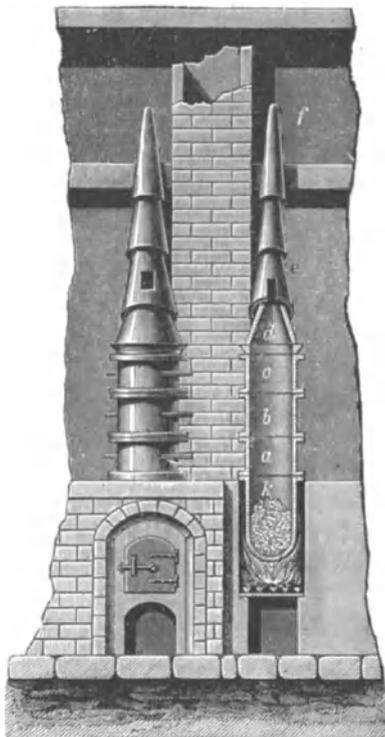


Abb. 32. Vorrichtung zur Sublimation der arsenigen Säure.

Beim Erhitzen der arsenigen Säure auf der Kohle vor dem Lötrohr verflüchtigt sich reduziertes Arsen unter Verbreitung eines knoblauchartigen Geruchs.

Bringt man ein Körnchen arseniger Säure in das zu einer kleinen Kugel aufgeblasene Ende eines Glühröhrchens (s. Abb. 34) und er-



Abb. 33. Tetraëder und Oktaëder der arsenigen Säure.

hitzt einen kleinen Keil aus Holzkohle, der vor der Vereinigung des Röhrchens in einiger Entfernung von der arsenigen Säure festgehalten wird, so wird, wenn man nun schnell die Kugel in die Flammen bewegt, As_4O_6 verflüchtigt und von der Kohle reduziert. Es zeigt sich ein Arsen-
spiegel.

Arsenige Säure muß sich klar in 10 Teilen Ammoniakflüssigkeit lösen. Diese Lösung darf nach Zusatz von 10 Teilen Wasser durch überschüssige Salzsäure (welche gelöstes Arsentrisulfid ausscheiden würde) nicht gelb gefärbt oder gefällt werden.

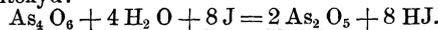
Arsenige Säure muß sich beim Erhitzen ohne Rückstand verflüchtigen. Beimengungen von Schwerspat, Gips, Talk usw. würden



Abb. 34. Erhitzen eines Kohlen-splitters im Glühröhrchen und Leiten des Dampfes von arseniger Säure darüber. $\frac{1}{2}$ nat. Größe.

als nicht flüchtiger Rückstand sich hierbei zu erkennen geben. — Das Präparat soll 99% arsenige Säure enthalten.

Um die käufliche arsenige Säure auf diesen Gehalt zu prüfen, läßt man Zehntel-Normal-Jodlösung darauf einwirken und titriert den nicht gebundenen Anteil Jod mittelst Zehntel-Normal-Natriumthiosulfat zurück. Jod oxydiert arsenige Säure zu Arsenpentoxyd:



Durch 1 Jod werden daher $\frac{As_2O_5}{8} = \frac{395,84}{8} = 49,48$ g As_2O_5 angezeigt oder durch 1 cem Zehntel-Normal-Jodlösung = 0,004948 g As_2O_5 .

Nach dem Arzneibuch verfährt man zur Titration wie folgt:

10 ccm einer aus 0,5 g arseniger Säure und 3 g Natriumkarbonat in 20 ccm siedendem Wasser bereiteten und nach dem Erkalten auf 100 ccm verdünnten Lösung sollen 10 ccm Zehntel-Normal-Jodlösung entfärben.

1 ccm = 0,004948 g As_4O_6 , 10 ccm daher 0,04948 g. Diese Menge ist in $\frac{0,5}{10} = 0,05$ g des käuflichen Acidum arsenicosum enthalten oder

$$0,05 : 0,04948 = 100 : x$$

$$x = \frac{0,04948 \cdot 100}{0,05} = \text{rund } 99\%$$

In ähnlicher Weise stellt man in der Fowlerschen Lösung (Liquor Kalii arsenicosi) den Gehalt an As_4O_6 fest:

Läßt man zu 5 ccm Fowlerscher Lösung, welche mit einer Lösung von 1 g Natriumbikarbonat in 20 ccm Wasser und mit einigen Tropfen Stärkelösung versetzt ist, Zehntel-Normal-Jodlösung fließen, so darf durch Zusatz von 10 ccm der letzteren noch keine bleibende Blaufärbung hervorgerufen werden, wohl aber muß eine solche auf weiteren Zusatz von 0,1 ccm Zehntel-Normal-Jodlösung entstehen.

Durch diese Prüfung kann ermittelt werden, daß eine bestimmte Minimalmenge As_4O_6 in dem Liquor enthalten ist, ein bestimmter Maximalgehalt aber nicht überschritten wird; nämlich:

10 · 0,004948 = 0,04948 g in 5 g Lösung = rund 0,9% As_4O_6 (Minimalgehalt),
10,1 · 0,004948 = 0,0499748 g in 5 g Lösung = rund 1% As_4O_6 (Maximalgehalt).

Anwendung. Arsenige Säure wird meist in Form des Liquor Kalii arsenicosi (Fowler'sche Lösung) bei Haut- und Nervenkrankungen angewendet. Dosis der Lösung:

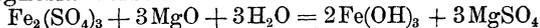
Mehrmals täglich 0,1 g bis 0,2 g allmählich steigend.

Größte Einzelgabe der arsenigen Säure 0,005 g, größte Tagesgabe 0,015 g. Sehr vorsichtig aufzubewahren!

Größte Einzelgabe der Fowlerschen Lösung 0,5 g, größte Tagesgabe 1,5 g. Sehr vorsichtig aufzubewahren!

Die arsenige Säure ist eines der stärksten anorganischen Gifte. Bei Vergiftungen damit wird als Gegengift frisch gefälltes Eisenhydroxyd $Fe(OH)_3$, mit welchem die arsenige Säure eine unlösliche Verbindung eingeht, gegeben.

Man bereitet frisch gefälltes Eisenhydroxyd, indem man eine schwefelsaure Eisenoxydlösung (Lig. ferri sulfurici oxydati) mit gerannter Magnesia versetzt:



Dieses unter dem Namen Antidotum Arsenici bekannte Gemisch, in welchem das nebenher gebildete Magnesiumsulfat als Abführmittel wirkt, wird vor dem Gebrauch frisch bereitet.

Fügt man zur wässrigen Lösung der arsenigen Säure Schwefelwasserstoff, so färbt sich die Flüssigkeit gelb und auf Zusatz von Salzsäure fällt gelbes Schwefelarsen, As_2S_3 , aus.

In salzsaurer Lösung wird arsenige Säure durch Zinnchlorür reduziert:

$$3SnCl_2 + 2AsCl_3 = 3SnCl_4 + 2As.$$

Arsen scheidet sich hierbei als dunkler (brauner) Niederschlag ab. Man verwendet das Zinnchlorür in stark salzsaurer Lösung (Bettendorfs Reagens) zu dieser Reaktion.

Hydrat der arsenigen Säure, H_3AsO_3 , ist im freien Zustand nicht bekannt; aus der wässrigen Lösung des Anhydrids scheidet sich As_4O_6 unverändert wieder ab.

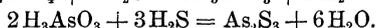
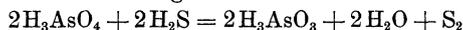
Die arsenigsauren Salze (Arsenite) leiten sich von der Orthoarsenigen Säure H_3AsO_3 oder von der Metarsenigen Säure $HAsO_2$ ab. Letztere heißen Metarsenite.

Arsenpentoxyd, As_2O_5 , das Anhydrid der Arsensäure entsteht aus dieser bei Rotglühhitze als weiße glasige Masse, die bei sehr starkem Glühen in arsenige Säure und Sauerstoff zerfällt und damit sich verflüchtigt.

Arsensäure, H_3AsO_4 , Orthoarsensäure, entsteht beim längeren Kochen von As_4O_6 mit Salpetersäure und Verdunstenlassen der so erhaltenen Lösung. Aus der sirupartigen Flüssigkeit scheidet sich bei niedriger Temperatur die Arsensäure in kleinen rhombischen Tafeln oder Prismen von der Zusammensetzung $H_3AsO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ aus, die an der Luft zerfließen.

Arsensäure ist eine dreibasische, der Phosphorsäure sehr ähnliche Säure; die Salze (Arsenate) entsprechen den Phosphaten.

Gegen naszierenden Wasserstoff verhält sich die Arsensäure wie die arsenige Säure, indem Arsenwasserstoff entwickelt wird. Wie die arsenige Säure, läßt sich auch die Arsensäure durch Bettendorf's Reagens (salzsäurehaltige Zinnchlorürlösung) zu Arsen reduzieren. Bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff in raschem Strom auf die erwärmte Lösung von Arsensäure entsteht bei Gegenwart freier Salzsäure Arsenpentasulfid, As_2S_5 , bei langsamem Einleiten von H_2S in die Arsensäurelösung oder in die angesäuerte Lösung von Arsenaten vollziehen sich folgende Reaktionen:



Erhitzt man Arsensäure auf 180° , so verliert sie Wasser und verwandelt sich in die harten und glänzenden Kristalle von Pyroarsensäure $H_4As_2O_7$, die beim Erhitzen auf 200° in eine weiße, perlmutterartig glänzende Masse von Metarsensäure, $HAsO_3$, übergeht.

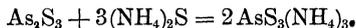
Pyroarsensäure und Metarsensäure sind von den entsprechenden Phosphorsäuren dadurch verschieden, daß die ersteren beim Zusammenbringen mit Wasser alsbald wieder in die Orthoarsensäure übergehen.

Verbindungen des Arsens mit Schwefel.

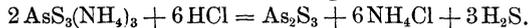
Arsen bildet mit dem Schwefel drei Verbindungen, von denen zwei: As_2S_2 und As_2S_3 auch natürlich vorkommen, und As_2S_5 künstlich erhalten wird.

Arsendisulfid, As_2S_2 , ist das unter dem Namen Realgar, Sandarach oder Arsenrubin in rubinroten, monoklinen Prismen in der Natur vorkommende Mineral. Künstlich erhält man es durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit Arsen in den molekularen Verhältnissen. Es findet, mit Ätzkalk vermischt, in der Gerberei zum Enthaaren der Felle Verwendung.

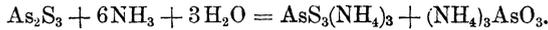
Arsentrisulfid, As_2S_3 , kommt in der Natur in glänzenden goldgelben Kristallen vor und führt die Namen Auripigment, Operment, Rauschgelb. Durch Fällen einer mit Salzsäure angesäuerten Lösung von arseniger Säure mit Schwefelwasserstoff dargestellt, bildet es ein zitronengelbes Pulver, welches von Schwefelalkalien und Schwefelammon unter Bildung von Sulfosalzen leicht gelöst wird:



Auf Zusatz von Säuren zu dieser Lösung fällt Arsentrisulfid aus:



Arsentrisulfid wird im frisch gefällten Zustand auch von Ammoniak, Ammoniumkarbonat, von ätzenden und kohlensauen Alkalien gelöst und auf Zusatz von Säuren wieder abgeschieden. Das Arsentrisulfid wird durch die genannten Lösungsmittel in ein Gemisch von arsenigsauem und sulfarsenigsauem Salz übergeführt, z. B. durch Ammoniak:



Antimon.

Stibium, Sb = 120,2. Drei- und fünfwertig.

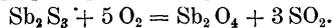
Das in der Natur vorkommende Schwefelantimon wird schon von Dioskorides erwähnt. Plinius nennt es Stibium wegen seiner Benutzung zum Schwarzfärben der Augenbrauen, abgeleitet von *στίβα*, spießglanzhaltige Schminke. Mit dem Antimon und seinen Verbindungen haben sich die Alchymisten sehr eifrig beschäftigt. Es gehört zu den Elementen, von welchen Präparate schon sehr früh in der Heilkunst eine hervorragende Rolle spielten.

Das Element Antimon und mehrere seiner Verbindungen wurden im 18. Jahrhundert zuerst von Basilius Valentinus beschrieben.

Vorkommen. Antimon kommt in der Natur hauptsächlich vor als Grauspießglanzerz, Sb_2S_3 , in Böhmen, Ungarn, Frankreich, Japan. Es führt auch den Namen Antimonit und bildet lange, spießige, glänzend graue Kristalle. In Begleitung von Schwefelarsen und anderen Schwefelmetallen findet sich Schwefelantimon in vielen Mineralien, so z. B. mit Schwefelblei, Blei, Schwefelkupfer, Schwefeleisen, Schwefelsilber in den Fahlerzen, im Bournonit u. s. w. In Verbindung mit Sauerstoff kommt Antimon als Antimonblüte oder Weißspießglanzerz, Sb_4O_6 , vor.

Gewinnung. Grauspießglanzerz wird mit Eisen zusammengesmolzen: $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 3\text{Fe} = \text{Sb}_2 + 3\text{FeS}$, wobei sich Antimon unter dem geschmolzenen Schwefeleisen als Regulus Antimonii ansammelt.

Oder man röstet das Erz, wobei der Schwefel Schwefeldioxyd bildet, während Antimon sich zu Antimonoxyd und weiterhin zu Antimontetroxyd, Sb_2O_4 , sog. Spießglanzasche oxydiert:



Die Spießglanzasche wird durch Zusammenschmelzen mit Kohle und Soda zu Antimon reduziert.

Das Antimon des Handels enthält meist Beimengungen von Arsen, sowie von Metallen, wie Blei, Eisen, Kupfer.

Eigenschaften. Antimon ist ein silberweißes, glänzendes Element von blättrig-kristallinischem Gefüge. Sein spez. Gewicht ist 6,5. Es ist spröde und läßt sich daher leicht pulvern. Es schmilzt bei 630° . An trockener Luft verändert sich Antimon bei gewöhnlicher Temperatur nicht; bis nahe zum Schmelzen an der Luft erhitzt verbrennt es mit bläulicher Flamme zu Antimonoxyd, das sich in Form eines weißen Rauches verflüchtigt und zum Teil in Kristallen die erkaltende Metallkugel umgibt.

Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure greifen Antimon nicht an, Salpetersäure führt es je nach der Konzentration und der

Temperatur in ein Gemisch von Antimonoxyd und Antimonsäure über, Königswasser je nach der Dauer der Einwirkung in Antimontrichlorid bzw. Antimonpentachlorid. Im Chlorgas verbrennt gepulvertes Antimon unter Feuererscheinung zu Antimontrichlorid.

Aus sauren Lösungen wird Antimon durch Zink, Zinn oder Eisen in Form einer schwarzen schwammartigen Masse abgeschieden.

Anwendung. Antimon findet zur Herstellung verschiedener Legierungen Anwendung. So besteht das Letternmetall aus 1 Teil Antimon und 4 Teilen Blei, Britanniametall aus 1 Teil Antimon und 6 Teil Zinn. Verbindungen des Antimons, von welchen früher viele arzneilich gebraucht wurden, sind bis auf den Goldschwefel und den Brechweinstein aus dem Arzneischatz mehr und mehr verschwunden.

Verbindungen des Antimons mit Wasserstoff.

Antimonwasserstoff, Stibin, SbH_3 , bildet sich, indem man eine Legierung von Antimon und Zink mit verdünnten Säuren behandelt:



oder indem man die löslichen Sauerstoffverbindungen oder die Chloride des Antimons in einen Wasserstoffentwicklungsapparat (Marshschen Apparat) bringt. Es mischt sich dem Wasserstoff dann Antimonwasserstoff bei.

Farbloses Gas von eigentümlichem Geruch, welches angezündet mit grünlich-weißem Licht zu Antimonoxyd verbrennt. Kühlt man die Antimonwasserstoffflamme durch einen kalten Gegenstand, z. B. ein Porzellanschälchen, ab, so verbrennt nur der Wasserstoff und Antimon scheidet sich in tiefschwarzen Flecken auf der Schale ab. Durch ein an einer verengten Stelle erhitztes Glasrohr geleitet, zerfällt Antimonwasserstoff in Wasserstoff und Antimon, welches sich als schwarzer Metallspiegel im Rohr ansetzt.

Aus Silbernitratlösung fällt Antimonwasserstoff schwarzes Antimonsilber, SbAg_3 .

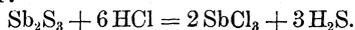
Verbindungen des Antimons mit den Halogenen.

Von den beiden Verbindungen des Antimons mit dem Chlor SbCl_3 und SbCl_5 (Antimontrichlorid und Antimonpentachlorid) ist die erstere die pharmazeutisch wichtigere.

Antimontrichlorid, Antimonchlorür, SbCl_3 .

Weißer, durchscheinender, blättrig-kristallinischer, weiche Masse, welcher man den Namen Antimonbutter, Butyrum Antimonii, gegeben hat.

Eine Lösung des Antimontrichlorids in Salzsäure, der Liquor Stibii chlorati, wird durch Erwärmen von Grauspießglanz mit Salzsäure gewonnen:

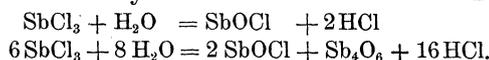


Darstellung des Liquor Stibii chlorati. 100 g fein gepulvertes Schwefelantimon werden mit 500 g roher Salzsäure vom spez. Gew. 1,16 (ca. 33% HCl) im Sandbade unter einem Abzuge erhitzt, bis das Schwefelantimon zersetzt ist. Öfteres Umschütteln des Gemisches beschleunigt die Reaktion. Man läßt absetzen, gießt von dem Rückstand ab und dampft auf einem Drahtnetz oder

im Sandbad die Flüssigkeit auf die Hälfte ihres Volums ein. Nach abermaligem Absitzenlassen filtriert man durch Asbest oder Glaswolle und destilliert aus einer in ein Sandbad eingesetzten Retorte die überschüssige Salzsäure und das bei 134° siedende Arsenchlorid ab. Sobald ein Tropfen des Destillates mit Wasser vermischt dieses trübt, wechselt man die Vorlage und fängt das jetzt (bei 223°) übergehende Antimontrichlorid gesondert auf. Letzteres erstarrt in der Vorlage kristallinisch. In der Retorte verbleiben Bleichlorid und Ferrochlorid.

Zur Bereitung des Liquor Stibii chlorati löst man das feste Antimontrichlorid in 12 1/2%iger Salzsäure und bringt die Lösung auf ein spez. Gew. von 1,345 bis 1,360. In einer solchen Lösung sind 33 1/3% SbCl₃ enthalten.

Liquor Stibii chlorati ist eine farblose Flüssigkeit, die, in Wasser gegossen, ein weißes Pulver abscheidet, das nach seinem Entdecker, einem italienischen Arzte, Algarotto, Algarottpulver genannt wird. Es besteht je nach dem Mengenverhältnis der aufeinanderwirkenden Flüssigkeiten und ihrer Temperatur aus wechselnden Mengen Antimonoxychlorür und Antimonoxyd:

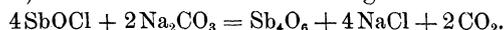


Verbindungen des Antimons mit Sauerstoff.

Antimon bildet mit Sauerstoff folgende Oxyde und Hydroxyde:

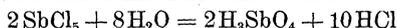
Oxyde:	Hydroxyde:
Sb ₂ O ₃ Antimonoxyd	H ₃ SbO ₃ Antimonige Säure.
(bzw. Sb ₄ O ₆)	Von der antimonigen Säure leitet sich ab:
	HSbO ₂ Metantimonige Säure.
Sb ₂ O ₄ Antimontetroxyd	
Sb ₂ O ₅ Antimonpentoxyd	H ₃ SbO ₄ Antimonsäure.
	(Orthoantimonsäure.)
	Von der Antimonsäure leiten sich ab:
	H ₄ Sb ₂ O ₇ Pyroantimonsäure und
	HSbO ₃ Metantimonsäure.

Antimonoxyd, Antimonsesquioxyd, Sb₄O₆, kommt als Antimonblüte oder Weißspießglanzerz in der Natur vor und entsteht beim Verbrennen von Antimon an der Luft oder beim Behandeln des Antimons mit verdünnter warmer Salpetersäure. In reinem Zustande wird es erhalten beim Kochen von Antimonoxychlorür (Algarottpulver) mit Natriumkarbonatlösung:



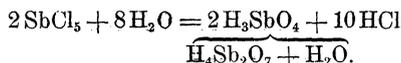
Antimonoxyd ist ein weißes Pulver, das sich beim Erhitzen gelb färbt und bei Luftzutritt allmählich in Antimontetroxyd, Sb₂O₄, übergeht. Frisch vorbereitetes Antimonoxyd wird zur Herstellung des Brechweinsteins benutzt.

Antimonsäure, H₃SbO₄, Orthoantimonsäure bildet sich beim Versetzen von Antimonpentachlorid mit kaltem Wasser:



als weißes Pulver, das durch Alkalihydroxyde in antimonsaure Salze übergeführt wird. Beim Verdampfen ihrer Lösungen findet jedoch wieder Zersetzung statt.

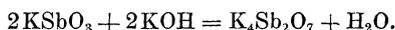
Pyroantimonsäure, H₄Sb₂O₇, wird durch Erhitzen der Antimonsäure auf 100° oder durch Zersetzen von Antimonpentachloridlösung mit kochendem Wasser erhalten:



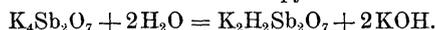
Beim Erhitzen auf 200° geht die Pyroantimonsäure unter weiterem Verlust von Wasser in

Metantimonsäure, HSbO_3 , über.

Das Kaliumsalz der Metantimonsäure ist das Kalium stibicum früherer Pharmakopöen. Zu seiner Darstellung trägt man ein Gemisch von 1 Teil fein gepulverten Antimons und 3 Teilen Kaliumnitrat in einen zum Glühen erhitzten Tiegel ein. Es ist ein weißes, in kaltem Wasser nur wenig lösliches Pulver, das beim Schmelzen mit einem Überschuß von Kaliumhydroxyd in neutrales pyroantimonsaures Kalium verwandelt wird:



Das neutrale pyroantimonsaure Kalium ist nur in überschüssiger Kalilauge beständig, mit Wasser zerfällt es in das saure pyroantimonsaure Kalium:



Das saure Salz scheidet sich mit 6 Mol. Wasser als körnig-kristallinischer Niederschlag ab, der von Wasser schwer gelöst wird. Die wässrige Lösung dient als Reagens auf Natriumsalze.

Neutrale Natriumsalze geben mit der Lösung von saurem pyroantimonsaurem Kalium eine körnig-kristallinische Ausscheidung von saurem Natriumpyroantimonat.

Verbindungen des Antimons mit Schwefel.

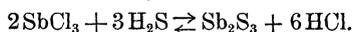
Von den beiden Verbindungen Sb_2S_3 und Sb_2S_5 kommt **Antimontrisulfid**, Sb_2S_3 , Schwefelantimon, *Stibium sulfuratum* (crudum, nigrum) in strahlig kristallinischen, grauen Massen als Grauspießglanz in der Natur vor.

Um den Grauspießglanz von groben Verunreinigungen (anderen Mineralien, Quarz u. s. w.) zu befreien, wird er bei niedriger Temperatur ausgeschmolzen (ausgesaigert) und kommt dann in grauer strahlig-kristallinischer Masse, welche die Form des zum Erstarren benutzten Gefäßes besitzt, als *Antimonium crudum* in den Handel. Grauspießglanz enthält stets kleinere oder größere Mengen Arsen. Um ihn davon zu befreien, verwandelt man ihn in ein feines Pulver, schlämmt dies zunächst mit Wasser und digeriert mehrere Tage unter öfterem Umschütteln mit verdünntem Salmerkegeist, welcher das Schwefelarsen löst. Das solcher Art gereinigte Schwefelantimon führt den Namen *Stibium sulfuratum nigrum laevigatum*.

Das Arzneibuch läßt den Grauspießglanz lediglich auf Verunreinigungen durch Sand, bzw. auf in Salzsäure unlösliche Bestandteile prüfen (s. Arzneibuch).

Die amorphe, orangefarbene Modifikation des Schwefelantimons gewinnt man durch Fällung einer Antimontrichloridlösung mittelst Schwefelwasserstoffs; auch entsteht sie beim schnellen Abkühlen des geschmolzenen Grauspießglanzes.

Antimontrisulfid ist zwar aus der Lösung des Antimontrichlorids mittelst Schwefelwasserstoffs fällbar, umgekehrt aber vermag konzentrierte Salzsäure Schwefelantimon unter Bildung von Antimontrichlorid zu zersetzen. Die Reaktion ist also umkehrbar. Man drückt dies durch die Gleichung aus:



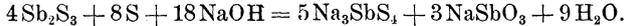
Antimonpentasulfid, Fünffachschwefelantimon, Goldschwefel, *Stibium sulfuratum aurantiacum*, Sulfur auri-

tum, Sb_2S_5 , wird durch Zerlegung eines Sulfantimonats mit einer Säure, zumeist des Natriumsulfantimonats (Schlippesches Salz: $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt.

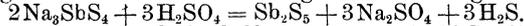
Die Sulfantimonate erhalten an Stelle des Sauerstoffs der Antimonate Schwefel. Sie leiten sich von der im freien Zustand nicht bekannten Ortho-Sulfantimonsäure, H_3SbS_4 , ab.

Zur Darstellung des Natriumsulfantimonats löst man 26 T. Ätzkalk, rührt mit Wasser zu einem gleichmäßigen Brei an und versetzt mit einer Lösung von 70 T. Natriumkarbonat in 280 T. Wasser. Man kocht einige Zeit und trägt in das Gemisch 36 T. gepulvertes Schwefelantimon und 7 T. Schwefel ein, kocht unter Ersatz des verdampfenden Wassers, bis die graue Farbe der Flüssigkeit verschwunden ist, seiht durch und kocht den Rückstand nochmals mit Wasser aus. Die vereinigten Flüssigkeiten werden nach dem Absetzen filtriert und zur Kristallisation eingedampft.

Neben Natriumsulfantimonat entsteht hierbei Natriummetantimonat, welches ungelöst zurückbleibt:



Zur Fällung des Goldschwefels löst man 26 T. des frisch bereiteten, mit 9 Mol. Wasser kristallisierenden Natriumsulfantimonats (Schlippeschen Salzes) in 100 T. kaltem destillierten Wasser, verdünnt nach der Filtration auf 500 T. und gießt diese Lösung unter stetem Umrühren in ein erkaltetes Gemisch von 9 T. reiner konzentrierter Schwefelsäure und 200 T. Wasser. Die Einwirkung vollzieht sich im Sinne folgender Gleichung:



Es bildet sich zunächst Ortho-Sulfantimonsäure, H_3SbS_4 , die unter Abgabe von Schwefelwasserstoff zerfällt.

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

Eigenschaften und Prüfung des Stibium sulfuratum aurantiacum.

Goldschwefel Sb_2S_5 , Mol.-Gew. 400,7, bildet ein feines, lockeres, orangerotes, geruch- und geschmackloses Pulver, welches in Wasser, Alkohol, Äther nicht löslich ist.

Beim Erhitzen in einem engen Probierrohr sublimiert Schwefel, während schwarzes Antimontrisulfid zurückbleibt. Von Salzsäure wird Goldschwefel unter Schwefelwasserstoffentwicklung und Abscheidung von Schwefel zu Antimontrichlorid gelöst.

Goldschwefel wird geprüft auf Verunreinigungen durch Arsen, auf Chlorid, Alkalisulfide, Hyposulfit und Schwefelsäure.

Angewendet als Expektorans, Dosis: 0,015 g bis 0,2 g in Pulvern, Pillen, Pastillen, Latwergen u. s. w.

Die Pilulae contra tussim enthalten ihn neben Morphium und Ipecacuanha. Goldschwefel wird auch zum Färben von Kautschukwaren benutzt.

Goldschwefel muß vor Licht geschützt aufbewahrt werden.

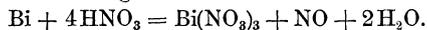
Wismut.

Bismutum. Bi = 208. Drei- und fünfwertig. Wismut wird zuerst 1530 von Agricola unter dem Namen *Bisemutum* als eigentümliches Metall beschrieben. Die sich bei früheren Schriftstellern findende Bezeichnung *Marcasita* ist für verschiedene Erze und Metalle gebraucht worden. Die Eigenschaften des Wismuts lehrte Pott 1739, die Reaktionen desselben Bergmann kennen.

Vorkommen. Wismut kommt gediegen, jedoch ziemlich selten in der Natur vor, hauptsächlich im Granit, Gneis, Glimmerschiefer und Hornblendenschiefer im sächsischen Erzgebirge, in Kalifornien, Mexiko, Bolivien. Natürlich sich findende Wismutverbindungen sind Wismutglanz oder Bismutit, Bi_2S_3 , Wismutocker oder Bismit Bi_2O_3 , Kupferwismutglanz ($3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3$) und Tetradymit. $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$. In geringer Menge kommt Wismut auch in vielen Blei- und Silbererzen vor.

Gewinnung. Man schmilzt das Wismut aus dem begleitenden Gestein aus (Aussaigern des Metalls). Um das solcher Art gewonnene Element von verunreinigenden Metallen zu befreien, schmilzt man es nochmals auf einer geneigten, mit Holzfeuer geheizten Eisenplatte langsam nieder und fängt das abfließende reine Metall in flachen eisernen Schalen auf, worin es kristallinisch erstarrt. Auch folgende Gewinnungsweise ist, besonders in Sachsen, gebräuchlich: Die Wismut führenden Erze werden geröstet, mit starker Salzsäure ausgezogen und die Lösungen mit Wasser verdünnt. Wismutoxychlorid scheidet sich aus. Es wird in Salzsäure gelöst, mit Wasser nochmals gefällt und sodann in Graphittiegeln und Beifügung von Kalk, Kohle und Schlacke auf Wismut verschmolzen.

Eigenschaften. Wismut ist ein metallglänzendes, sprödes Element von eigentümlich rötlichem Schein und großblättrig kristallinischem Gefüge. Spez. Gew. $9,7^0$ Schmelzpunkt 269^0 . Bei Luftzutritt verbrennt es mit bläulicher Flamme. An der Luft verändert es sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht; beim Erhitzen unter Luftzutritt überzieht es sich mit einer gelben Oxydschicht. Das Wismut ist unlöslich in verdünnter Salz- und Schwefelsäure, wird aber von Salpetersäure schon in der Kälte gelöst:



Fügt man viel Wasser zu der Lösung des Wismutnitrats, so wird ein weißes basisches Salz gefällt.

Wismut bildet mit Metallen, namentlich mit Blei und Zinn, niedrigschmelzende, sog. leichtflüssige Legierungen. Diese finden als Schnellot, zum Abklatschen (Klischieren) von Holz-schnitten u. s. w. Verwendung. Solche Legierungen sind unter den Namen Rose'sches Metall (Wismut 2, Blei 7, Zinn 1, bei $93,75\%$ schmelzend), Newton'sches Metall (Wismut 8, Blei 5, Zinn 3, bei $94,5\%$ schmelzend), Wood'sches Metall (Wismut 15, Blei 8, Zinn 3, Cadmium 3, bei 68^0 schmelzend) bekannt. Unter Wismutbronze, welche wegen ihrer Widerstandsfähigkeit gegenüber dem oxydierenden Einfluß der atmosphärischen Luft geschätzt ist, versteht man eine Legierung aus Wismut 1, Nickel 24, Kupfer 25, Antimon 50 Teilen.

In kolloidaler Form erhält man Wismut als braune Lösung durch Eintragen von alkalischer Wismuttartratlösung in alkalische Zinnchlorürlösung.

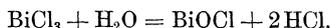
Kolloidale Lösungen sind Pseudolösungen, d. h. es befinden sich die betreffenden Stoffe in außerordentlich feiner Suspension in einer Flüssigkeit, so daß diese den Charakter einer Lösung hat. Sie

läßt sich durch Filtrierpapier filtrieren; die Kolloide besitzen aber nicht die Fähigkeit, durch Pergamentpapier zu diffundieren. Die Aggregate, zu welchen die Moleküle der Kolloide zusammengeballt sind, sind zu groß, um die Membran zu durchdringen, wohl aber ist dies möglich durch das porösere Filtrierpapier. Man kann in den „Pseudolösungen“ die Teilchen in der Komplementärfarbe durch starke Seitenbeleuchtung (Tyndall-Phänomen) und gleichzeitige Vergrößerung im Ultramikroskop erkennen. Die „lösliche“ Form der Kolloide (die Hydrosole) läßt sich in die unlösliche unter gewissen Bedingungen überführen. Die nicht mehr lösliche Form, die sich vielfach gelatinös ausscheidet, nennt man Hydrogel (abgeleitet von Gelatum).

Verbindungen des Wismuts mit den Halogenen.

Wismutchlorid, Chlorwismut, Bismutum chloratum, Butyrum Bismuti, BiCl_3 , erhält man beim Erhitzen von Wismut in Chlorgas.

Es bildet eine weiße Masse, welche von viel Wasser in Wismutoxychlorid übergeführt wird:



Das Wismution Bi^{\dots} ist neben Wasser nicht beständig.

Die im Wismutoxychlorid enthaltene einwertige Gruppe BiO , Bismutyloxyd, findet sich in allen basischen Wismutsalzen.

Wismutjodid, Jodwismut, BiJ_3 , bildet große Kristalle, die beim Erhitzen eines Gemisches von 20 T. Jod und 35 T. Wismutpulver entstehen. Nach eingetretener Verbindung treibt man das überschüssige Jod mittelst eines Kohlendioxidstromes aus und erhitzt dann weiter, bis die Verbindung sublimiert.

Wismutoxyjodid, Bismutum oxyjodatum, BiOJ , wird als Antisepticum bei eiternden Wunden usw. benutzt. Es bildet ein lebhaft ziegelrotes Pulver.

Darstellung. Man löst 9,5 g kristallisiertes Wismutnitrat unter schwachem Erwärmen in 12–15 ccm konzentrierter Essigsäure und gießt unter Umrühren allmählich in eine Lösung von 3,2 g Kaliumjodid und 5,5 g kristallisiertem Natriumacetat in 250 g Wasser ein. Die Wismutlösung erzeugt einen Niederschlag von grünlich-brauner Farbe, welche anfangs in zitronengelb übergeht, bei weiterem Zusatz der Wismutlösung aber ziegelrot wird. Man wäscht den Niederschlag auf einem Filter aus und trocknet ihn bei 100°.

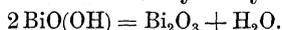
Als ausgezeichnetes Reagens auf Alkaloide dient eine **Kaliumwismutjodidlösung**, welche wie folgt bereitet wird: Man löst 80 g Wismutsubnitrat in 200 g Salpetersäure vom spez. Gew. 1,18 (30%) und gießt diese Lösung in eine konz. Lösung von 272 g Jodkalium in Wasser. Nach dem Auskristallisieren des Salpeters verdünnt man die Flüssigkeit auf 1 Liter.

Hydroxyde und Oxyd des Wismuts.

Gießt man die Lösungen von Wismutnitrat in kalte verdünnte Natronlauge langsam ein, so wird nicht das normale Hydroxyd $\text{Bi}(\text{OH})_3$ gefällt, sondern unter Wasserabspaltung bildet sich $\text{BiO}(\text{OH})$:



Beim Erhitzen des Wismutmonohydroxyds hinterbleibt Bi_2O_3 :



Wismutoxyd, Bi_2O_3 , gelbe Masse, welche in der Glühhitze zu einer rotbraunen Flüssigkeit schmilzt und beim Erkalten kristallinisch

erstarrt. Wismutoxyd entsteht auch beim Schmelzen von Wismut an der Luft oder beim Erhitzen von Wismutnitrat.

Salze des Wismuts.

Wismutnitrat, Salpetersaures Wismut, Bismutum nitricum, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, Mol. Gew. 484,1 wird durch Auflösen von Wismut in Salpetersäure nach dem Eindampfen der Lösung in Kristallen erhalten.

Darstellung. Man gewinnt Wismutnitrat, indem man 5 Teile rohe Salpetersäure mit der gleichen Gewichtsmenge Wasser vermischt und in das auf 75—90° erhitzte Gemisch 2 Teile Wismut ohne Unterbrechung in kleinen Mengen einträgt. Wenn die anfangs heftige Einwirkung sich gegen das Ende abschwächt, so wird sie durch verstärktes Erhitzen unterstützt. Die Wismutlösung wird nach mehrtägigem Stehen klar abgegossen (das Arsen hat sich hierbei als Wismutarsenat unlöslich abgeschieden) und zur Kristallisation eingedampft. Die erhaltenen Kristalle werden mit kleinen Mengen Wasser, das mit Salpetersäure angesäuert ist, einige Male abgespült und bei Zimmertemperatur getrocknet.

Eigenschaften und Prüfung des Bismutum nitricum.

Farblose, durchsichtige Kristalle, die befeuchtetes Lackmuspapier röten, sich beim Erhitzen anfangs verflüssigen und darauf unter Entwicklung von gelbroten Dämpfen zersetzen. Wismutnitrat löst sich teilweise in Wasser unter Abscheidung eines weißen Niederschlags; dieses Gemisch wird durch Schwefelwasserstoffwasser schwarz gefärbt.

Die Prüfung erstreckt sich auf Blei- und Kupfersalze, Arsenverbindungen, auf Chloride, Sulfate und die Feststellung des Wismutgehaltes (s. Arzneibuch).

Dient zur Herstellung von Bismutum subgallicum, — subnitricum und subsalicylum.

Zur Bereitung des **Basischen Wismutnitrats**, Wismutsubnitrat, Bismutum subnitricum oder Magisterium Bismuti, werden die Kristalle des neutralen Nitrats mit 4 T. Wasser gleichmäßig zerrieben und unter Umrühren in 21 T. siedendes Wasser eingetragen.

Sobald der Niederschlag sich ausgeschieden hat, wird die überstehende Flüssigkeit entfernt, der Niederschlag gesammelt, nach völligem Abfließen des Filtrats mit einem gleichen Raumteil kalten Wassers nachgewaschen und nach Ablauf der Flüssigkeit bei 30° getrocknet. Das basische Wismutnitrat stellt ein weißes, mikrokristallinisches, sauer reagierendes Pulver dar.

Durch Einwirkung des Wassers wird aus dem Wismutnitrat Salpetersäure herausgenommen, deren Menge je nach der Dauer der Einwirkung des Wassers und der Höhe seiner Temperatur eine verschieden große ist.

Basisches Wismutnitrat besteht im wesentlichen aus der Verbindung $\text{BiO} \cdot \text{NO}_3$, welche wechselnde Mengen $\text{BiO}(\text{OH})$ und H_2O enthält. Unter genauer Befolgung obiger Vorschrift entspricht es der Zusammensetzung $4 \text{BiONO}_3 \cdot \text{BiO}(\text{OH}) \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

Prüfung des Bismutum subnitricum.

Das Präparat muß frei sein von Kohlensäure, von Blei-, Kupfer-, Calciumsalzen, Arsenverbindungen, Sulfat und Ammoniumsalzen. Ein sehr kleiner Chlorgehalt ist gestattet.

Löst man 0,5 g basisches Wismutnitrat in 5 ccm Salpetersäure, so darf die Hälfte der erhaltenen klaren Flüssigkeit, wenn mit 0,5 ccm Silbernitratlösung versetzt, höchstens eine opalisierende Trübung zeigen. Wird die andere Hälfte mit der gleichen Menge Wasser verdünnt und mit 0,5 ccm Baryumnitratlösung versetzt, so darf keine Trübung entstehen (Sulfat). Mit Natronlauge im Überschuß erwärmt, darf das Präparat Ammoniak nicht entwickeln.

Gehaltsbestimmung: Basisches Wismutnitrat muß beim Glühen 79 bis 82% Wismutoxyd hinterlassen, was einem Gehalte von 70,8 bis 73,5% Wismut entspricht.

Anwendung. Basisches Wismutnitrat wird zu kosmetischen Zwecken, besonders innerlich aber bei Magenleiden benutzt. Dosis 0,2 g bis 1 g dreimal täglich in Pulver oder Pillenform.

Wismutkarbonat, Kohlensaures Wismut, Bismutum carbonicum, $(\text{BiO})_2\text{CO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Ein Salz dieser Zusammensetzung entsteht beim Eintragen einer mit Hilfe von verdünnter Salpetersäure hergestellten Wismutnitratlösung in eine Lösung von Ammoniumcarbonat.

Nachweis der Wismutverbindungen.

Wismutverbindungen liefern auf der Kohle mit Natriumkarbonat erhitzt ein sprödes Metallkorn und einen gelben Beschlag.

Schwefelwasserstoff fällt aus Wismutlösungen braunschwarzes Wismutsulfid Bi_2S_3 . Kaliumjodid fällt aus Wismutlösungen BiJ_3 , bzw. rotbraunes Wismutoxyjodid. Wismutnitratlösung, in viel Wasser gegossen, trübt sich.

Alkalische Zinnchlorürlösung scheidet aus Wismutsalzen Wismut in schwarzen Flocken ab.

Bor.

Boron. B = 11. Dreiwertig.

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

Vorkommen. Bor kommt in der Natur vor als Borsäure (Sassolin) und in Form von Salzen derselben (Boraten). Unter den borsaurigen Salzen sind besonders der Borax oder Tinkal ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), der Boracit, ein Magnesiumborat-Magnesiumchlorid, $2\text{Mg}_3\text{B}_8\text{O}_{15} \cdot \text{MgCl}_2$, der Staßfurtit, $2\text{Mg}_3\text{B}_8\text{O}_{15} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, der Borocalcit oder Datolith, $2\text{CaB}_4\text{O}_7 \cdot \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, sowie der aus Kleinasien kommende Pandemit, ebenfalls ein Calciumborat, zu nennen. Auch in verschiedenen Pflanzen ist Bor in geringer Menge beobachtet worden.

Gewinnung. Man erhält Bor in amorpher Form durch Glühen eines Gemisches frisch geschmolzener Borsäure mit eisenfreiem Magnesiumpulver. Das so abgeschiedene Bor enthält sehr viel weniger Verunreinigungen als das nach früherer

Methode durch Reduktion von Borsäure mit metallischem Natrium erhaltene.

Verwendet man an Stelle des Natriums Aluminium, so löst sich das abgeschiedene Bor anfangs in dem überschüssigen Aluminium auf und scheidet sich beim Erkalten in glänzenden Kristallen ab. Diese sind jedoch durch einen Gehalt an Aluminium und Kohlenstoff verunreinigt.

Eigenschaften. Das amorphe Bor bildet ein abfärbendes, kastanienbraunes Pulver vom spez. Gew. 2,45, welches, an der Luft erhitzt, zu Borhäureanhydrid verbrennt. Das kristallisierte Bor besitzt nahezu die Härte, den Glanz und das Lichtbrechungsvermögen der Diamanten.

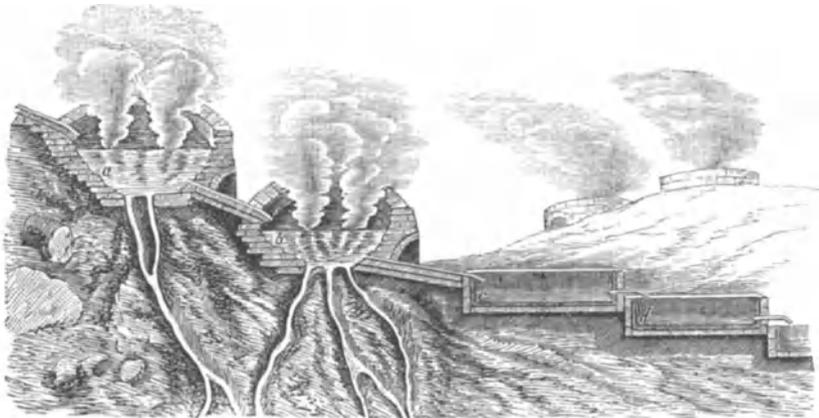


Abb. 35. Borsäure führende Dämpfe werden in Wasser geleitet.

Verbindungen des Bors mit Sauerstoff.

Oxyd:	Hydroxyde:
B_2O_3 Bortrioxyd (Borsäureanhydrid).	H_3BO_3 oder $B-OH$ Borsäure; $-OH$
	Von der Borsäure leiten sich ab:
	^{III} $B=O$
	$>O$ Pyroborsäure
	$B-OH$ (entstanden aus 4 Mol.
$H_2B_4O_7$ oder	$>O$ Borsäure durch Aus-
	$B-OH$ tritt von 5 Mol.
	$>O$ Wasser)
	$B=O$
und	Metaborsäure
	^{III} $=O$ (entstanden aus 1 Mol.
HBO_2 oder $B-OH$	Borsäure durch Aus-
	tritt v. 1 Mol. Wasser).

Bortrioxyd, Borsäureanhydrid, B_2O_3 , entsteht durch Erhitzen von Borsäure bis zum ruhigen Schmelzen und bildet eine farblose, glasartig durchsichtige Masse. Erst bei Weißglut verflüchtigt sich Bortrioxyd.

Borsäure, Acidum boricum, Acidum boracicum, H_3BO_3 , wird aus den in den vulkanischen Gegenden Toskanas der Erde entströmenden, Borsäure führenden Dämpfen (Soffioni, Fumarolen) gewonnen, welche in kleine natürliche Teiche (Lagoni) oder in mit Wasser gefüllte gemauerte Bassins geleitet werden (Abb. 35). Das gegen 2% Borsäure enthaltende Wasser wird in langen, flachen Bleipfannen, welche durch die Soffioni erwärmt werden, konzentriert, bis die Borsäure anfängt auszukristallisieren.

Man stellt Borsäure in Deutschland meist aus dem Pandermit dar, der mit Salzsäure zersetzt wird.

Gewinnung im kleinen. Man löst 50 g Borax in 100 g heißem Wasser und versetzt mit Salzsäure im Überschuß. Die nach dem Erkalten auskristallisierte Borsäure wird aus heißem Wasser umkristallisiert.

Eigenschaften und Prüfung des Acidum boricum.

H_3BO_3 . Mol. Gew. 62,0. Farblose, glänzende, schuppenförmige Kristalle, die sich fettig anfühlen oder ein weißes, feines Pulver. In 25 Teilen Wasser von 15°, in 3 Teilen siedendem Wasser, in etwa 25 Teilen Weingeist von 15°, auch in Glycerin löslich. Erhitzt man Borsäure auf ungefähr 70°, so entweicht Wasser, und es bildet sich Metaborsäure HBO_2 , bei gegen 160° geht diese unter abermaligem Wasserverlust in eine glasig geschmolzene Masse über, die sich beim starken Erhitzen aufbläht, allmählich ihr gesamtes Wasser verliert und Borsäureanhydrid B_2O_3 zurückläßt.

Versetzt man die 2proz. wässrige Lösung der Borsäure mit wenig Salzsäure, so färbt sich ein mit dieser Lösung getränktes Stück Kurkumapapier beim Eintrocknen braunrot. Beim Betupfen mit Ammoniakflüssigkeit geht die braunrote Färbung in Grün Schwarz über. Zur Erkennung der Borsäure dient ferner, daß ihre weingeistige Lösung oder diejenige in Glycerin angezündet mit grünesäuer unter Flamme brennt.

Die Borsäure kann durch Metalle (Kupfer, Blei, Eisen), oder durch Kalk, bzw. Calciumsalze oder Magnesiumsalze, oder durch anhängende Schwefelsäure oder Salzsäure (bzw. Sulfate und Chloride) verunreinigt sein (s. Arzneibuch).

Anwendung. Äußerlich als Desinfektionsmittel zum Einblasen in Nase, Kehlkopf, in 3proz. Lösung als Gurgelwasser; gegen Wundlaufen, als Schnupfpulver. Innerlich gegen Gärungsprozesse im Magen (Dosis 0,2 g bis 0,5).

Früher wurde Borsäure in sehr ausgedehntem Maße zur Konservierung von Nahrungsmitteln benutzt; ihre Verwendung zu diesem Zweck ist aber im Deutschen Reich durch Gesetz vom 18. Februar 1902 verboten.

Als Konservesalz wird ein Gemisch aus 2 Teilen Borsäure, 3 Teilen Kaliumnitrat und 5 Teilen Natriumchlorid benutzt. Glacialin ist ein Gemisch aus 18 Teilen Borsäure, 9 Teilen Borax, 9 Teilen Zucker und 6 Teilen Glycerin.

Über Borax und Natriumperborat s. Natriumverbindungen.

Gruppe des Kohlenstoffs und Siliciums.

Kohlenstoff. Silicium. Titan. Zirkonium. Germanium. Zinn.

Kohlenstoff.

Carboneum. C = 12. Vierwertig.

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

Kohlenstoff ist eines der wichtigsten Elemente. Die Zahl der Verbindungen, die er mit anderen Elementen eingeht, ist eine so große, daß man die Mehrzahl dieser Verbindungen, nämlich diejenigen mit Wasserstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, Stickstoff, ferner solche unter Hinzutritt von Schwefel, Phosphor u. s. w. aus der Betrachtung der anderen Elemente ausscheidet und sie als besonderen Lehrgegenstand behandelt: es sind das die Verbindungen der organischen Chemie.

Nur eine kleine Anzahl Verbindungen des Kohlenstoffs sollen neben den Erörterungen der Eigenschaften und des Verhaltens des Elementes selbst an dieser Stelle besprochen werden, und zwar die Verbindungen des Kohlenstoffs mit Sauerstoff und Schwefel. >

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

Der **Diamant**, der wertvollste aller Edelsteine, findet sich in Vorderindien, auf Borneo und Sumatra, in Süd- und Südwest-Afrika, am Ural, in Kalifornien, Brasilien u. s. w. in angeschwemmtem Boden, seltener in Gesteinen und in Meteoriten, in Transvaal im sogenannten „Blaugrund“, das sind infolge vulkanischer Tätigkeit gebildete Schuttmassen.

Diamant kristallisiert im regulären System und zeigt gewöhnlich gekrümmte Flächen und Kanten. Ein starkes Lichtbrechungsvermögen verbindet er mit großer Härte. Sein spezifisches Gewicht beträgt 3,5. Er ist in reinem Zustande farblos, oft durch geringe fremdartige Beimengungen rot, gelb, grün, blau, selbst schwarz gefärbt.

Trotz seiner großen Härte besitzt er nur geringe Festigkeit, er ist spröde und läßt sich pulvern. Er leitet die Wärme schlecht und ist ein Nichtleiter der Elektrizität. An der Luft oder im Sauerstoff auf 700—800° erhitzt, verbrennt er unter großer Lichtentwicklung zu Kohlendioxyd.

Diamanten werden mit ihrem eigenen Pulver geschliffen, nachdem sie vorher mit Hilfe eines feinen, messerförmigen Meißels gespalten („geschnitten“) sind. Die Kunst der Diamantschneiderei, welche besonders in Amsterdam eine hohe Ausbildung erfahren hat, bezweckt die Beseitigung fehlerhafter Stellen und die Herstellung von Flächen (Facetten). Die geschätzteste Form der Schmuckdiamanten ist die Brillantform.

Künstlich sollen Diamanten dadurch gewonnen worden sein, daß man Eisen bei sehr hoher Temperatur mit Kohlenstoff sättigt und dann plötzlich stark abkühlt. Die inneren Teile der so entstehenden Eisenkugel stehen beim schnellen Erstarren derselben unter hohem Druck, und hierbei kristallisiert der Kohlenstoff in Form von Diamanten heraus, die man beim nachfolgenden Zerschlagen der Eisenkugel vorfindet.

Graphit¹⁾, Graphites, Plumbago, Reißblei, Schreibblei ist auf den Lagern des Urgebirges, dem Granit und Gneis, in der Natur anzutreffen: am Altai in Sibirien, auf Grönland, in Kalifornien, auf Ceylon, in Böhmen, Mähren. Sein Hauptvorkommen in Deutschland ist auf die Umgegend von Passau beschränkt. Er bildet grauschwarze metallglänzende Massen vom spezifischen Gewicht 2,25, färbt stark ab, daher seine Anwendung als Füllmasse für „Blei“stifte. Graphit leitet Wärme und Elektrizität gut und wird deswegen in der Galvanoplastik angewendet. Da Graphit hohe Hitzegrade auszuhalten vermag, formt man auch Schmelztiegel (Graphittiegel, Passauer Tiegel) aus ihm. Im Sauerstoffstrom ist er noch schwieriger verbrennbar als Diamant, wird aber durch starke Oxydationsmittel in Graphitsäure $C_{11}H_4O_5$, oder Mellithsäure, $C_{12}H_6O_{12}$, übergeführt.

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

Amorpher Kohlenstoff oder **Kohle** findet sich in der Natur als Zersetzungsprodukt organischer Stoffe. Torf, Braunkohle, Steinkohle, Anthrazit sind solche hinsichtlich ihrer Bildung verschiedenen Zeitabschnitten angehörende Naturprodukte. Von diesen entsteht der Torf noch heutzutage durch Zersetzung der sog. Torfmoose (Sphagnum-Arten).

Der Torf enthält 50—60% Kohlenstoff; in den Braunkohlen schwankt der Kohlenstoffgehalt zwischen 60 und 75%. Die Braunkohlen sind zufolge der allmählichen Verkohlung versunkener Wälder gebildet worden. Taxodium-Stämme sind besonders das Material zur Bildung der Braunkohlen gewesen. Sie werden teils als Heizmaterial verwendet, teils der trockenen Destillation unterworfen und liefern hierbei eine Reihe der für die Technik wertvollsten Stoffe (Paraffin, Solaröl, Photogen, Grude). Pulverige und erdige Braunkohle wird, zuweilen unter Zusatz von Teer, durch Pressen zu Stücken geformt und als Brikettes für Heizzwecke in den Handel gebracht.

Die Steinkohlen oder fossile Kohlen gehören einer noch viel älteren Zeit als die Braunkohlen an und sind durch die verkohlende Zersetzung von Pflanzen gebildet worden, welche der Klasse der Baumfarne entstammen. Die mächtigen Stämme sind vielfach übereinander geschichtet und durch eigenen Druck, sowie durch andere Naturkräfte zusammengedrückt worden, so daß nach der vor

¹⁾ Abgeleitet von *γράφειν*, graphein, schreiben.

sich gegangenen Verkohlung von dem Bau des Holzes nur noch wenig zu erkennen ist.

Steinkohlen besitzen eine glänzend schwarze Farbe und lassen sich in kleinere Stücke mit eckigen scharfen Kanten leicht zerschlagen. Der Gehalt an Kohlenstoff beträgt 75—90 %. Sie finden sich oft in großen Ablagerungen (in Schichten, Steinkohlenflötze genannt) in Deutschland (Oberschlesien, Zwickau, Ölsnitz, Ruhr- und Saargegend), Österreich, Belgien, Frankreich und England (Newcastle, Leeds, Manchester, Sheffield) und Rußland (Donezgebiet).

Der Hauptmenge nach wird die Steinkohle zu Heizzwecken verwendet. Der gewaltige Aufschwung der Industrie im Laufe des vorigen Jahrhunderts ist in erster Linie auf die allgemeinere Verwendung der Steinkohle als Heizmaterial für Dampfkessel zurückzuführen. Außerdem dient Steinkohle zur Bereitung von Leuchtgas und liefert dabei eine Reihe wertvoller Nebenprodukte, von denen der Steinkohlenteer das Material für viele organische Verbindungen, insbesondere für Benzol, Toluol, Naphthalin, Phenole u. s. w., des weiteren das Gaswasser das Ausgangsmaterial für die Gewinnung von Ammoniak und Ammoniumsalzen bildet. In den Retorten, in welchen die Steinkohlen zwecks Gewinnung der genannten Stoffe einer trockenen Destillation unterworfen werden, hinterbleibt eine poröse Kohle, der Coaks oder Koks, welcher als Brennstoff und zur Füllung von Glover- und Gay-Lussac-Türmen in den Schwefelsäurefabriken Verwendung findet.

Die älteste fossile Kohle ist der Anthrazit mit einem Gehalt von gegen 95 % Kohlenstoff; die glänzenden schwarzen Massen haben muscheligen Bruch.

Der auf künstlichem Wege durch „Verkohlung“ hergestellte Kohlenstoff führt je nach seiner Herkunft verschiedene Namen: Holzkohle, die durch Aufsichten von Holzstücken und langsames Verschwelen in mit Erde bedeckten Haufen, den Meilern, hergestellt wird; Ruß, durch unvollständige Verbrennung von Kienholz, Teer, die feineren Sorten durch Verbrennen von Naphthalin, Kampfer, Sesamöl und sonstigen Ölen erhalten, und als Tusche und Druckerschwärze verwendet; Tierkohle durch Verkohlen von Blut, Knochen oder anderen tierischen Substanzen gewonnen und demgemäß als Blut-, Knochenkohle, Spodium, Beinschwarz, gebranntes Elfenbein, Ebur ustum oder allgemein als Carbo animalis bezeichnet; Zuckerkohle durch Verkohlen von Zucker dargestellt.

Die künstlich gewonnene Kohle ist porös; sie nimmt Gase auf und gibt sie beim Erhitzen wieder ab. Auch organische Riechstoffe, Farbstoffe, Alkaloide und Glykoside werden aus Lösungen aufgenommen, diese also geruch- oder farblos gemacht oder entbittert. Tierkohle wird daher zum Entfärben von Flüssigkeiten (in den Zuckerfabriken), zur Verbesserung des Trinkwassers (Kohlefilter), zum Haltbarmachen des Fleisches, welches mit gepulverter Kohle eingerieben wird, u. s. w. angewendet.

An der Luft erhitzt, verbrennt die Kohle unter starker Wärmeentwicklung zu Kohlendioxyd, bei mangelndem Luftzutritt zu Kohlen-

oxyd. Da die Kohle bei Glühhitze vielen Metalloxyden den Sauerstoff zu entziehen vermag, wird sie als wichtiges Reduktionsmittel bei der Gewinnung, dem „Ausbringen“, der Metalle, benutzt.

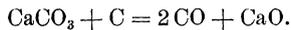
Verbindungen des Kohlenstoffs mit Sauerstoff.

Kohlenstoff bildet mit Sauerstoff folgende Oxyde:

<p>Oxyde:</p> <p>C_2O_2 Kohlensuboxyd CO Kohlenoxyd CO_2 Kohlendioxyd (Kohlensäureanhydrid)</p>	<p>Hydroxyde:</p> <p>H_2CO_3 Kohlensäure (in freier Form nicht beständig, es leiten sich von dieser Form aber die kohlen-sauren Salze ab). $H_2C_2O_6$ Überkohlen-säure.</p>
---	--

Kohlenoxyd, CO , bildet sich durch unvollständige Verbrennung von Kohle bei mangelndem Luftzutritt.

Man kann es gewinnen, indem man Kohlendioxyd über glühende Kohlen leitet. Zu dem Zwecke erhitzt man ein Gemenge von Calciumkarbonat und Kohle in Retorten. Calciumkarbonat zerfällt hierbei in Calciumoxyd und Kohlendioxyd, und letzteres wird durch die Kohle reduziert:



Zu Heizzwecken in der Technik erzeugt man in besonderen Öfen (Generatoren) durch ungenügende Verbrennung von zu hohen Schichten aufgetürmten Kohlen mit Luft ein brennbares Gemenge von Kohlenoxyd und Stickstoff (Generatorgas).

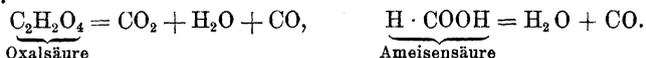
Beim Überleiten von überhitztem Wasserdampf über glühende Kohlen wird neben Kohlenoxyd Wasserstoff gebildet:



Dies Gemenge von Kohlenoxyd und Wasserstoff ist brennbar und unter Zusatz kohlenstoffhaltiger Substanzen als „Wassergas“ zu Beleuchtungszwecken benutzbar. Ein Gemenge von Wasserstoff und Kohlenoxyd entsteht auch, wenn der elektrische Lichtbogen unter Wasser zwischen Kohlenspitzen übergeht.

Dowsongas nennt man ein Gemenge von Generatorgas (s. o.) und Wassergas.

Für Laboratoriumszwecke gewinnt man Kohlenoxyd in reinem Zustande beim Erwärmen von Oxalsäure (s. Organ. Teil!) oder Ameisensäure mit konz. Schwefelsäure in einem in ein Sandbad gesetzten Kolben:



Die Schwefelsäure wirkt wasserentziehend auf die Oxalsäure bzw. Ameisensäure. Man leitet das Gas durch Natronlauge, um das in ersterem Falle nebenher gebildete Kohlendioxyd zu binden und fängt das Kohlenoxyd über Wasser auf.

Es ist ein farb- und geruchloses Gas. In Wasser ist es nur wenig löslich, wohl aber wird es von einer ammoniakalischen oder

salzsauren Lösung des Cuprochlorids (Kupferchlorürs) Cu_2Cl_2 , absorbiert. Beim Erhitzen der Lösung wird die Verbindung wieder zerlegt. Mit Chlor vereinigt es sich bei Einwirkung des Sonnenlichts zu Kohlenoxychlorid, COCl_2 , einem erstickend riechenden Gas, das unter dem Namen Phosgen gas (abgeleitet von $\varphi\omega\varsigma$, phos, Licht und $\gamma\epsilon\nu\delta\omega$, gennao, ich erzeuge, weil seine Bildung aus CO und Cl_2 das Sonnenlicht erfordert), bekannt ist.

Mit Nickel und Eisen verbindet sich Kohlenoxyd direkt zu den Verbindungen $\text{Ni}(\text{CO})_4$, Nickeltetrakarbonyl, und $\text{Fe}(\text{CO})_5$, Eisenpentakarbonyl. Als starkes Reduktionsmittel führt Kohlenoxyd in der Glühhitze Metalloxyde, wie Eisenoxyd und Kupferoxyd, in Metalle über. In Palladiumchlorurlösung bewirkt es die Abscheidung von Palladium.

Kohlenoxyd brennt mit schwach leuchtender, blauer Flamme.

Es ist sehr giftig; es wandelt das Oxyhämoglobin des Blutes in Kohlenoxydhämoglobin um. Ein Tier, welches eine halbe Stunde in einer Atmosphäre atmet, welche 0,12 bzw. 0,07% CO enthält, absorbiert eine genügende Menge, um die Hälfte, bzw. den vierten Teil seiner roten Blutkörperchen zur Sauerstoffaufnahme unfähig zu machen (Gréhan t). Bei einem Gehalt der Luft von 0,19% Kohlenoxyd starben Kaninchen (Biefel und Poleck).

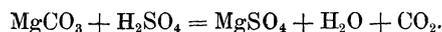
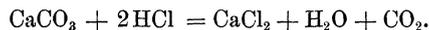
Die infolge Einatmens von Kohlendunst oder Leuchtgas vorkommenden Todesfälle von Menschen sind die Folge einer Kohlenoxydvergiftung. Das Blut solcher Vergifteter ist kirschrot gefärbt. Der Kohlenoxydgehalt des Blutes läßt sich auf spektroskopischem Wege nachweisen.

Kohlendioxyd, Kohlensäureanhydrid, CO_2 , meist als Kohlensäure bezeichnet, findet sich im freien Zustand in der atmosphärischen Luft durchschnittlich zu 0,04%, in vielen Mineralwässern und Solen (oft bis zu 90 Volumprozent im Wasser gelöst) und in kleinen Mengen in den Quellwässern. In vulkanischen Gegenden entströmt es gasförmig der Erde, so an vielen Orten der Eifel im Rheinland, bei Sondra in Sachsen-Koburg, in der Hundsgrotte bei Neapel und anderswo. Kohlensäure Salze, Karbonate, sind Kreide, Marmor, Kalkstein, Magnesit. Das in der Atmosphäre befindliche Kohlendioxyd ist durch Verbrennen kohlenstoffhaltiger Stoffe entstanden, ferner durch die Atmungsvorgänge der Menschen und Tiere, durch die Prozesse der Gärung, der Fäulnis und Verwesung organischer Stoffe.

Man gewinnt Kohlendioxyd durch Glühen von Calciumkarbonat (Kalkstein):



oder indem man Calciumkarbonat oder Magnesiumkarbonat oder andere Karbonate mit verdünnten Mineralsäuren zersetzt:



Kohlendioxyd entweicht hierbei unter lebhaftem Aufbrausen.

Es ist ein farbloses, schwach säuerlich schmeckendes Gas vom spezifischen Gewicht 1,53. Ein Liter Kohlendioxyd wiegt bei 0° und 760 mm Druck 1,965 g. Wegen seiner Schwere läßt es sich von

einem Gefäß in ein anderes ausgießen. Durch starken Druck (bei 0° und 34 Atmosphären oder bei gewöhnlicher Temperatur und 50 bis 60 Atmosphären) läßt sich Kohlendioxyd zu einer farblosen, leicht beweglichen Flüssigkeit verdichten, die, in Stahlzylinder eingeschlossen, unter dem Namen „flüssige Kohlensäure“ in den Verkehr gelangt. Die Verflüssigung des Kohlendioxyds muß unterhalb 30,9°, seiner kritischen Temperatur, bewirkt werden.

Läßt man verflüssigtes Kohlendioxyd aus dem Stahlzylinder ausströmen, indem man über die Ausströmöffnung einen Sack streift, so wird durch die entstehende Verdunstungskälte Kohlendioxyd fest und als schneeige Masse in dem Sack zurückgehalten. Die Temperaturerniedrigung, welche infolge des Verdunstens von flüssigem Kohlendioxyd eintritt, beträgt gegen -78° , wobei dann der Übergang vom flüssigen in den festen Zustand eintritt.

Mit Äther übergossen, wird das feste Kohlendioxyd in eine breiige Masse umgewandelt, welche als Kältemischung dient.

Da festes Kohlendioxyd stets von einer Gasschicht umgeben ist, so kann man es trotz seiner sehr niedrigen Temperatur unbesorgt kurze Zeit in die Hand nehmen, denn es berührt nicht direkt die Haut. Preßt man es aber zwischen den Fingern, dann ruft es schmerzhaftes Blasen, die Ähnlichkeit mit Brandblasen besitzen, hervor.

Kohlendioxyd vermag weder die Atmung noch die Verbrennung zu unterhalten; es ersticken daher lebende Wesen in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre, und brennende Stoffe verlöschen darin. Gießt man Kohlendioxyd über eine brennende Kerze, so erlischt sie.

Von Wasser wird Kohlendioxyd in erheblicher Menge gelöst; bei 0° werden gegen 1,79 Raumteile, bei 14° ein gleicher Raumteil aufgenommen. Bei vermehrtem Druck nimmt das Lösungsvermögen in der Weise zu, daß bei 2, 3 u. 4 Atmosphären-Druck, nahezu 2, 3, 4 Raumteile des Gases gelöst werden. Hebt man den Druck auf, so entweicht Kohlendioxyd unter Aufbrausen. Hierauf beruht das Moussieren von Selters- und Sodawasser, des Champagners, Bieres und anderer kohlenensäurehaltiger Getränke.

Zur Herstellung von künstlichem Selterswasser werden 160 g kristallisiertes Natriumkarbonat, 30 g Natriumchlorid, 10 g kristallisiertes Natriumsulfat auf 100 Liter Wasser gelöst und die Lösung mit Kohlendioxyd bei einem Überdruck von 4 bis 5 Atmosphären zum Abfüllen auf Flaschen, oder 9–10 Atmosphären zum Abfüllen auf Syphons imprägniert. Zur Herstellung von Sodawasser werden 180 g kristallisiertes Natriumkarbonat, 6 g Natriumchlorid und 14 g Kaliumkarbonat auf 100 Liter Wasser gelöst und diese Lösung mit Kohlendioxyd imprägniert.

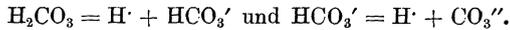
Erhitzt man eine kohlenensäurehaltige Flüssigkeit, so wird die Gesamtmenge des gelösten Kohlendioxyds ausgetrieben.

Zur Erkennung des Gases benutzt man sein Verhalten gegen Kalk- oder Barytwasser, in welchem es die Bildung unlöslicher kohlen-saurer Salze (Calcium- oder Baryumkarbonat) bewirkt und deshalb in den betreffenden Lösungen eine Trübung hervorruft. Ein an

einem Glasstabe hängender Tropfen Kalkwasser wird in einer Kohlendioxydatmosphäre bald undurchsichtig.

Die Verwendung des Kohlendioxyds ist eine sehr mannigfaltige. Bedeutende Mengen des Gases dienen zur Herstellung von Natriumbikarbonat, von kohlenensäurehaltigen Getränken, zur Gewinnung von Bleiweiß, von Soda nach dem Ammoniak-Soda-Verfahren, von Salizylsäure.

Da bei dem Lösen von CO_2 in Wasser die gelöste Menge Kohlendioxyd dem Drucke proportional ist (s. oben), so kann dasselbe mit dem Wasser in nur unwesentlichem Grade sich zu einem Hydrat verbinden. Da aber die wässrige Lösung des Kohlendioxyds eine schwach saure Reaktion besitzt, so muß man immerhin die Anwesenheit von Wasserstoffionen in der Lösung annehmen. Es wird sich also wohl ein Teil des Kohlendioxyds mit dem Wasser zu H_2CO_3 verbinden und dieser in Wasserstoffionen und Säureanionen dissoziieren:



Da die durch die zweite Gleichung charakterisierte Dissoziation nur in Spuren und die erste nur in geringem Grade stattfindet, so ist die Kohlensäure eine sehr schwache Säure.

Die von ihr sich ableitenden Salze sind entweder saure oder primäre Karbonate, z. B. NaHCO_3 saures Natriumkarbonat (Natriumbikarbonat) oder neutrale oder sekundäre Karbonate wie das Natriumkarbonat (Soda) Na_2CO_3 .

Überkohlenensäure, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_6$, wird in ihren der Formel $\text{CO} \begin{array}{c} \text{I} \quad \text{I} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OR} \quad \text{RO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \text{CO}$

entsprechenden Alkalisalzen erhalten, wenn man bei -10° gesättigte Lösungen der Alkalkarbonate bei -10° bis -16° elektrolysiert. Die Perkarbonate scheiden sich dabei an der Anode aus.

Verbindung des Kohlenstoffs mit Schwefel.

Kohlensulfid, Schwefelkohlenstoff, Carboneum sulfuratum.

Kohlendisulfid, Alcohol sulfuris, CS_2 , bildet sich beim Überleiten von Schwefeldampf über glühende Kohlen. Der destillierende rohe Schwefelkohlenstoff wird von beigemengtem Schwefel, Schwefelwasserstoff und von Kohlenwasserstoffen dadurch befreit, daß man wiederholt unter Zugabe von Kalk, Blei- oder Kupfersalzen oder metallischem Quecksilber destilliert.

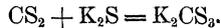
Völlig reines Kohlensulfid ist eine farblose, stark lichtbrechende, nur wenig riechende Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,272 und Siedepunkt 46° . In Wasser löst sich Kohlensulfid nicht; sein Dampf ist leicht entzündlich und verbrennt an der Luft zu Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd: $\text{CS}_2 + 3\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{SO}_2$.

Mit atmosphärischer Luft oder Sauerstoff gemengt, bildet Kohlendisulfiddampf beim Anzünden heftig explodierende Gemische. Die Entzündung solcher findet schon durch Zusammentreffen mit warmen Metallteilen statt. Gießt man einige Tropfen Kohlendisulfid in einen mit atmosphärischer Luft gefüllten Zylinder und mischt durch mehrmaliges Umschwenken des verschlossen gehaltenen Zylinders, so ver-

brennt das Gasgemisch, wenn angezündet, mit pfeifendem Ton. Enthält hingegen der Zylinder Sauerstoff, so explodiert das Gemisch mit hellem Knall.

Mit Alkohol und Äther mischt sich Kohlendisulfid in jedem Verhältnis. Jod wird von ihm mit violetter Farbe aufgenommen.

Fügt man Kohlendisulfid zu Alkalisulfiden, so entstehen sulfokohlensäure Salze:



Auf Zusatz von Salzsäure zu dieser Lösung scheidet sich die Sulfokohlensäure, H_2CS_3 , als rotbraunes Öl ab, das sich schnell zersetzt.

Wird Kohlendisulfid mit alkoholischem Ammoniak erwärmt, so entsteht das Ammoniumsalz der Thiocyanensäure oder Rhodan ammonium:



Anwendung. Schwefelkohlenstoff ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für Schwefel, gelben Phosphor, Kautschuk, Fette, Öl, Harze u. s. w. und findet deshalb eine weitgehende Anwendung in der Technik.

Silicium.

Si = 28,3. Vierwertig. Das amorphe Silicium wurde 1823 von Berzelius zuerst dargestellt, das kristallisierte erst 1854 von St. Claire-Deville und Wöhler. Der Name Silicium leitet sich ab von silex, der Kieselstein.

Vorkommen. Silicium kommt nur in Verbindung mit Sauerstoff als Kieselsäure und in Form von Salzen dieser in der Natur vor. Aus mehr oder weniger reinem Siliciumdioxid oder Kieselsäureanhydrid besteht der Bergkristall, Quarz, Quarzsand, der Feuerstein, Achat. Rauchtropas ist braungefärbter Bergkristall, Amethyst violett gefärbter. Die Hauptbestandteile des Tons, des Feldspats, Granits, der Porzellanerde und vieler anderer Mineralien sind kieselsäure Salze.

Gewinnung und Eigenschaften. In amorphem Zustande erhält man Silicium durch Glühen eines Gemenges von Kieselfluorkalium mit Kalium, Auskochen der erkalteten Reaktionsmasse mit Wasser und darauffolgend mit verdünnter Salzsäure.

Kristallinisch wird Silicium gewonnen durch Zusammenschmelzen von Kieselsäure mit Kieselfluorkalium im elektrischen Schmelzofen bei etwa 900°, während man in die flüssige Masse Aluminium einträgt. Aus geschmolzenem Zink kristallisiert das Silicium am besten. Das Zink löst man mit Salzsäure heraus.

Amorph bildet Silicium ein dunkelbraunes, glanzloses Pulver, kristallisiert bräunliche Kristallnadeln oder schwarze, glänzende Oktaëder oder sechsseitige Blättchen.

Amorphes Silicium verbrennt an der Luft, wenn es stark erhitzt wird. Kristallisiertes Silicium verändert sich beim Erhitzen nur wenig. Von kochender Natronlauge wird amorphes Silicium leicht gelöst unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung von Natriumsilikat:

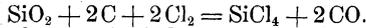


Mit Metallen verbindet sich Silicium zu Siliciden, mit Kohlenstoff zu Siliciumcarbid CSi . Dieses findet wegen seiner großen Härte unter dem Namen *Carborundum* Anwendung als Schleifmittel.

Durch Mineralsäuren wird Silicium nicht verändert.

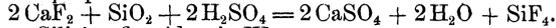
Verbindungen des Siliciums mit den Halogenen.

Siliciumchlorid, SiCl_4 , bildet sich beim Überleiten eines starken Chlorstromes über ein Gemisch von Sand und Kohle, welches in einem Rohr zum Glühen erhitzt wird:

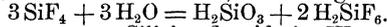


Beim Erhitzen von Silicium im Chlorwasserstoffstrom entsteht neben Siliciumchlorid auch Siliciumchloroform, SiHCl_3 .

Siliciumfluorid, SiF_4 . Es entsteht unter Feuererscheinung durch direkte Vereinigung der Elemente. Man erhält es ferner durch Erwärmen eines Gemenges von Flußspatpulver und Sand mit konz. Schwefelsäure:



Läßt man Siliciumfluorid mit Wasser zusammentreten, so entsteht neben Kieselfluorwasserstoffsäure Metakieselsäure, die sich gallertartig abscheidet:



Um beim Austreten von Siliciumfluorid in Wasser ein Verstopfen des Glasrohres zu verhindern, läßt man das Ende des Rohres in Quecksilber eintauchen und schichtet darüber das Wasser.

Kieselfluorwasserstoffsäure bildet mit Baryum und Kalium schwerlösliche Salze. Sie wird zum Härten von Gipsabdrücken benutzt.

Verbindungen des Siliciums mit Sauerstoff.

Oxyde:

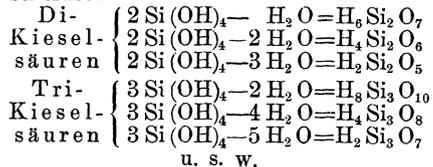
SiO_2 Siliciumdioxid oder Kieselsäureanhydrid.

Hydroxyde:

H_4SiO_4 Orthokieselsäure (in reinem Zustande nicht bekannt).

H_2SiO_3 Metakieselsäure.

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



Siliciumdioxid, Kieselsäureanhydrid, SiO_2 , findet sich als Bergkristall, Quarz u. s. w. in der Natur und wird auf künstlichem Wege durch Glühen von Kieselsäure als weißes Pulver erhalten. Man gewinnt die

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

Die frisch gefällte Kieselsäure löst sich in Wasser, noch besser in verdünnter Salzsäure. Fügt man daher eine Natriumsilikatlösung

zu überschüssiger verdünnter Salzsäure, so bleibt die Kieselsäure gelöst. Durch Dialyse (Abb. 36) kann man das entstandene Natriumchlorid und die Salzsäure entfernen, während die Lösung der reinen Kieselsäure im Dialysator *g* zurückbleibt. Dieser besteht aus einem Glasgefäß, dessen Boden aus Pergamentpapier hergestellt ist. Wird der Dialysator in ein weites, mit Wasser gefülltes Gefäß gehängt, so durchdringen das Natriumchlorid und die überschüssige Salzsäure als Kristalloidsubstanzen die Membran, während die Kieselsäure als Kolloidsubstanz nur sehr geringes Diffusionsvermögen besitzt. Das Wasser des äußeren Gefäßes wird öfter erneuert. Die wässrige Kieselsäurelösung läßt sich durch Eindampfen konzentrieren, wobei sie jedoch leicht zu einer Gallerte geht.

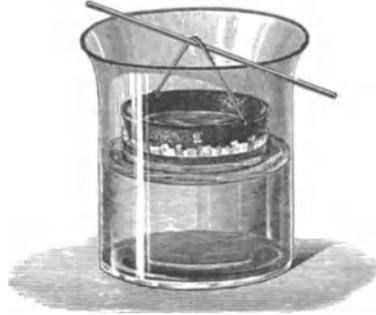


Abb. 36. Vorrichtung zum Dialysieren.

Die Salze der Kieselsäure heißen Silikate. Glas ist ein Gemisch von Alkalisilikaten mit Calcium-, Blei- und anderen Silikaten. (Vgl. unter Calciumverbindungen).

Man erkennt Kieselsäure und Silikate beim Erhitzen dieser in der Phosphorsalzperle. Diese wird aus Ammoniumnatriumphosphat erhalten, $\text{Na}(\text{NH}_4)\text{HPO}_4$, das beim Erhitzen in der Schlinge eines Platindrahtes in Natriummetaphosphat übergeht:



Kieselsäure zeigt in der Phosphorsalzperle ein sog. Kieselskelett, das heißt in der heißen Metaphosphatperle schwimmt die Kieselsäure als ein weißer Stoff, während Metalloxyde von der Perle vielfach mit bestimmten Färbungen gelöst werden.

Zinn.

Stannum. Sn = 119. Zwei- und vierwertig. Zinn ist seit den ältesten Zeiten bekannt.

Vorkommen. Zinn findet sich in der Natur an Sauerstoff gebunden als Zinnstein, SnO_2 , besonders in Cornwallis (England), Banca, Malacca (Ostindien), Peru, Australien, im sächsischen Erzgebirge bei Altenberg, seltener in Verbindung mit Schwefel als Zinnkies oder Stannin, SnS_2 . Der Zinnkies enthält meist Kupfer und Eisen.

Gewinnung. Die Gewinnung des Zinns geschieht aus dem Zinnstein durch Reduktion mit Kohle in Schachtöfen.

Eigenschaften. Silberweißes, glänzendes, weiches Element von metallischen Eigenschaften. Spez. Gew. 7,29. Schmelzpunkt 232° , Siedepunkt 1450° bis 1600° . Zinn ist ziemlich beständig an der Luft und verbrennt erst bei hoher Temperatur mit blendend weißem Licht zu Zinnoxid. Wird das Zinn auf 200° erhitzt, so ist es so spröde, daß man es pulvern kann. Das Zinn befindet sich mit Ausnahme an warmen Sommertagen in einem „metastabilen“ Zustande,

d. h. in einem Zustande, der außerhalb des eigentlichen Beständigkeitsgebietes liegt. Unterhalb 25° vermag es in das graue Zinn, eine pulverige Modifikation überzugehen. Kommt diese mit gewöhnlichem Zinn in Berührung, so zerfällt dieses langsam in graues Zinn (Zinnpest). Das spez. Gew. des grauen Zinns ist 5,8. Ätzt man die Oberfläche des geschmolzenen und erstarrten Zinns mit wenig Salzsäure, so werden oft in vielfacher Verzweigung Kristallisationen sichtbar (*Moirée métallique*). Beim Hin- und Herbiegen von Zinnstangen macht sich zufolge der kristallinen Beschaffenheit des Metalls ein knisterndes Geräusch bemerkbar (Zinn-*geschrei*). Die große Dehnbarkeit des Zinns gestattet ein Walzen und Ausschlagen zu dünnen Blättern (Blattzinn, Zinnfolie, Stanniol). Zinn wird von Salzsäure zu Stannochlorid, SnCl_2 , gelöst; Salpetersäure führt Zinn in Metazinnsäure über.

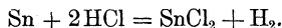
Zinn findet eine vielseitige Verwendung: Zinnfolie dient zum Umhüllen verschiedener Nahrungsmittel und Gebrauchsgegenstände. Mit einem Zinnüberzug versehen (verzinkt) werden leicht oxydierbare Metalle, wie Kupfer, Eisen (Weißblech), — Kessel, Pfannen, Leitungsröhren usw. werden verzinkt. — Schnellot ist eine Legierung von 1 T. Zinn mit $\frac{1}{6}$ bis $\frac{1}{2}$ T. Blei, unechtes Blattsilber besteht aus einer Legierung aus Zinn und Zink, Britanniametall aus 9 T. Zinn und 1 Teil Antimon. Als Spiegelbelag dient eine Zinn-Quecksilberlegierung (Zinnamalgam). Die Zinnlegierungen mit Kupfer s. beim Kupfer.

Von dem Zinn sind zwei Reihen von Verbindungen bekannt, in welchen es als zweiwertiges (Stannoverbindungen) und vierwertiges Element (Stanniverbindungen) auftritt.

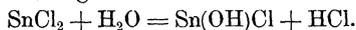
In den Salzlösungen bildet das Zinn daher entweder zweiwertige Stannoionen Sn^{2+} oder vierwertige Stanniionen Sn^{4+} . Die Salze reagieren infolge einer weitgehenden hydrolytischen Spaltung sauer.

Chlorverbindungen des Zinns.

Stannochlorid, Zinnchlorür, Zinnsalz, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, wird durch Auflösen von Zinnfeile in warmer starker Salzsäure erhalten:



Das Salz kristallisiert in farblosen, monoklinen Prismen, welche sich in salzsäurehaltigem Wasser leicht und klar lösen. Von viel Wasser wird Stannochlorid unter Bildung eines unlöslichen basischen Salzes zerlegt:



Wasserfreies Zinnchlorür wird durch Erhitzen von Zinn in trockenem Chlorwasserstoff erhalten.

Stannochlorid findet als kräftiges Reduktionsmittel häufige Anwendung in der chemischen Industrie, als Reduktions- und Beizmittel in der Färberei. Eine stark salzsaure Lösung des Zinnchlorürs wird als Bettendorfs Reagens zum Nachweis von Arsen benutzt.

Bettendorfs Reagens bereitet man wie folgt:

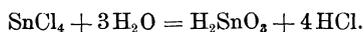
5 Teile kristallisiertes Zinnchlorür werden mit 1 Teil 25proz. Salzsäure zu einem Brei angerieben, und dieser wird mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt. Die dadurch erzielte Lösung wird nach dem Absetzen durch Asbest filtriert.

Bettendorfs Reagens ist eine blaßgelbliche, lichtbrechende, stark rauchende Flüssigkeit vom spez. Gew. mindestens 1,900. Ein Gemisch von 1 cem Zinnchlorürlösung und 10 cem Wasser darf durch Baryumnitratlösung innerhalb 10 Minuten nicht getrübt werden (Prüfung auf Schwefelsäure).

Zinnchlorürlösung wird in kleinen, mit Glasstopfen verschlossenen vollständig gefüllten Flaschen aufbewahrt.

Stannichlorid, Spiritus fumans Libavii, SnCl_4 , entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf Zinn oder Zinnchlorür und bildet eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche bei 114° siedet. Mit wenig Wasser erstarrt sie zu einer kristallinischen Masse, der Zinnbutter (Butyrum Stanni), von der Zusammensetzung $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Durch viel Wasser wird Stannichlorid zersetzt unter Bildung von Metazinnsäure:



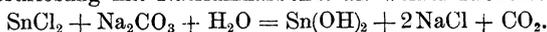
Stannichlorid wird unter der Bezeichnung Zinnsolution oder Komposition in der Färberei benutzt, zu gleichem Zweck auch ein Stannichlorid-Ammoniumchlorid-Doppelsalz, $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$, unter der Bezeichnung Pinksalz.

Aus Weißblechabfällen gewinnt man das Zinn wieder durch Behandeln mit Chlorgas, wobei Zinntetrachlorid entsteht.

Sauerstoffverbindungen des Zinns.

Stannooxyd, Zinnoxzyd, SnO , wird als braunschwarzes Pulver beim Erhitzen von Stannohydroxyd im Kohlensäurestrom erhalten:

Stannohydroxyd, Zinnhydroxydul, $\text{Sn}(\text{OH})_2$, entsteht beim Versetzen einer Zinnchlorürlösung mit Natriumkarbonat als weißer Niederschlag:

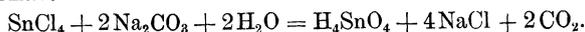


Es löst sich in Kalium- und Natriumhydroxyd.

Stannioxyd, Zinnoxzyd, SnO_2 , wird künstlich durch Glühen von Stannihydroxyd oder von Zinn an der Luft erhalten. Es bildet ein weißes Pulver, welches unter den Namen Stannum oxydatum, Zinnasche, Cinis Stanni, Cinis Jovis bekannt ist. Es ist unlöslich in Säuren und Alkalien. Beim Schmelzen mit Alkalikarbonat und Schwefel wird es in lösliches Alkalisulfostannat, z. B. K_2SnS_3 , übergeführt. Zinnoxzyd wird als Zusatz zu Glasflüssen benutzt, die dadurch weiß und undurchsichtig werden (Milchglas).

Stannihydroxyde, Zinnhydroxyde. Es gibt zwei Zinnhydroxyde:

H_4SnO_4 , die Orthozinnsäure und H_2SnO_3 die gewöhnliche Zinnsäure. Letztere ist in zwei verschiedenen Modifikationen bekannt, die man als α - und β -Zinnsäure bezeichnet. Die β -Zinnsäure führt auch den Namen Metazinnsäure. Orthozinnsäure entsteht als weißer Niederschlag beim Versetzen von Zinnchloridlösung mit Natriumkarbonat:



Die Orthozinnsäure oder das Stannitetrahydroxyd verliert schnell 1 Molekel Wasser und geht in die gewöhnliche Zinnsäure über. Zinnsäure wird von Salzsäure, sowie von ätzenden Alkalien (Kalium- und Natriumhydroxyd) leicht gelöst und bildet in letzterem Falle

die zinnsauren Salze oder Stannate (Kalium-, Natriumstannat). Bei längerem Aufbewahren unter Wasser verliert Zinnsäure die Eigenschaft, von Säuren oder Alkalien leicht gelöst zu werden: es wird die isomere Metazinnsäure gebildet.

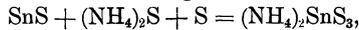
Metazinnsäure entsteht auch bei der Behandlung von Zinn mit Salpetersäure.

Sämtliche Stannihydroxyde liefern beim Glühen Zinnoxid.

Schwefelverbindungen des Zinns.

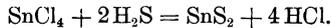
Stannosulfid, Zinnsulfür, Einfach-Schwefelzinn, SnS , wird als braunschwarzer Niederschlag erhalten durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Stannochloridlösung.

Der Niederschlag wird beim Behandeln mit Schwefelammon und Schwefelblüte zu Ammoniumsulfostannat gelöst:

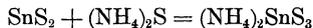


aus welcher Lösung auf Hinzufügen verdünnter Mineralsäure Stannisulfid gefällt wird.

Stannisulfid, Zinnsulfid, Zweifach-Schwefelzinn, SnS_2 , wird als gelber Niederschlag erhalten durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Zinnoxidsalzlösung:



Stannisulfid wird von Schwefelammon unter Bildung von Ammoniumsulfostannat gelöst:



und auf Zusatz von verdünnter Mineralsäure wieder abgeschieden. Erhitzt man ein Gemenge von Zinnamalgam, Schwefel und Salmiak, so erhält man Zinnsulfid in Form goldglänzender Blättchen, welche den Namen Musivgold führen und zum Bronzieren benutzt werden.

Die Metalle.

Von den Nichtmetallen lassen sich die Metalle durch eine scharfe Grenze nicht scheiden. Die meisten Metalle sind geschmeidig und lassen sich zu Platten ausschlagen oder zu Drähten ausziehen. Das spezifische Gewicht der Metalle bewegt sich zwischen weiten Grenzen. Das leichteste Metall ist das Lithium mit dem spezifischen Gewicht 0,53, das schwerste das Osmium mit dem spezifischen Gewicht 22,48. Nach der Größe des spezifischen Gewichts hatte man früher die Metalle eingeteilt, indem diejenigen mit einem weniger als 5 betragenden spezifischen Gewicht Leichtmetalle genannt wurden gegenüber Schwermetallen, deren spezifisches Gewicht ein höheres ist.

Die früher gebräuchliche Einteilung der Metalle in edle und unedle bezog sich auf ihr Verhalten gegen Sauerstoff, mit welchem einige, und zwar die edlen Metalle (Gold, Silber, Platin), sich nicht direkt verbinden, und deren auf anderem Wege dargestellte Sauerstoffverbindungen den Sauerstoff schon beim Erhitzen wieder abgeben.

Unter Berücksichtigung der natürlichen Verwandtschaft der Elemente lassen sich die Metalle in folgende Gruppen einteilen:

1. Alkalimetalle.
Kalium, Rubidium, Caesium, Natrium, Lithium.
2. Erdalkalimetalle.
Calcium, Strontium, Baryum, Radium.
3. Magnesium-Zinkgruppe.
Beryllium, Magnesium, Zink, Cadmium, Quecksilber.
4. Bleigruppe.
Blei, Thallium.
5. Kupfergruppe.
Kupfer, Silber, Gold.
6. Aluminiumgruppe.

7. Gruppe der sog. seltenen Erden und das Thorium.
8. Gruppe des Chroms und Eisens.
Chrom, Molybdän, Wolfram, Uran, Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt.
9. Platinmetalle.
Platin, Iridium, Osmium, Palladium, Rhodium, Ruthenium.

1. Die Alkalimetalle.

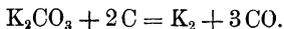
Kalium. Rubidium. Caesium. Natrium. Lithium.
Ammoniumverbindungen.

Kalium.

Kalium. K = 39,10. Einwertig. Das Kalium wurde im Jahre 1807 von Humphrey Davy durch Zerlegung von Kaliumhydroxyd, auf welches der Strom einer starken Volta'schen Säule einwirkte, zuerst dargestellt.

Vorkommen. Kalium findet sich in Verbindung mit Kieselsäure als Doppelsilikat im Granit, Feldspat, Glimmer. Durch Verwitterung dieser gelangt das kieselsaure Kaliumsalz in die Ackererde und wird von den Pflanzen aufgenommen, in welchen das Kalium, an Pflanzensäuren gebunden, sich wiederfindet. Beim Veraschen der Landpflanzen gehen die pflanzensauren Kaliumsalze in kohlen-saures Kalium (Pottasche) über, das durch Wasser der Asche entzogen werden kann. In den Staßfurter Abraumsalzen finden sich Kaliumchlorid (Sylvin) KCl, Kalium-Magnesiumchlorid (Carnallit) $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$, Kalium-Magnesiumsulfat (Schoenit) $MgK_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, Kalium-Magnesiumsulfat-Magnesiumchlorid (Kaïnit) $MgK_2(SO_4)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$.

Gewinnung. Ein inniges Gemenge von Kaliumkarbonat und Kohle (gewöhnlich durch Verkohlen von Weinstein erhalten) wird in schmiedeeisernen Retorten bei Weißglut der Destillation unterworfen:



Die entweichenden Kaliumdämpfe werden unter Steinöl in einer flachen, eisernen Vorlage aufgefangen. Man muß für gute Kühlung sorgen, damit das dampfförmige Kalium schnell erstarrt und der Gefahr der Bildung von Kohlenoxydkalium, $K_6(CO)_6$, entgeht, einer Verbindung, welche das Abzugsrohr verstopft und zu heftigen Explosionen Veranlassung geben kann. Zwecks Reinigung wird das Metall nach Befeuchten mit Steinöl nochmals destilliert.

Kalium wird auch auf elektrolytischem Wege gewonnen.

Eigenschaften. Stark glänzendes, silberweißes, bei gewöhnlicher Temperatur wachswaches Metall, welches sich mit dem Messer leicht schneiden läßt. Spezifisches Gewicht 0,865. Das Metall schmilzt bei $62,5^{\circ}$ und verflüchtigt sich in Form eines grünen Dampfes bei 757° . Durch den Sauerstoff der Luft oxydiert es sich sogleich und überzieht sich mit einer weißen Oxydschicht. Wirft man ein Stückchen Kalium auf Wasser, so wird dieses zersetzt: $K + H_2O = KOH + H$.

Durch die Reaktion wird soviel Wärme entwickelt, daß der freiwerdende Wasserstoff sich entzündet und infolge kleiner Mengen verdampfenden Kaliums mit violetter Flamme brennt. Seiner leichten Oxydierbarkeit halber wird das Metall unter sauerstofffreien Flüssigkeiten (Steinöl) aufbewahrt.

Verbindungen des Kaliums mit den Halogenen.

Kaliumchlorid, Chlorkalium, Kalium chloratum, KCl, findet sich als Sylvin, besonders auch in Vereinigung mit Magnesiumchlorid als Carnallit in den Staßfurter Abraumsalzen und dient zur Darstellung der meisten Kaliumverbindungen des Handels. Durch Wasser wird der Carnallit in schwer lösliches Kaliumchlorid und leichter lösliches Magnesiumchlorid zerlegt.

Kaliumchlorid kristallisiert in glänzenden Würfeln. Es verflüchtigt sich bei starker Glühhitze. 100 Teile Wasser lösen bei 100° 56,6, bei 15° 34,3 Teile KCl.

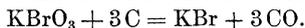
Kaliumbromid, Bromkalium, Kalium bromatum, KBr.

Darstellung. 20 g Kaliumhydroxyd werden in 120 g Wasser gelöst. In die durch Erwärmen auf dem Drahtnetz heiß gehaltene Lösung läßt man langsam aus einem Tropftrichter soviel Brom eintropfen, wie von ihr gebunden wird, etwa 25 g. Den Endpunkt der Reaktion erkennt man an dem Auftreten einer dauernden Gelb- oder Orangefärbung. In die erhaltene Lösung trägt man 3 g Holzkohlenpulver ein. Man verdampft zur Trockne und erhitzt den Rückstand in einem Tiegel. Dabei findet starkes Aufglühen der Masse statt. Nach dem Erkalten laugt man mit wenig Wasser aus und verdampft das Filtrat bis zum Erscheinen des Kristallhäutchens. Die nach einiger Zeit ausgeschiedenen Kristalle werden im Exsikkator getrocknet. Beim weiteren Eindampfen liefert die Mutterlauge eine zweite Kristallisation. Ausbeute etwa 30 g.

Aus Kaliumhydroxyd und Brom bildet sich in der Wärme Kaliumbromid und Kaliumbromat:



Schon durch einfaches Erhitzen des trockenen Salzes geht Kaliumbromat in Kaliumbromid über, besser verläuft die Reduktion indes bei Gegenwart von Kohle:



Man kann Kaliumbromid auch darstellen, indem man Eisenbromürbromid mit Kaliumbikarbonat umsetzt. Zu dem Zweck übergießt man reine Eisenfeile oder Eisendrehspäne mit destilliertem Wasser und trägt nach und nach Brom ein. Unter Erwärmen bildet sich Eisenbromür, $FeBr_2$. Man wendet hierbei einen Überschuß von Eisen an, von welchem man abfiltriert. Zu dem grünlich gefärbten Filtrat setzt man die nach der Gleichung:



zur Bildung von Eisenbromürbromid nötige Menge Brom hinzu und fällt mit der berechneten Menge Kaliumbikarbonat, das in dem 5fachen Wasser vorher gelöst war. Es scheidet sich Eisenoxyduloxyhydrat aus, welches sich schnell absetzt und leicht ausgewaschen werden kann:



Das farblose Filtrat wird zur Kristallisation eingedampft.
Vgl. Darstellung von Kalium jodatum.

Eigenschaften und Prüfung des Kalium bromatum. KBr. Mol.-Gewicht 119,02, Gehalt mindestens 98,7% KBr, entsprechend 66,3% Br. Große, farblose, glänzende, luftbeständige, würfelförmige Kristalle, welche von 1,7 Teilen Wasser und von 200 Teilen Weingeist gelöst werden.

Die wässrige Lösung (1 + 19), mit wenig Chlorwasser versetzt und mit Äther oder Chloroform geschüttelt, färbt diese rotbraun. Wird die wässrige Lösung (1 + 19) mit Weinsäurelösung gemischt, so gibt sie nach einiger Zeit einen weißen, kristallinen Niederschlag von Kaliumbitartrat (Identitätsreaktion).

Kaliumbromid ist zu prüfen auf einen Gehalt an Natriumbromid, auf Kaliumbromat (bromsaures Kalium), Kaliumkarbonat, Kaliumsulfat, Baryumbromid, Kaliumchlorid, Eisen (s. Arzneibuch).

Die Prüfung des Kaliumbromids auf Kaliumchlorid führt man wie folgt aus:

10 ccm der wässrigen Lösung des bei 100° getrockneten Kaliumbromids (3 g auf 100 ccm) dürfen nach Zusatz einiger Tropfen Kaliumchromatlösung nicht weniger als 25,1 und nicht mehr als 25,4 ccm Zehntel-Normal-Silbernitratlösung bis zur bleibenden Rötung verbrauchen.

Durch diese Titration wird zugleich festgestellt, ob das Kaliumbromid Kaliumchlorid enthält, denn in diesem Falle würde mehr als die angegebene Menge Silbernitratlösung zur völligen Ausfällung der Halogene benötigt werden.

10 ccm der aus reinem Kaliumbromid bestehenden Lösung = 0,3 g KBr verlangen 25,20 ccm Silberlösung zur vollständigen Ausfällung, denn

$$\frac{\text{KBr: AgNO}_3}{119,02} \cdot 1 \text{ ccm } \frac{n}{10} \text{ Silbernitrat entspricht daher } 0,011902 \text{ g KBr; folglich}$$

$$0,011902 : 1 = 0,3 : x, \text{ also } x = \frac{0,3}{0,011902} = 25,21 \text{ ccm.}$$

Die 0,3 g Chlorid entsprechende Anzahl Kubikzentimeter Silberlösung beträgt 40,23, denn

$$\frac{\text{KCl: AgNO}_3}{74,56} \text{ oder } 0,007456 : 1 = 0,3 : x, \text{ also } x = \frac{0,3}{0,007456} = 40,23 \text{ ccm.}$$

Anwendung. Kaliumbromid wird als Sedativum (Beruhigungsmittel) bei nervösen Zuständen, gegen Hysterie und Schlaflosigkeit benutzt. Dosis 0,3 bis 2 g mehrmals täglich. Bei epileptischen Zuständen bis zu 10 g steigend. Äußerlich in Form von Klistieren als krampfstillendes Mittel.

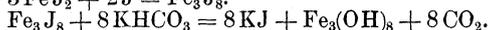
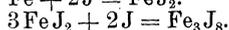
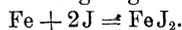
Kaliumjodid. Jodkalium, Kalium jodatum, KJ. Die Darstellung geschieht in entsprechender Weise wie die des Kaliumbromids.

Darstellung. In einem Erlenmeyerkolben von $\frac{1}{4}$ l Inhalt werden 12 g Eisenpulver mit 50 g Wasser übergossen und in kleinen Anteilen nach und nach mit 30 g Jod versetzt. Es entsteht eine schwach grünliche Lösung von Eisenjodür; überschüssiges Eisen und im Eisen enthaltene Kohle bleiben als schwarzer Bodensatz zurück. Man verdünnt mit etwa 100 g Wasser, filtriert durch ein zuvor mit Wasser gut ausgewaschenes Filter und wäscht den Rückstand mit Wasser nach. Im Filtrat werden 10 g Jod gelöst. Die dabei entstehende braune Lösung von Eisenjodürjodid wird in dünnem Strahle in eine siedende Lösung von 35 g

Kaliumbikarbonat in 120 g Wasser eingegossen. Wegen der dabei frei werdenden beträchtlichen Menge Kohlensäure ist eine genügend große Porzellanschale zu verwenden. Man kocht die Mischung einige Minuten, filtriert die farblose Jodkaliumlösung vom Eisenoxyduloxydhydrat durch ein zuvor mit Wasser ausgewaschenes Filter ab, wäscht mit siedendem Wasser gut nach und dampft das Filtrat auf dem Wasserbade ein, indem man an einem Stativ über der Schale einen den Schalenrand überragenden Trichter mit dem Rohr nach oben zum Schutz gegen Staub anbringt. Die bis zum Erscheinen des Salzhäutchens konzentrierte Lösung wird, mit einer Glasplatte bedeckt, zur Kristallisation beiseite gestellt.

Die gewonnenen Kristalle werden im Exsikkator getrocknet.

Chemische Vorgänge:



Eigenschaften und Prüfung des Kalium jodatum, KJ. Mol.-Gew. 166,02. Farblose, würfelförmige, an der Luft nicht feucht werdende Kristalle von scharf salzigem und hinterher bitterem Geschmack, in 0,75 Teilen Wasser, in 12 Teilen Weingeist löslich.

Die Prüfung erstreckt sich auf Verunreinigungen durch Natriumjodid, Alkalikarbonat, fremde Metalle, Sulfat, Cyanid, Kaliumjodat, Nitrat, Chlorid und Thiosulfat (s. Arzneibuch).

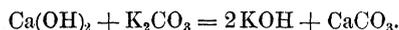
Anwendung. Innerlich gegen Rheumatismus, Drüenschwellungen, Asthma, Hautkrankheiten, Syphilis: Dosis 0,1 bis 0,5 g mehrmals täglich in wässriger Lösung. Äußerlich zu Mund- und Gurgelwässern in 1- bis 2proz. Lösungen, zur Zerteilung von Schwellungen und Geschwülsten in Form von Salbe (Unguentum Kalii iodati).

Vorsichtig aufzubewahren!

Oxyde und Hydroxyd des Kaliums.

Kaliumoxyde sind in reinem Zustande mit Sicherheit nicht bekannt. Beim Verbrennen von Kalium an kohlenstofffreier Luft entsteht eine pomeranzgelbe Masse, welche aus einem Gemenge von Kaliumoxyd K_2O und Kaliumperoxyd KO_2 besteht. Beim Lösen in Wasser liefert das Gemenge KOH , H_2O_2 und freien Sauerstoff.

Kaliumhydroxyd, Kalihydrat, Ätzkali, Kalium hydricum, Kali causticum, KOH , wird dargestellt durch Behandeln von frisch gelöschtem Kalk (Calciumhydroxyd) mit Kaliumkarbonatlösung:



Darstellung. Man löst 2 T. Kaliumkarbonat in 12 T. destilliertem Wasser, erhitzt zum Sieden und trägt nach und nach einen Kalkbrei ein, welcher durch Behandeln von 1 T. Calciumoxyd (Ätzkalk) mit 4 T. Wasser bereitet ist. Man hört mit dem Kochen auf, wenn eine abfiltrierte Probe auf Zusatz von Säuren nicht mehr aufbraust, also sämtliches Kaliumkarbonat zersetzt ist. Man überläßt bei Luftabschluß der Ruhe, zieht die klare Flüssigkeit ab und dampft sie entweder zu einer dickeren Lauge, Kalilauge, Liquor Kali caustici, oder zur Trockene ein. Geschieht das Eindampfen in eisernen Gefäßen, so löst die Lauge, je konzentrierter sie wird, Eisen auf. Das Abdampfen zur Trockene nimmt man daher in Silbertiegeln vor und gießt das bis zum Schmelzen erhitzte Kaliumhydroxyd in Silberformen aus. Es gelangt dann in Form weißer, leicht Feuchtigkeitziehender Stangen von größerer oder geringerer chemischer Reinheit unter dem Namen Kali causticum fusum in den Handel.

Kaliumhydroxyd wird auch durch elektrolytische Zerlegung von Kaliumchlorid gewonnen.

Kaliumhydroxyd schmilzt in der Rotglühhitze zu einer ölartigen Flüssigkeit, die beim Erkalten kristallinisch erstarrt und an kohlen-säurehaltiger, feuchter Luft bald zu einer Lösung von Kaliumkarbonat zerfließt. Es wirkt ätzend auf die Haut (daher Ätzkali genannt). Auch von Weingeist wird es gelöst. Man benutzt Weingeist daher, um ein reines, kaliumkarbonatfreies Kaliumhydroxyd, *Kali causticum alcoholicum depuratum*, zu bereiten. Die Lösung von Kaliumhydroxyd in Alkohol färbt sich alsbald gelb bis braun, da infolge Oxydationswirkung der Luft aus dem Alkohol kleine Mengen Aldehyd und daraus Aldehydharze sich bilden.

Offizinell ist eine 15% KOH enthaltende wässrige Lösung als *Liquor Kali caustici*; für analytische Zwecke werden eine Zehntel- und Hundertstel-Normal-Kalilauge, sowie eine weingeistige Halb-Normal-Kalilauge benutzt.

Eigenschaften und Prüfung des Kali causticum. Trockene weiße, an der Luft feucht werdende Stücke oder Stäbchen, welche auf der Bruchfläche kristallinisches Gefüge besitzen. Kaliumhydroxyd löst sich in 1 Teil Wasser. Die Lösung reagiert stark alkalisch.

Identitätsprüfung durch Fällung als Kaliumbitartrat.

Die Prüfung erstreckt sich auf Verunreinigungen durch Kaliumkarbonat, Kaliumchlorid, Kaliumsulfat, Kaliumnitrat und Kaliumsilikat (s. Arzneibuch).

Zur Prüfung des Kaliumhydroxyds auf Karbonatgehalt kocht man 1 g Kaliumhydroxyd in 10 ccm Wasser mit 15 ccm Kalkwasser.

Man filtriert ab und gießt das Filtrat in überschüssige Salpetersäure ein, wobei keine Gasentwicklung stattfinden darf. In 15 ccm Kalkwasser (siehe *Aqua Calcareae*) sind mindestens 0,0225 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ enthalten. Diese entsprechen

$$\frac{\text{Ca}(\text{OH})_2 : \text{K}_2\text{CO}_3}{74,11 \quad 138,2} = 0,0225 : x \quad x = \frac{138,2 \cdot 0,0225}{74,11} = \text{rund } 0,042 \text{ g Kaliumkarbonat.}$$

Kaliumhydroxyd darf daher 4,2% Karbonat enthalten.

Zur Gehaltsbestimmung löst man 5,6 g des Präparates zu 100 ccm in Wasser, pipettiert 20 ccm ab und titriert unter Hinzufügung von Dimethylaminoazobenzol als Indikator mit Normal-Salzsäure; es müssen mindestens 17 ccm dieser zur Sättigung erforderlich sein.

1 ccm entspricht 0,05611, 17 ccm also $0,05611 \cdot 17 = 0,95387$ KOH, die in 1,12 g des Präparates enthalten sein müssen, das sind

$$\frac{0,95387 \cdot 100}{1,12} = 85,1\%.$$

Anwendung. Äußerlich als Ätzmittel. Dient zur Herstellung der Kalilauge.

Eigenschaften und Prüfung des Liquor Kali caustici, Kalilauge. Gehalt annähernd 15% Kaliumhydroxyd (KOH, Mol.-Gew. 56,11). Klare, farblose, Lackmuspapier stark bläuende Flüssigkeit. Spez. Gew. 1,138 bis 1,140.

Die Prüfung hat sich auf Karbonatgehalt, auf Sulfat, Chlorid, Nitrat, Tonerde zu erstrecken.

Gehaltsbestimmung. Zum Neutralisieren eines Gemisches von 5 ccm Kalilauge und 20 ccm Wasser müssen 15,1 bis 15,3 ccm Normal-Salzsäure erforderlich sein. 1 ccm der letzteren entspricht 0,05611 g KOH (Dimethylaminoazobenzol

als Indikator), 15,1 ccm daher $0,05611 \cdot 15,1 = 0,847261$ g; 15,3 ccm daher $0,05611 \cdot 15,3 = 0,858483$ g KOH, das sind bei 100 ccm $0,847261 \cdot 20 = 16,94522$ g KOH bzw. $0,858483 \cdot 20 = 17,16966$ g KOH und unter Berücksichtigung des mittleren spez. Gewichtes $\frac{16,94522}{1,139} = 14,8\%$ KOH bzw. $\frac{17,16966}{1,139} =$ rund 15% KOH.

Vorzugsweise als Ätzmittel und zur Herstellung der Kaliseife benutzt.
Vorsichtig aufzubewahren!

Sauerstoffsalze des Kaliums.

Kaliumchlorat, Chlorsaures Kalium, Kalium chloricum, KClO_3 . Entsprechend der Einwirkung von Brom oder Jod auf Kaliumhydroxyd vollzieht sich auch die Einwirkung des Chlors in der Hitze:



Da hierbei nur wenig Kaliumchlorat und viel Kaliumchlorid gebildet wird, stellt man Kaliumchlorat fabrikmäßig vorteilhafter in der Weise her, daß man Chlor in ein heißes, dünnflüssiges Gemenge von Calciumhydroxyd und Kaliumchlorid einleitet. Das anfänglich entstehende Calciumchlorat setzt sich mit dem Kaliumchlorid zu Kaliumchlorat und Calciumchlorid um. Das schwer lösliche Kaliumchlorat kristallisiert aus dem erkaltenden Filtrat aus und wird so von dem leicht löslichen Calciumchlorid getrennt.

Man gewinnt auch Kaliumchlorat durch Elektrolyse alkalischer Lösungen von Kaliumchlorid. Die Benutzung eines Diaphragmas, welches die Anodenflüssigkeit von der Kathodenflüssigkeit trennt, ist hierbei nicht nötig! An der Kathode entsteht KOH neben H_2 , an der Anode Cl, wodurch die Bedingungen zur Bildung von Kaliumchlorat gegeben sind.

Eigenschaften und Prüfung des Kalium chloricum, KClO_3 . Mol.-Gew. 122,56. Farblose, glänzende, blätterige oder tafelförmige Kristalle oder ein Kristallmehl, in 17 Teilen Wasser von 15° , in 2 Teilen siedendem Wasser und in 130 Teilen Weingeist löslich. In wässriger Lösung ist Kaliumchlorat in die Ionen K^+ und ClO_3^- dissoziiert. Da es somit keine Chlorionen enthält, gibt es mit Silbernitrat keine Fällung von Silberchlorid.

Kaliumchlorat schmilzt bei 334° , verliert bei höherer Temperatur Sauerstoff und geht zunächst in Kaliumperchlorat KClO_4 , dann unter vollständigem Verlust des Sauerstoffs in Kaliumchlorid über.

Kaliumchlorat gibt an leicht oxydierbare Stoffe Sauerstoff ab und explodiert, mit Schwefel oder anderen brennbaren Stoffen in Berührung, schon durch Schlag oder Stoß oft mit größter Heftigkeit. Es ist daher große Vorsicht beim Umgehen mit Kaliumchlorat oder anderen chlorsauren Salzen geboten!

Die wässrige-Lösung, mit Salzsäure erwärmt, färbt sich grün-gelb und entwickelt reichlich Chlor:



Mit Weinsäurelösung gibt sie allmählich einen weißen, kristallinen Niederschlag (Kaliumbitartrat).

Es ist zu prüfen auf Verunreinigungen durch fremde Metalle, besonders Eisen, Kalk, ferner auf Chlorid, Sulfat und Nitrat (s. Arzneibuch).

Anwendung. Kaliumchlorat wird arzneilich verwendet äußerlich als Gargarisma bei Diphtheritis, gegen Schwämmchenbildung im Munde, innerlich bei Appetitlosigkeit und in frischen Fällen von Magenkatarrh. Die innerliche Darreichung geschehe mit großer Vorsicht!

Kaliumbromat, KBrO_3 , und Kaliumjodat, KJO_3 , lassen sich entsprechend dem Chlorat gewinnen.

Kaliumsulfate. Das neutrale Sulfat, schwefelsaures Kalium, Kalium sulfuricum, K_2SO_4 , findet sich in vielen Mineralwässern, in großen Mengen in den Staßfurter Abraumsalzen, meist mit Magnesiumsulfat zusammen als Schoenit und Kaïnit (s. vorstehend!).

Zur Darstellung setzt man Schoenit mit Kaliumchlorid um:



Eigenschaften und Prüfung des Kalium sulfuricum, K_2SO_4 . Mol.-Gew. 174,27. Farblose, harte Kristalle oder Kristallkrusten, welche in 10 Teilen Wasser von 15° und in 4 Teilen siedendem Wasser löslich, in Weingeist aber unlöslich sind.

Man prüft auf einen Gehalt an Natriumsalz, auf fremde Metalle, in besonderer Reaktion noch auf Eisen, auf Kalk, Chlorid und stellt die Neutralität der wässrigen Lösung mit Lackmuspapier fest.

Anwendung. Innerlich als gelindes Abführmittel: Dosis 1 g bis 3 g.

Das saure Sulfat, saures schwefelsaures Kalium, Kalium bisulfuricum, KHSO_4 , entsteht beim Erhitzen von 13 T. Kaliumsulfat mit 8,5 T. konz. Schwefelsäure. Es kristallisiert in farblosen, stark sauer schmeckenden Tafeln.

Kaliumnitrat, Salpetersaures Kalium, Kalisalpeter, Salpeter, Kalium nitricum, KNO_3 , bildet sich in der Natur, wenn stickstoffhaltige organische Stoffe bei Gegenwart von Kaliumkarbonat faulen. Salpetersaure Salze kommen in jeder Ackererde vor. In einigen Ländern (Ägypten, Bengalen) ist der Boden so reich daran, daß die Nitrate auskristallisieren (effloreszieren). Feuchte Wände in der Nähe von Aborten bedecken sich oft mit einem weißen, kristallinen Überzug, der aus Calciumnitrat (Mauersalpeter) besteht.

Durch künstliche Herbeiführung der obigen Bedingungen zur Salpeterbildung gewann man lange Zeit hindurch das Kaliumnitrat in den sogenannten Salpeterplantagen.

Tierische stickstoffhaltige Abfälle werden mit Holzasche und Kalk zu lockeren Haufen aufgeschichtet. Diese ruhen auf einer Tonschicht und sind zum Schutze gegen den Regen überdacht. Man überläßt die Haufen einige Jahre der Einwirkung der Luft und laugt die dann entstandenen salpetersauren Salze des Kaliums, Natriums, Calciums, Magnesiums mit Wasser aus. Man setzt diese Salze durch Hinzufügung von Kaliumkarbonat zu Kaliumnitrat um,

dampft die klar abgezogene Lösung zur Trockene und kristallisiert den Rückstand aus Wasser.

Man stellt Kaliumnitrat auch aus dem in Chile vorkommenden Natriumnitrat (Chilesalpeter) dar, welches man in heiß gesättigter Lösung mit Kaliumchlorid zusammenbringt. Man kocht die Lösung auf ein spez. Gewicht von 1,5 ein, worauf sich Natriumchlorid abscheidet:



Nach seiner Entfernung dampft man weiter ein, beseitigt die wiederum ausgeschiedenen neuen Mengen Natriumchlorid und bringt nunmehr das Kaliumnitrat zur Kristallisation. Man sammelt die Kristalle und kristallisiert sie nochmals aus Wasser um.

Der so hergestellte Salpeter führt den Namen Konversionsalpeter.

In der Neuzeit wird die aus dem Luftstickstoff gewonnene Salpetersäure zur Salpeterherstellung benützt.

Eigenschaften und Prüfung des Kalium nitricum, KNO_3 . Mol.-Gew. 101,11. Farblose, durchsichtige, luftbeständige, prismatische Kristalle oder kristallinisches Pulver, in 4 Teilen Wasser von 15° und in 0,4 Teilen siedendem Wasser löslich, in Weingeist nahezu unlöslich.

Man prüft auf saure oder alkalische Reaktion, auf Verunreinigungen durch fremde Metalle, auf Sulfat, Chlorid und Chlorat (s. Arzneibuch).

Kaliumnitrat schmilzt bei 339°, verliert bei stärkerer Hitze Sauerstoff und geht in Kaliumnitrit, salpetrigsaures Kalium, Kalium nitrosum über:



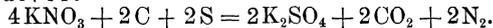
Zur Gewinnung von Kaliumnitrit schmilzt man das Kaliumnitrat am besten unter Zusatz von 2 Teilen Blei.

Beim Erhitzen von Schwefel, Kohle und anderen brennbaren Stoffen mit Kaliumnitrat findet Verpuffung statt. Es dient zur Bereitung des Schießpulvers.

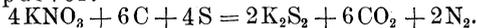
Schießpulver besteht aus einem gekörnten Gemenge von Kaliumnitrat, Schwefel und narzfreier Kohle. Verwendet wird hierzu vorzugsweise die Kohle von Faulbaumholz. Man unterscheidet drei Pulversätze: Jagdpulver, Sprengpulver, Pulver ohne Schwefel. Die Wirkung des Schießpulvers beruht auf der plötzlichen Entwicklung großer Mengen gasförmiger Verbindungen, namentlich von Kohlendioxid und Stickstoff, deren Volum ungefähr 1000 mal so groß ist wie das des Pulvers.

Die Zersetzung der verschiedenen Pulversorten bei der Explosion wird durch folgende Gleichungen veranschaulicht:

a) Jagdpulver:



b) Sprengpulver:



c) Pulver ohne Schwefel:



Ein imiges Gemenge von 3 Teilen Kaliumnitrat, 2 Teilen vollkommen trockenem Kaliumkarbonat und 1 Teil Schwefel bildet das Knallpulver. Wird dieses langsam auf einem Eisenblech erhitzt, so schmilzt das Gemisch zunächst und explodiert bald darauf mit betäubendem Knall. Man verwende zu dem Versuche davon nicht mehr als eine Messerspitze voll.

Neuerdings ist das alte Schießpulver durch das sog. rauchlose oder rauchschwache Pulver zum Teil ersetzt worden, zu dessen Darstellung nitrierte organische Stoffe, die beim Entzünden und Abbrennen keine Asche hinterlassen und deshalb nur mäßige Raucherentwicklung geben, als Grundlage benutzt werden.

Anwendung des Kaliumnitrats als Antiseptikum und in der Medizin. Kaliumnitrat besitzt stark antiseptische Eigenschaften und wird deshalb zum Konservieren von Fleisch benutzt. Die Anwendung des Salpeters zum Pökeln hat außer der Konservierung des Fleisches noch den Zweck, eine Aufhellung des Blutfarbstoffes zu bewirken.

In größeren Gaben wirkt der Salpeter als Diuretikum. Ein mit Salpeterlösung getränktes und getrocknetes Filtrierpapier, das zu Räucherungen als Asthma-Mittel benutzt wird, führt den Namen *Charta nitrata*.

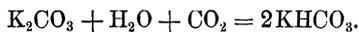
Kaliumarsenit. Arsenigsäures Kalium, Kalium arsenicosum, $KAsO_2$. Die Salze der arsenigen Säure leiten sich meist von der metarsenigen Säure ab. Eine Lösung von Kaliummetarsenit ist unter dem Namen *Liquor Kalii arsenicosi* oder *Solutio arsenicalis Fowleri* officinell. Zu ihrer Darstellung werden 1 T. arseniger Säure, 1 T. Kaliumbikarbonat und 2 T. Wasser bis zur völligen Lösung gekocht; der Lösung werden 50 T. Wasser, hierauf 3 T. Lavendelspiritus, sowie 12 T. Weingeist und dann soviel Wasser hinzugesetzt, daß das Gesamtgewicht 100 T. beträgt.

Die Lösung stellt zufolge des starken Überschusses an Kaliumbikarbonat eine alkalisch reagierende Flüssigkeit dar.

Anwendung. *Solutio arsenicalis Fowleri* wird innerlich bei Haut- und Nervenkrankheiten benutzt. Dosis mehrmals täglich 0,1 g bis 0,2 g allmählich steigend. Größte Einzelgabe 0,5 g; größte Tagesgabe 1,5 g. Sehr vorsichtig aufzubewahren!

Kaliumkarbonate. Man kennt zwei Kaliumkarbonate: Saures Kaliumkarbonat oder Kaliumbikarbonat: $KHCO_3$ und neutrales Kaliumkarbonat: K_2CO_3 .

Kaliumbikarbonat, Saures kohlen-säures Kalium, Doppelkohlen-säures Kalium, Kalium bicarbonicum, $KHCO_3$, wird erhalten durch Leiten von Kohlensäure über feuchtes neutrales Kaliumkarbonat:



Die Kristalle werden mit kaltem Wasser abgewaschen und in einer Kohlensäureumgebung bei niedriger Temperatur getrocknet.

Eigenschaften und Prüfung des Kalium bicarbonicum, $KHCO_3$. Mol.-Gew. 100,11. Farblose, durchscheinende, trockene Kristalle, welche in 4 Teilen Wasser langsam löslich und in absolutem Alkohol unlöslich sind. Wird die Lösung des Kaliumbikarbonats über 75° erwärmt, so entweicht ein Teil der Kohlensäure. Beim Erhitzen des trockenen Salzes geht es unter Kohlensäure- und Wasserabgabe in das neutrale Kaliumkarbonat über.

Kaliumbikarbonat braust, mit Säuren übergossen, lebhaft auf (Kohlensäure).

Die Prüfung erstreckt sich auf Verunreinigungen durch Kaliumkarbonat, Sulfat, Chlorid, durch fremde Metalle, besonders Eisen.

Zum Neutralisieren einer Lösung von 2 g des über Schwefelsäure getrockneten Kaliumbicarbonats in 50 ccm Wasser müssen 20 ccm Normal-Salzsäure (Dimethylaminoazobenzol als Indikator) erforderlich sein. KHCO_3 hat das Sättigungs-Äquivalent für Normalsäure 100,11, 1 ccm letzterer entspricht daher 0,10011 g KHCO_3 , 20 ccm rund 2 g. Es wird also ein 100proz. Präparat verlangt.

Kaliumbicarbonat muß nach dem Glühen, ohne sich hierbei vorübergehend geschwärzt zu haben (Prüfung auf organische Substanz), 69 Teile Rückstand hinterlassen.

Theoretisch liefert Kaliumbicarbonat

$$\frac{2\text{KHCO}_3}{200,22} : \frac{\text{K}_2\text{CO}_3}{138,2} = 100 : x. \quad x = 69,02\% \text{ K}_2\text{CO}_3$$

Anwendung. Zu Saturationen und zur Bereitung des Liquor Kali acetici.

Kaliumkarbonat, Neutrales kohlen-saures Kalium, Pottasche, Kalium carbonicum, K_2CO_3 . Je nach dem Reinheitsgrad werden im Handel unterschieden: Kalium carbonicum crudum, depuratum und purum.

Eine der ältesten Darstellungsmethoden für die rohe Pottasche ist diejenige aus Holzasche. Beim Verbrennen des Holzes werden die organisch-sauren Kaliumsalze des Holzes zerstört, und Kaliumkarbonat wird gebildet. Dieses wird mit Wasser ausgelaugt und die Flüssigkeit nach dem Absetzenlassen in flachen eisernen Pfannen oder Kesseln zur Trockene eingedampft. Zur Zerstörung noch beigemengter organischer Stoffe und zwecks vollständiger Entfernung des Wassers wird der Abdampfückstand stark geblüht (calciniert).

Auch die Schlempe der Rübenmelasse und der Wollschweiß, welche reich an Kaliumsalzen sind, werden zur Gewinnung von Pottasche benutzt.

Die weitaus größte Menge wird jedoch entsprechend dem Leblanc'schen Verfahren der Sodagewinnung (s. Natriumkarbonat) aus Kaliumchlorid dargestellt.

Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Kaliumchlorid erhält man zunächst Kaliumsulfat:



welches beim Glühen mit Calciumkarbonat (Kreide) und Kohle in Flammöfen in Kaliumkarbonat übergeführt wird. Die Masse liefert nach dem Auslaugen mit Wasser, Abdampfen zur Trockene und Calcinieren das Kalium carbonicum crudum des Handels.

Ein reines Kaliumkarbonat, Kalium carbonicum (purum), wird aus dem leicht in chemischer Reinheit zu erhaltenden kristallisierten Kaliumbicarbonat dargestellt, welches beim Erhitzen unter Fortgang von Kohlendioxyd und Wasser zerfällt (s. oben).

Früher bereitete man das reine Kaliumkarbonat aus Weinstein, welchen man mit der Hälfte des Gewichtes an Kaliumnitrat vermischte, anzündete, den Rückstand mit Wasser auszog, abdampfte und glühte. Man erhielt so das Kalium carbonicum e Tartaro.

Eigenschaften und Prüfung des Kalium carbonicum, K_2CO_3 . Mol.-Gew. 138,20.

a) Reines Kaliumkarbonat bildet ein weißes, in 1 Teil Wasser klar lösliches, alkalisch reagierendes Salz, welches in 100 Teilen mindestens 95 Teile Kaliumkarbonat enthalten muß. In absolutem Alkohol ist es unlöslich.

Kaliumkarbonat ist zu prüfen auf einen Gehalt an Natriumsalz, auf Metalle (Blei, Kupfer, Eisen, Zink), auf Sulfide und Thio-sulfat, auf Kaliumcyanid, Nitrat, auf Sulfat und Chlorid (s. Arzneibuch).

Zwecks Gehaltsbestimmung löst man 1 g Kaliumkarbonat in 50 ccm Wasser. Diese Lösung muß zur Sättigung mindestens 13,7 ccm Normal-Salzsäure erfordern. 1 ccm der letzteren entspricht $\frac{0,1382}{2} = 0,0691$ g K_2CO_3 , 13,7 ccm daher $0,0691 \cdot 13,7 = 0,94667$ g, welche Menge in 1 g Kaliumkarbonat enthalten ist (= etwa 95%). Man benutzt Dimethylaminoazobenzol als Indikator.

b) Rohes Kaliumkarbonat bildet ein weißes, trockenes, in 1 Teil Wasser fast völlig lösliches, alkalisch reagierendes Salz, welches in 100 Teilen mindestens 90 Teile Kaliumkarbonat enthalten muß.

Rohes Kaliumkarbonat enthält in mehr oder minder großer Menge Chloride, Sulfate, Eisen u. s. w. 1 g Pottasche muß zur Sättigung mindestens 13 ccm Normal-Salzsäure erfordern, das sind $0,0691 \cdot 13 = 0,8983$ g = etwa 90% K_2CO_3 .

Anwendung. Das reine Präparat innerlich bei Steinbeschwerden, Gicht, als Diuretikum (Dosis: 0,1 bis 1 g mehrmals täglich in Form von Pulvern und Pillen). Zu Saturationen. Äußerlich zu Inhalationen, Mundwässern, gegen Sommersprossen u. s. w.

Liquor Kali carbonici, Kaliumkarbonatlösung. Gehalt annähernd 33,3% K_2CO_3 . Klare, farblose, Lackmuspapier stark bläuernde Flüssigkeit.

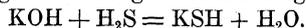
Gehaltsbestimmung. Zum Neutralisieren eines Gemisches von 5 ccm Kaliumkarbonatlösung und 20 ccm Wasser müssen 32 bis 32,2 ccm Normal-Salzsäure erforderlich sein, was einem Gehalt von 33,1 bis 33,3% K_2CO_3 entspricht (1 ccm Normal-Salzsäure = 0,0691 g K_2CO_3 , Dimethylaminoazobenzol als Indikator), denn $0,0691 \cdot 32 = 2,2112$ g und $0,0691 \cdot 32,2 = 2,22502$ g, das sind für 100 ccm = $2,2112 \cdot 20 = 44,224$ g bzw. $2,22502 \cdot 20 = 44,5004$ g und unter Berücksichtigung des mittleren spez. Gew. $\frac{44,224}{1,336} = 33,1\%$ bzw. $\frac{44,5004}{1,336}$ rund 33,4%.

Anwendung. Zur Herstellung von Kaliumpräparaten, zur Bereitung von Saturationen u. s. w.

Kaliumsilikat, Kieselsaures Kalium, Kalium silicicum, besitzt keine gleichmäßige Zusammensetzung, vielfach wird ihm die Formel eines Metasilikats, K_2SiO_3 , gegeben. Es führt in wässriger Lösung den Namen Kali-Wasserglas und wird durch Schmelzen von Kieselsäureanhydrid mit Kaliumkarbonat erhalten. Die in den Handel gelangende Kaliwasserglaslösung hat das spez. Gewicht 1,24—1,25.

Schwefelverbindungen des Kaliums.

Kaliumhydrosulfid, Kaliumsulfhydrat, KSH. In wässriger Lösung erhält man diese Verbindung durch Sättigen von Kalilauge mit Schwefelwasserstoff:



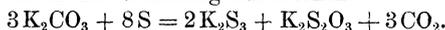
Beim Eindampfen der Lösung im Vakuum verbleiben leicht zerfließliche Kristalle der Formel $2\text{KSH} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Kaliumsulfide. Das Kalium bildet mit dem Schwefel die Verbindungen:

K_2S Einfach-Schwefelkalium (Kaliummonosulfid), K_2S_2 Zweifach-Schwefelkalium (Kaliumdisulfid), K_2S_3 Dreifach-Schwefelkalium (Kaliumtrisulfid), K_2S_4 Vierfach-Schwefelkalium (Kaliumtetrasulfid), K_2S_5 Fünffach-Schwefelkalium (Kaliumpentasulfid).

Ein pharmazeutisches Präparat, welches im wesentlichen aus Kaliumtrisulfid besteht, ist das Kalium sulfuratum des Arzneibuches, die für Schwefelbäder benutzte Schwefelleber.

Zur Darstellung werden 1 T. Schwefel und 2 T. Pottasche gemischt und in einem geräumigen, verschließbaren eisernen Tiegel so lange unter zeitweiligem Umrühren über gelindem Feuer erhitzt, bis die Masse aufhört zu schäumen und eine Probe sich ohne Abscheidung von Schwefel in Wasser löst. Die Masse wird sodann ausgegossen und nach dem Erkalten zerstoßen. Der chemische Vorgang läßt sich durch die Gleichung ausdrücken:



Nebenher werden, besonders bei höherer Temperatur, Kaliumsulfat (schwefelsaures Kalium) und Kaliumpentasulfid gebildet:



Das frische Präparat besitzt eine leberbraune Farbe, daher der Name Schwefelleber. Die wässrige Lösung (1+19) entwickelt mit überschüssiger Essigsäure unter Abscheidung von Schwefel Schwefelwasserstoff.

Nachweis des Kaliums in seinen Verbindungen.

Flammenfärbung. Alle Kaliumverbindungen färben die nicht leuchtende Flamme violett; durch ein Kobaltglas oder eine Indigolösung betrachtet erscheint die Flamme karmoisinrot.

Weinsäure ruft, im Überschuß zu konzentrierten neutralen Kaliumsalzlösungen gesetzt, einen in Wasser schwer löslichen, kristallinen Niederschlag von saurem weinsäurem Kalium (Weinstein) hervor.

Platinchlorid bildet mit Kaliumchlorid einen gelben, kristallinen Niederschlag von Kaliumplatinchlorid, K_2PtCl_6 , welcher sich in heißem Wasser leicht löst, in kaltem Wasser schwer und in Alkohol oder Äther unlöslich ist.

Pikrinsäure bildet mit Kaliumchlorid einen gelben kristallinen Niederschlag von Kaliumpikrat (Trinitrophenolkalium).

Rubidium und Caesium.

Rb = 85,45

Cs = 132,81.

Rubidium wurde 1861 von Kirchhoff und Bunsen auf spektralanalytischem Wege in der Dürkheimer Saline entdeckt. Es begleitet in sehr kleiner Menge das Kalium, so u. a. im Carnallit, welcher auch das Material zur Gewinnung des Rubidiums bildet. Es ist ein silberglänzendes, bei 38° schmelzendes und bei 696° siedendes Metall, das lebhaft mit Wasser reagiert; man bewahrt das Metall unter Steinöl auf.

Caesium wurde 1860 von Kirchhoff und Bunsen in den Dürkheimer und Nauheimer Mutterlaugensalzen auf spektralanalytischem Wege aufgefunden.

Es begleitet das Rubidium und Kalium. In dem Mineral Pollucit kommt Caesium in größerer Menge vor. Es wird durch Elektrolyse des Cyancaesiums gewonnen. Caesium ist ein glänzendes Metall, spez. Gew. 1,88. Schmelzp. 26—27°, Siedepunkt 670°. Es zersetzt Wasser bei gewöhnlicher Temperatur. Man bewahrt es unter Steinöl auf.

Natrium.

Natrium. Na = 23. Einwertig. Das Natrium wurde zuerst 1807 von Davy aus geschmolzenem Natriumhydroxyd durch Elektrolyse abgeschieden.

Vorkommen. Natrium kommt in seinen Verbindungen in großer Verbreitung in der Natur vor, vor allem als Natriumchlorid (Steinsalz) in großen Lagern. Gelöst ist Natriumchlorid in den Salzsolen, im Meerwasser, in kleinen Mengen in jedem Quellwasser. Mit Kieselsäure verbunden findet sich Natrium, oft in Begleitung von Kaliumverbindungen, in Form vieler Silikate. Albit ist ein Natronfeldspat, Glauberit ein Natrium-Calciumsulfat, Kryolith eine Verbindung von Natriumfluorid mit Aluminiumfluorid, $AlF_3 \cdot 3NaF$, Chilesalpeter ein unreines Natriumnitrat. Die Strand- und Meerpflanzen enthalten reichliche Mengen an Natriumverbindungen, die tierischen Flüssigkeiten Natriumchlorid.

Gewinnung. Natrium kann auf gleiche Weise wie das Kalium gewonnen werden; es läßt sich durch Glühen des Gemenges von Natriumkarbonat und Kohle indes bei weitem leichter abscheiden, als das Kalium aus dem Kaliumkarbonat.

Metallisches Natrium wird meist auf elektrolytischem Wege gewonnen, und zwar durch Elektrolyse von geschmolzenem Ätznatron.

Eigenschaften. Stark glänzendes, silberweißes, bei gewöhnlicher Temperatur wachsweches Metall, welches bei 97° schmilzt und bei 900° siedet. Spez. Gew. 0,98. Es oxydiert sich an der Luft schnell. Wasser zersetzt es mit Heftigkeit; die geschmolzene Natriumkugel fährt dabei auf dem Wasser hin und her bis zur Auflösung, ohne daß der entwickelte Wasserstoff sich entzündet. Wird das Natrium bei seiner Bewegung auf dem Wasser aber gehemmt, in dem man es z. B. auf nasses Filtrierpapier bringt, dann entzündet sich der entwickelte Wasserstoff.

Verbindungen des Natriums mit den Halogenen.

Natriumchlorid, Chlornatrium, Kochsalz, Natrium chloratum, NaCl, findet sich in mächtigen Lagern als Steinsalz und wird bergmännisch gewonnen. In Steinsalzlagern finden sich zuweilen dunkelblau gefärbte Stücke von Chlornatrium, deren Farbe beim Lösen in Wasser und beim Erhitzen verschwindet. Man nimmt an, daß es sich um ein Natriumsubchlorid handelt. Die blaue Form des Chlornatriums bildet sich auch unter dem Einfluß der Kathodenstrahlen und beim Erhitzen in Natriumdampf.

Aus den Salzsolen wird Natriumchlorid erhalten, indem man diese zunächst in den Gradierwerken konzentriert (gradiert), d. h. über zu großen Wänden aufgeschichtete Reisigbündel (aus Kreuzdorn) fließen

läßt (s. Abb. 37). Die Salzsole tropft langsam von Reiser zu Reiser; der Flüssigkeit ist hierdurch eine große Oberfläche geboten, und an der Luft verdunstet die größere Menge Wasser. An den Zweigen setzen sich weiße Krusten ab, die aus Calciumkarbonat, Gips und etwas Eisenoxydhydrat bestehen und Dornstein genannt werden. Die abfließende Sole wird mehrmals über die Reisigwände geleitet und nach hinreichender Konzentration in großen Pfannen über freiem Feuer zur Kristallisation eingedampft.

Das Kochsalz des Handels war früher durch Magnesiumchlorid und Natriumsulfat verunreinigt. Ersteres macht das Kochsalz leicht

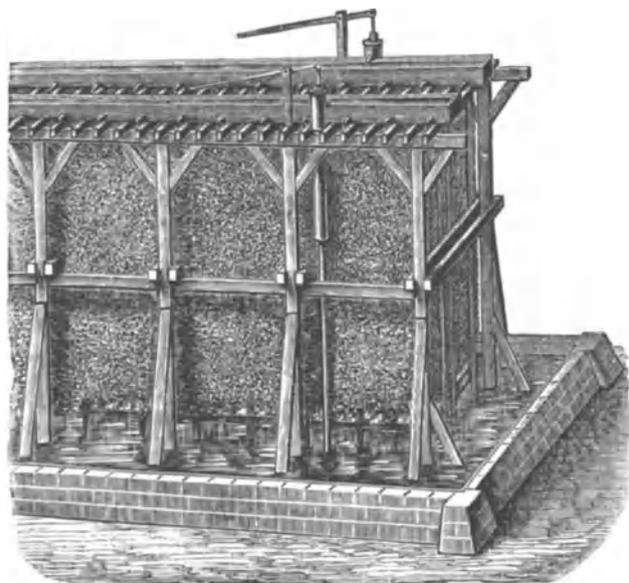


Abb. 37. Gradierwerk.

feucht. Um reines Kochsalz, wie es für pharmazeutische Zwecke angewendet werden soll, zu erhalten, leitet man in eine filtrierte gesättigte Natriumchloridlösung gasförmige Salzsäure, worauf sich das darin schwer lösliche Kochsalz in fein kristallinischer Form ausscheidet.

Seesalz, Meersalz, *Sal marinum* wird in den südlichen Küstenländern (Spanien, Portugal Italien, Südfrankreich) gewonnen, indem man Meerwasser in sog. Salzgärten, d. h. in ein System flacher, durch Gräben miteinander in Verbindung stehender Ausschachtungen leitet und hier der freiwilligen Verdunstung überläßt. Die ausgeschiedenen Kristalle werden zu Haufen aufgeschichtet; das beigemengte Magnesiumchlorid zieht aus der Luft Feuchtigkeit an und zerfließt. In dem Seesalz sind kleine Mengen von Bromiden und Jodiden, auch Sulfate des Natriums und anderer Metalle enthalten. Es wird zu Bädern benutzt.

Die Kristalle des Natriumchlorids schließen häufig Mutterlauge ein; solche Kristalle springen beim Erhitzen infolge des Entweichens des Wassers mit knisterndem Geräusch auseinander (die Kochsalzkristalle „dekrepitieren“). Um Natriumlicht bei spektroskopischen Versuchen und polarimetrischen Arbeiten zu erzeugen, bringt man Steinsalz (das kein Wasser einschließt) in die nichtleuchtende Flamme des Bunsenbrenners.

Eigenschaften und Prüfung des Natrium chloratum, NaCl. Mol.-Gew. 58,46. Farblose, würfelförmige Kristalle oder weißes, kristallinisches Pulver, welches sich in 2,7 Teilen Wasser zu einer farblosen Flüssigkeit löst.

Am Platindraht erhitzt, färbt das Salz die Flamme gelb (Kennzeichen für die Natriumverbindung). Die wässrige Lösung desselben gibt mit Silbernitratlösung einen weißen, käsigen, in Ammoniakflüssigkeit löslichen Niederschlag (von Silberchlorid).

Die Prüfung hat sich auf den Nachweis von Kaliumsalz, Sulfat, Baryt, Kalk, Magnesia, Eisen und Kupfer zu erstrecken (s. Arzneibuch).

Anwendung. Mit unserer Nahrung genießen wir Natriumchlorid, das für die Ernährung des Menschen nötig ist, und zwar in um so größerer Menge, je kalireicher die Nahrung. Der Gehalt des Blutes und anderer Körperflüssigkeiten an Natriumchlorid dient dazu, den osmotischen Druck der verschiedenen Organe auszugleichen. Wird vom Magen und Darm Natriumchlorid in das Blut übergeführt, so erhöht sich der osmotische Druck, wodurch Wasser aus den Geweben nach dem Blut diffundiert. Hierdurch werden die Gewebe wasserärmer, und man empfindet Durstgefühl.

Werden dem Körper größere Flüssigkeitsmengen entzogen, z. B. bei Blutungen oder infolge von Diarrhöen, so kann man durch Einführung einer sterilisierten Kochsalzlösung der sog. physiologischen Kochsalzlösung, *Solutio Natrii chlorati physiologica*, einen Ausgleich schaffen. Man bereitet diese Lösung durch Auflösen von 8,00 g Natriumchlorid und 0,15 g Natriumkarbonat in 991,85 g destilliertem Wasser. Die Lösung der Salze in dem Wasser wird filtriert und im Dampftopf sterilisiert.

In der Industrie wird Natriumchlorid für die Herstellung chemischer Präparate in großen Mengen gebraucht. Da das Kochsalz für Speisezwecke mit einer Steuer in Deutschland belegt ist, so wird es, falls es technische Anwendung finden soll, denaturiert. Denaturierungsmittel für Natriumchlorid sind Wermutpulver und Eisenoxyd. Dieses Produkt wird auch als Viehsalz bezeichnet.

Natriumbromid, Bromnatrium, Natrium bromatum, NaBr, wird in entsprechender Weise wie das Kaliumbromid dargestellt oder auch durch Versetzen einer Eisenbromürbromidlösung mit Natriumbicarbonat erhalten. Es kristallisiert mit 2 Molekeln Wasser in schiefen rhombischen Säulen.

Eigenschaften und Prüfung des Natrium bromatum, NaBr. Mol.-Gew. 102,92. Arzneilich verwendetes Natriumbromid soll in 100 T. mindestens 94,3 T. wasserfreies Salz enthalten, entsprechend 73,2% Brom.

Weißes, kristallinisches Pulver, welches in 1,2 Teilen Wasser und in 12 Teilen Weingeist sich löst.

Die wässrige Lösung des Natriumbromids, mit etwas Chlorwasser versetzt und hierauf mit Chloroform geschüttelt, färbt letzteres gelbbraun (von Brom).

Es ist zu prüfen auf Verunreinigungen durch Kaliumbromid, Natriumbromat, Natriumkarbonat, fremde Metalle, Natriumsulfat, Baryumbromid, Natriumchlorid (s. Arzneibuch).

Natriumbromid darf durch Trocknen bei 100° höchstens 5% an Gewicht verlieren. Löst man 3 g des bei 100° getrockneten Salzes in so viel Wasser, daß die Lösung 500 ccm beträgt, so dürfen 50 ccm dieser Lösung nach Zusatz einiger Tropfen Kaliumchromatlösung nicht weniger als 29,0 und nicht mehr als 29,3 ccm Zehntel-Normal-Silbernitratlösung bis zur bleibenden roten Färbung verbrauchen. 1 ccm Silberlösung entspricht 0,01029 g Natriumbromid bzw. 0,005846 g Natriumchlorid, die zur Titration verwendeten 0,3 g des Präparates würden daher, wenn sie chemisch reines NaBr wären, zur Bindung 0,01029 : 1 = 0,3 : x, x = 29,1 ccm Zehntel-Normal-Silbernitratlösung benötigen.

0,3 g NaCl verlangen:
0,005846 g : 1 = 0,3 : y, y = 51,3 ccm Silberlösung zur Bindung. Da zur Bindung 29,0 bis 29,3 ccm Silberlösung vom Arzneibuch gestattet werden, so kann das Bromid einen kleinen Gehalt an Chlorid enthalten.

Anwendung. Innerlich wie Kalium bromatum. Dosis 1 g bis 2 g steigend bis 10 g täglich. In gut verschlossenen Gefäßen aufzubewahren!

Natriumjodid, Jodnatrium, Natrium jodat, wird in entsprechender Weise wie Kaliumjodid dargestellt.

Eigenschaften und Prüfung, NaJ. Mol.-Gew. 149,92. Gehalt mindestens 95% NaJ, entsprechend 80% J. Trocken, weißes, kristallinisches, an der Luft feucht werdendes Pulver, welches sich in 0,6 Teilen Wasser und 3 Teilen Weingeist löst.

Die wässrige Lösung, mit wenig Chlorwasser gemischt und mit Chloroform geschüttelt, färbt dieses violett (Nachweis des Jods).

Es ist zu prüfen auf Verunreinigungen durch Kaliumsalz, Natriumkarbonat, Metalle wie Kupfer, Eisen, Natriumsulfat, Natriumcyanid, Natriumjodat, Natriumnitrat, Natriumchlorid, Natriumthiosulfat (s. Arzneibuch).

Anwendung. Wie Kalium jodat.

Vorsichtig und in gut verschlossenen Gefäßen aufzubewahren!

Oxyde und Hydroxyd des Natriums.

Beim Verbrennen von Natrium in kohlenstofffreier Luft entsteht ein Gemenge von Natriumoxyd Na_2O und Natriumsuperoxyd Na_2O_2 .

Natriumsuperoxyd, Na_2O_2 , wird dargestellt durch Erhitzen von metallischem Natrium im Sauerstoffstrom. Mit Wasser bildet es ein Hydrat von der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Natriumsuperoxyd ist ein ausgezeichnetes Oxydationsmittel. Es wird zu Bleichzwecken und zu manchen chemischen Operationen benutzt.

Natriumhydroxyd, Natronhydrat, Ätznatron, Natrium hydricum, Natrum causticum, NaOH. Die Darstellung entspricht derjenigen des Kaliumhydroxyds, indem man Natriumkarbonat-

lösung mit Calciumhydroxyd kocht. Man kann das Filtrat entweder zur Trockene, zu *Natrum causticum* (in frustulis) abdampfen oder zu einer Lauge, *Liq. Natri caustici*, Natronlauge. Die Natronlauge wird zur Darstellung vieler chemischer Präparate benutzt, vorzugsweise zur Gewinnung von Natronseife, ferner zur Herstellung volumetrischer Lösungen.

Liquor Natri caustici, Natriumhydroxydlösung, Natronlauge. Gehalt annähernd 15% NaOH, Mol.-Gew. 40,01. Klare, farblose oder schwach gelbliche Flüssigkeit. Spez. Gew. 1,168 bis 1,172.

Die Prüfung hat sich auf Karbonatgehalt, auf Sulfat, Chlorid, Nitrat, Tonerde zu erstrecken (s. Arzneibuch).

Gehaltsbestimmung: Ein Gemisch von 5 ccm Natronlauge und 20 ccm Wasser erfordern zur Neutralisation 21,6 bis 22 ccm Normal-Salzsäure, was einem Gehalte von 14,8 bis 15% NaOH entspricht. (1 ccm Normal-Salzsäure = 0,04001 g NaOH, Dimethylaminoazobenzol als Indikator). Berechnung entsprechend wie bei *Liq. Kali caustici*.

Sauerstoffsalze des Natriums.

Natriumhypochlorit. Natriumsulfate. Natriumsulfit. Natriumthiosulfat. Natriumnitrat. Natriumphosphat. Natriumpyrophosphat. Natriumkarbonate. Natriumborat. Natriumperborat. Natriumsilikat.

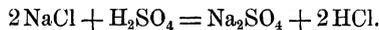
Natriumhypochlorit, unterchlorigsaureres Natrium, NaOCl, nur in Lösung bekannt, wird bereitet, indem man in eine kalte 10% ige Natronlauge Chlor einleitet:



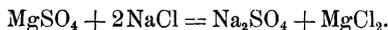
oder indem man eine Chlorkalklösung mit einer Natriumkarbonatlösung umsetzt. Auch durch Elektrolyse einer kalt gesättigten Natriumchloridlösung wird Natriumhypochlorit gebildet.

Natriumhypochloritlösung findet unter der Bezeichnung *Eau de Labarraque*, *Eau de Javelle*, *Javelle'sche Lauge*, Bleichflüssigkeit als Bleichmittel Verwendung.

Natriumsulfate. Das neutrale Sulfat, Natrium sulfuricum, Schwefelsaures Natrium, Glaubersalz, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, kommt in vielen Mineralwässern vor (Karlsbader Wasser) und wird durch Erhitzen von Natriumchlorid mit Schwefelsäure gewonnen, namentlich als Nebenprodukt bei der Sodafabrikation nach dem Leblanc'schen Verfahren:



In Staßfurt gewinnt man Natriumsulfat durch Umsetzen von Natriumchlorid mit Magnesiumsulfat bei niedriger Temperatur (im Winter):



Durch mehrmaliges Umkristallisieren des rohen Natriumsulfats aus Wasser erhält man das reine Sulfat mit 10 Mol. Kristallwasser in großen, farblosen, monoklinen Prismen, welche einen bitter salzigen, kühlenden Geschmack besitzen, bei 33° in ihrem Kristallwasser zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen und an der Luft verwittern, d. h. den größten Teil Kristallwasser verlieren. Die Löslichkeit des Salzes in Wasser nimmt zunächst mit steigender Temperatur zu; wird die Temperatur von 33° jedoch überschritten, so nimmt die

Löslichkeit wieder ab. Erhitzt man eine bei 33° gesättigte Lösung des Salzes auf eine höhere Temperatur, so scheidet sich Natriumsulfat ab, und zwar ein mit 1 Mol. Wasser kristallisierendes Salz. Die bei 33° gesättigte Lösung läßt, wenn sie vor Hineinfallen von Staub und vor Erschütterungen bewahrt wird, beim Erkalten kein Salz auskristallisieren; man nennt diese Lösung übersättigt. Erschüttert man sie, oder taucht man einen festen Gegenstand in die Lösung, so erstarrt sie plötzlich unter Temperaturerhöhung zu einer Kristallmasse. Diese Kristalle enthalten nur 7 Mol. Wasser.

Eigenschaften und Prüfung des Natrium sulfuricum, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Mol.-Gew. 322,23. Farblose, verwitternde Kristalle, welche in 3 Teilen Wasser von 15° in etwa 0,3 Teilen Wasser von 33° und in etwa 0,4 Teile Wasser von 100° löslich, in Weingeist aber unlöslich sind.

Die Prüfung hat sich auf Arsen, auf durch Schwefelwasserstoff fällbare Metalle, Magnesia und Kalk, sowie Natriumchlorid in üblicher Weise zu erstrecken. Ein sehr geringer Chlorgehalt wird gestattet (s. Arzneibuch).

Wenn Natriumsulfat zu Pulvermischungen verordnet wird, so ist getrocknetes Natriumsulfat, **Natrium sulfuricum siccum**, zu verwenden. Zur Herstellung desselben wird Natriumsulfat gröblich zerrieben und, vor Staub geschützt, einer 25° nicht übersteigenden Temperatur bis zur vollständigen Verwitterung ausgesetzt, dann bei 40 bis 50° getrocknet, bis es die Hälfte seines Gewichtes verloren hat, und hierauf durch ein Sieb geschlagen. Seine Zusammensetzung entspricht ungefähr der Formel $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Gehalt mindestens 88,6% wasserfreies Natriumsulfat.

Anwendung. Natriumsulfat findet eine ausgedehnte Anwendung als Arzneimittel, zur Darstellung von Soda usw. Es ist der Hauptbestandteil des Karlsbader Salzes und bedingt vorzugsweise dessen abführende Wirkung. In dem natürlichen Karlsbader Salz sind gegen 42% Natriumsulfat enthalten, gegen 36% Natriumbikarbonat, 18% Natriumchlorid, ferner kleine Mengen Lithiumkarbonat, Kaliumsulfat, Natriumpyroborat, Natriumfluorid, Kieselsäure und Eisenoxyd.

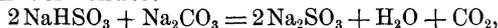
Als künstliches Karlsbader Salz wird ein Gemisch aus 22 T. mittelfein gepulvertem getrockneten Natriumsulfat, 1 T. Kaliumsulfat, 9 T. Natriumchlorid, 18 T. Natriumbikarbonat verwendet. 6 g des Salzes geben mit 1 Liter Wasser eine dem Karlsbader Wasser ähnliche Lösung.

Saures Natriumsulfat, NaHSO_4 , kristallisiert aus einer Mischung gleicher Molekeln neutralen Sulfats und Schwefelsäure in großen, vierseitigen Säulen von stark saurer Reaktion.

Natriumsulfit, Schwefligsaures Natrium, Natrium sulfurosum, $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Leitet man in eine Lösung von Natriumkarbonat Schwefeldioxyd im Überschuß, so bildet sich saures schwefligsaures Natrium (Natriumbisulfit):

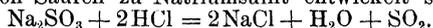


Fügt man zu der Lösung eine gleiche Menge Natriumkarbonat, wie anfänglich verwendet:



und dampft zur Kristallisation ab, so erhält man Natriumsulfit in großen, farblosen, prismatischen Kristallen mit 7 Mol. Wasser.

Auf Zusatz von Säuren zu Natriumsulfit entwickelt sich Schwefeldioxyd:



Natriumsulfit ist daher ein bequemes Mittel, schweflige Säure als Reagens augenblicklich darzustellen.

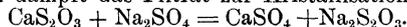
Natriumbisulfit bildet kleine, leichtlösliche, prismatische Kristalle, die an der Luft Schwefeldioxyd abgeben und sich zu Natriumsulfat oxydieren.

In den Handel gelangt eine konz. Lösung von Natriumbisulfit, das seiner Bindungsfähigkeit an Aldehyde und Ketone wegen zur Abscheidung und Charakterisierung solcher vielfach Verwendung findet.

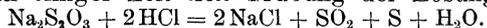
Natriumthiosulfat, Natriumhyposulfit, Unterschwefligsaures Natrium, Natrium subsulfurosum $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Der Name Thiosulfat besagt, daß das Salz als ein Sulfat aufzufassen ist, in welchem ein Sauerstoffatom durch ein Atom zweiwertigen Schwefels ersetzt ist.

Zur Darstellung kocht man die wässrige Lösung des Natriumsulfits mit Schwefel und dunstet das Filtrat zur Kristallisation ein.

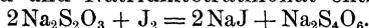
Im großen gewinnt man Natriumthiosulfat aus den Rückständen der Sodafabrikation nach dem Leblanc'schen Verfahren. Die Rückstände enthalten Calciumsulfid und Calciumoxysulfid. Man überläßt sie der Oxydation durch die Luft, zieht das gebildete Calciumthiosulfat mit Wasser aus und setzt mit einer berechneten Menge Natriumsulfat um. Man filtriert von dem gefällten Calciumsulfat (Gips) ab und dampft das Filtrat zur Kristallisation ein:



Eigenschaften und Prüfung des Natrium thiosulfuricum, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Mol.-Gew. 248,22. Farblose, bei etwa 50° im Kristallwasser schmelzende Kristalle, die sich in etwa 1 Teil Wasser lösen. Auf Zusatz von Salzsäure zur wässrigen Lösung bildet sich schweflige Säure und nach einiger Zeit tritt Trübung der Lösung ein:



Eine Jodlösung wird durch Natriumthiosulfat entfärbt, indem Natriumjodid und Natriumtetrathionat entstehen:



Man benutzt die jodbindende Eigenschaft des Natriumthiosulfats, um Jod quantitativ auf maßanalytischem Wege zu bestimmen.

Seiner Chlorbindungsfähigkeit halber heißt das Salz auch Antichlor.

Das Salz ist zu prüfen auf Calciumsalze, Alkalikarbonate, Sulfide, Schwefelsäure und schweflige Säure (s. Arzneibuch).

Natriumnitrat, Salpetersaures Natrium, Natronsalpeter, Natrium nitricum, NaNO_3 , kommt in Chile und Peru in einer Caliche genannten Erdschicht vor. Die Dicke dieser Lager, die sich in einer Tiefe von 0,5 bis 3 m befinden, ist 0,25 bis 4 m. Der Gehalt der Caliche an Salpeter beträgt zwischen 17—50%. Es wird durch Auslaugen daraus ein Rohsalpeter gewonnen, der meist als solcher (Chilesalpeter) zu Düngezwecken Verwendung findet oder zu reinem Natronsalpeter verarbeitet wird. Der rohe Chile-

salpeter enthält Natriumjodat. Der Natronsalpeter dient zur Herstellung des Kalisalpeters, zur Gewinnung von Salpetersäure und auch als Arzneimittel. Durch mehrmaliges Umkristallisieren gewinnt man das medizinisch verwendete Natriumnitrat.

Eigenschaften und Prüfung des Natrium nitricum, NaNO_3 . Mol.-Gew. 85,01. Farblose, durchsichtige, rhomboëdrische, an trockener Luft unveränderliche Kristalle von kühlend salzigem, bitterlichem Geschmack, welche sich in 1,2 Teilen Wasser und in 50 Teilen Weingeist lösen.

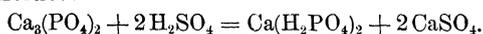
Zu prüfen auf Verunreinigungen durch Kaliumsalz, durch Schwefelwasserstoff fällbare Metalle, Kalk, Magnesia, Chlorid, Sulfat, Natriumnitrit und Natriumjodat (s. Arzneibuch).

Anwendung. Als Diuretikum und bei Fieberzuständen, Dosis 0,5 g bis 1,5 g mehrmals täglich in Lösung.

Natriumnitrit, Salpetrigsaures Natrium, Natrium nitrosum, NaNO_2 , wird durch Schmelzen von Chilesalpeter mit Blei oder Ameisensaurem Natrium erhalten. Mol.-Gew. 69,01. Weiße oder schwach gelblich gefärbte, an der Luft feucht werdende Kristallmassen oder Stäbchen, welche sich in etwa 1,5 Teilen Wasser lösen; in Weingeist ist es schwer löslich. Über Prüfung s. Arzneibuch.

Anwendung. An Stelle und zu gleichem Zwecke wie Amylnitrit. Dosis 0,1 g bis 0,3 g, pro dosi 3- bis 4mal täglich. Größte Einzelgabe 0,3 g. Größte Tagesgabe 1,0 g. Vorsichtig und in gut verschlossenen Gefäßen aufzubewahren.

Natriumphosphat, Phosphorsaures Natrium, Natrium phosphoricum, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Die Phosphorsäure ist eine dreibasische Säure und vermag drei verschiedene Natriumsalze zu bilden, von denen das Dinatriumphosphat (sekundäres Natriumphosphat) arzneilich verwendet wird. Zur Darstellung benutzt man die Knochenasche, welche im wesentlichen aus Tricalciumphosphat (tertiärem Calciumphosphat) besteht. Sie wird durch Behandeln mit Schwefelsäure „aufgeschossen“, indem primäres Calciumphosphat in Lösung geht und Calciumsulfat sich unlöslich abscheidet:



In die heiße Lösung des primären Calciumphosphats trägt man nach und nach Natriumkarbonat ein, bis eine Probe des Filtrats durch Natriumkarbonat nicht mehr gefällt wird. Man filtriert und dampft zur Kristallisation ein:



Eigenschaften und Prüfung des Natrium phosphoricum. $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Mol.-Gew. 358,2. Farblose, durchscheinende, an trockener Luft verwitternde Kristalle von schwach salzigem Geschmack und alkalischer Reaktion, welche sich bei 40° verflüssigen und in etwa 6 Teilen Wasser löslich sind.

Das pharmazeutisch zu verwendende Präparat wird auf Verunreinigungen durch Kaliumsalz, Arsen, phosphorigsaures

Salz, durch Schwefelwasserstoff fällbare Metalle, Natriumkarbonat, Natriumsulfat, Natriumchlorid geprüft (s. Arzneibuch).

Anwendung. Mildes Abführmittel, Dosis 15 g bis 30 g täglich in Lösung; bei Diabetes mellitus und Gicht, Dosis 0,5 g bis 1,5 g mehrmals täglich.

Natriumpyrophosphat, Pyrophosphorsaures Natrium, Natrium pyrophosphoricum, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Man erhitzt von Kristallwasser befreites Natriumphosphat zur schwachen Rotglut, bis eine herausgenommene, erkaltete Probe in wässriger Lösung mit Silbernitratlösung eine rein weiße Fällung gibt. Der Rückstand wird in heißem Wasser gelöst und die filtrierte Lösung zur Kristallisation eingedampft. Das Pyrophosphat entsteht durch Austritt einer Molekel Wasser aus zwei Molekeln Dinatriumphosphat:



Es bildet große, farblose, luftbeständige, schiefe rhombische Säulen, die sich in der zehnfachen Menge kaltem und in etwas mehr als 1 Teil siedendem Wasser lösen.

Anwendung. Natriumpyrophosphat bildet mit Ferripyrophosphat eine lösliche Doppelverbindung und dient daher zur Entfernung von Eisen- und Tintenflecken. Pharmazeutisch-medizinisch wird es als darmreinigendes und anregendes Mittel, u. a. bei der Steinkrankheit in Dosen von 0,1 g bis 1 g benutzt. Ferri-Natriumpyrophosphat findet als anregendes und adstringierendes, die Menstruation beförderndes Mittel Anwendung. Dosis 0,2 g bis 1 g.

Natriumkarbonate.

Man kennt: Saures Natriumkarbonat (Natriumbikarbonat), NaHCO_3 , und Neutrales Natriumkarbonat (Soda), Na_2CO_3 .

Natriumbikarbonat, Saures kohlensaures Natrium, Doppeltkohlensaures Natrium, Natrium bicarbonicum, NaHCO_3 .

Darstellung. Kohlendioxyd wird über ein Gemenge von 1 T. kristallisiertem und 3 T. entwässertem Natriumkarbonat, oder in eine konzentrierte Lösung von Natriumkarbonat geleitet, worauf sich das schwerlösliche Natriumbikarbonat an den Wandungen der Gefäße krustenförmig ansetzt. Man spült die Krusten mit destilliertem Wasser ab und trocknet sie an der Luft. Bei der Sodagewinnung nach Solvay (siehe dort) wird Natriumbikarbonat als Zwischenprodukt gewonnen.

Eigenschaften und Prüfung des Natrium bicarbonicum, NaHCO_3 .
Mol.-Gew. 84,01.

Man unterscheidet im Handel das medizinisch gebrauchte Natrium bicarbonicum purum und ein Natrium bicarbonicum anglicum, das im Haushalte eine weitgehende Verwendung findet.

Natriumbikarbonat bildet weiße, luftbeständige Kristallkrusten oder ein weißes, kristallinisches Pulver von schwach alkalischem Geschmack, welches in 12 Teilen Wasser löslich, in Weingeist dagegen unlöslich ist. Beim Erhitzen des Natriumbikarbonats entweichen

Kohlensäure und Wasser, und es hinterbleibt ein Rückstand (von Natriumkarbonat), dessen wässrige Lösung durch Phenolphthaleinlösung stark gerötet wird:



Geprüft wird auf Verunreinigungen durch Kaliumsalz, Ammoniumsalz, Schwermetalle, Sulfat, Chlorid, Rhodanid und auf Natriumkarbonat (s. Arzneibuch).

Anwendung. Innerlich gegen überschüssige Magensäure (bei Sodbrennen), bei Gicht und Steinkrankheit, als gelindes Abführmittel. Dosis: 0,5 g bis 1,0 g mehrmals täglich. Äußerlich zu Mund- und Gurgelwässern.

Bullrichsches Salz ist ein durch Natriumkarbonat und Natriumsulfat verunreinigtes Bikarbonat.

Natriumkarbonat, Neutrales kohlen-saures Natrium, Soda, Natrium carbonicum, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Die Soda bildet einen für die Industrie, den Haushalt und auch für den Arzneischatz wichtigen Stoff. Außer in vielen Mineralquellen findet sich Natriumkarbonat in nicht unerheblicher Menge in den sog. Natronseen Ungarns, Ägyptens, Südamerikas. In der warmen Jahreszeit setzen sich am Grunde dieser Seen alkalireiche Salzschieben ab, oder kleinere Gewässer dieser Art trocknen auch völlig ein. Die Salzmasse der ägyptischen Natronseen führt den Namen Trona und besteht im wesentlichen aus $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. In Kolumbien wird die auf ähnliche Weise gewonnene Soda „Urao“ genannt. Auch die Asche vieler Strandpflanzen enthält Natriumkarbonat. Es wurde daraus früher gewonnen.

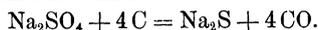
Auf künstlichem Wege wird Soda zur Zeit hauptsächlich nach drei Verfahren dargestellt, nach

dem Leblanc'schen, dem Ammoniak-Sodaverfahren und auf elektrolytischem Wege.

1. Die Sodagewinnung nach Leblanc. Als Ausgangsmaterial dient Steinsalz, welches mit Schwefelsäure in Flammöfen erhitzt und dadurch in Natriumsulfat übergeführt, während als verwertbares Nebenprodukt Salzsäure gewonnen wird:



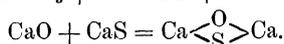
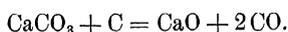
Das Natriumsulfat wird mit Calciumkarbonat (Kreide, Kalkstein) und Kohle gemischt und in Flammöfen stark erhitzt:



Das sich bildende Natriumsulfid setzt sich mit dem Calciumkarbonat zu Calciumsulfid und Natriumkarbonat um:

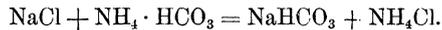


Ein Teil des angewendeten Calciumkarbonats wird aber besonders gegen Ende der Sodabildung durch die Kohle in Calciumoxyd verwandelt, welches mit dem Calciumsulfid ein in Wasser schwer lösliches Calciumoxysulfid bildet:



Die zerkleinerte Sodaschmelze wird mit möglichst wenig Wasser ausgelaugt, die Flüssigkeit durch Absetzen geklärt und zur Kristallisation abgedampft. Beim Auslaugen der Sodaschmelze mit Wasser wird ein kleiner Teil Natriumkarbonat durch Calciumhydroxyd in Natriumhydroxyd übergeführt, das mit in Lösung geht.

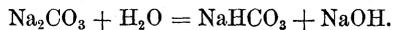
2. Die Sodagewinnung nach dem Ammoniakverfahren von Solvay. Diese beruht darauf, daß man Kohlendioxyd in eine ammoniakalische Natriumchloridlösung leitet, die auf 268 g NaCl 78 g NH_3 für 1 Liter enthält. Diese Lösung wird im „Solvay-Turm“ durch die Einwirkung des Kohlendioxyds, wie folgt, umgesetzt:



Natriumbikarbonat gibt beim Erhitzen die Hälfte Kohlensäure ab und geht in Natriumkarbonat über. Dadurch, daß aus dem Ammoniumchlorid durch Erhitzen mit Calciumhydroxyd Ammoniak wiedergewonnen und dem Betriebe zurückgegeben werden kann, und die Kohlensäure, teils aus dem zur Gewinnung von Calciumhydroxyd verwendeten Calciumkarbonat, teils aus dem Natriumbikarbonat herührend, dem Solvay'schen Verfahren billig zur Verfügung steht, gestaltet sich dieses zu einem sehr vorteilhaften.

3. Die elektrolytische Sodagewinnung. Durch elektrolytische Zerlegung einer wässrigen Kochsalzlösung (die Elektroden sind durch ein Diaphragma getrennt) werden an der Anode Chlor, an der Kathode Wasserstoff und Natriumhydroxyd gebildet. Als Anode verwendet man sog. Retortengraphit, der sich gegen die Einwirkung des Chlors sehr widerstandsfähig erweist. Durch Einleiten von Kohlendioxyd in die Natriumhydroxydlösung erhält man Karbonat.

Die Rohsoda kommt entweder kristallisiert oder calciniert in den Handel. Erstere bildet große, farblose Kristalle mit 10 Mol. Wasser; letztere ist durch Erhitzen zum größten Teil vom Wasser befreit und stellt ein weißes oder grauweißes Pulver dar. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Wasser wird das reine Natriumkarbonat erhalten. Bei der Lösung des Natriumkarbonats in Wasser findet eine teilweise hydrolytische Spaltung statt:



In der Lösung befinden sich neben Natrium- und CO_3 -Ionen auch Hydroxylionen. Hierdurch wird das Entstehen basischer Carbonate beim Versetzen vieler Metallsalzlösungen mit Natriumkarbonatlösungen erklärt.

Bei 60° schmilzt das kristallisierte Natriumkarbonat in seinem Kristallwasser.

Auch ein kleinkörniges, 1 Mol. Wasser enthaltendes Natriumkarbonat kommt in den Handel. Wasserfreies Salz schmilzt bei 849,2°. Ein Gemisch gleicher Molekeln Natrium- und Kaliumkarbonat schmilzt wesentlich niedriger.

Mit der calcinierten, also vollständig entwässerten Soda, ist nicht das Natrium carbonicum siccum des Arzneibuches zu verwechseln. Dieses enthält noch 2 Mol. Wasser (gegen 25 0/0) und

wird aus kristallisierter reiner Soda bereitet, indem man die Soda gröblich zerreibt und, vor Staub geschützt, einer 25° nicht übersteigenden Wärme bis zur vollständigen Verwitterung aussetzt. Nach der Verwitterung trocknet man bei 40—50° noch so lange, bis die Hälfte vom ursprünglichen Gewicht des kristallisierten Natriumkarbonats übrig geblieben ist.

Eigenschaften und Prüfung des Natrium carbonicm. $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Mol.-Gew. 286,16. Gehalt mindestens 37,1% wasserfreies Natriumkarbonat. Neben der Roh-Soda, welche nur technische Verwendung findet, liefert der Handel ein Natrium carbonicum purissimum, an welches folgende Anforderungen gestellt werden:

Farblose, durchscheinende, an der Luft verwitternde Kristalle von laugenhaftem Geschmack, welche mit 1,6 Teilen Wasser von 15° und 0,2 Teilen siedendem Wasser eine stark alkalisch reagierende Lösung geben. In Weingeist ist Natriumkarbonat sehr schwer löslich.

Es ist zu prüfen auf Verunreinigungen durch fremde Metalle, Natriumsulfat, Natriumchlorid, Ammoniumsalm. Eine Titration stellt den Gehalt an Na_2CO_3 fest (s. Arzneibuch).

Gehaltsbestimmung. 2 g Natriumkarbonat werden in 50 ccm Wasser gelöst und mit Normal-Salzsäure titriert. Zur Sättigung müssen mindestens 14 ccm an letzterer erforderlich sein (Dimethylaminoazobenzol als Indikator). 1 ccm Normal-Salzsäure entspricht 0,053 g wasserfreiem Natriumkarbonat, 14 cm daher $0,053 \cdot 14 = 0,742$ g, das sind, da 2 g des Präparates zur Titration gelangten, 37,1% Na_2CO_3 .

Der Gehalt des Natrium carbonicum crudum soll mindestens 35,8% an wasserfreiem Natriumkarbonat betragen. Die Gehaltsbestimmung wird wie vorstehend ausgeführt, nur sind zur Sättigung von 2 g Salz nur 13,5 ccm Normal-Salzsäure verlangt. Hieraus berechnen sich $0,053 \cdot 13,5 = 0,7155$ g, das sind 35,8% wasserfreies Natriumkarbonat.

Natrium carbonicum siccum. Als getrocknetes Natriumkarbonat bezeichnet das Arzneibuch ein teilweise entwässertes Präparat (s. oben), welches auf 1 Mol. Na_2CO_3 noch gegen 2 Mol. H_2O enthält. Gehalt mindestens 74,2% wasserfreies Natriumkarbonat.

Gehaltsbestimmung des Natrium carbonicum siccum. Zum Neutralisieren einer Lösung von 1 g getrocknetem Natriumkarbonat in 25 ccm Wasser müssen mindestens 14 ccm Normal-Salzsäure erforderlich sein. Hieraus berechnen sich: $0,053 \cdot 14 = 0,742$ g, das sind 74,2% wasserfreies Natriumkarbonat.

Natriumborat, Natriumpyroborat, Borax, Natrium boracicum, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Bei der Borsäure wurde darauf hingewiesen, daß durch Erhitzen dieser auf 140—150° die Pyro- oder Tetraborsäure gebildet wird. Ihr Natriumsalz findet sich in der Natur und führt den Namen Tinkal. Durch Umkristallisieren des letzteren oder auch durch Umsetzen des in Kleinasien sich findenden Pandermit, eines im wesentlichen aus Calciumborat bestehenden Minerals, mit Soda im Dampfstrom in Autoklaven wird Borax gewonnen.

Eigenschaften und Prüfung des Borax. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Mol.-Gew. 382,2. Gehalt 52,5 bis 54,5% wasserfreies Natriumtetraborat, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Mol.-Gew. 202. Weiße, harte Kristalle oder kristallinische Stücke, die beim Erhitzen im Kristallwasser schmelzen, nach und

nach unter Aufblähen das Kristallwasser verlieren und bei stärkerem Erhitzen in eine glasige Masse übergehen. Borax löst sich in ungefähr 25 Teilen Wasser von 15°, in 0,5 Teilen siedendem Wasser, reichlich in Glycerin, ist aber in Weingeist fast unlöslich.

Die alkalisch reagierende wässrige Lösung bläut Lackmuspapier und färbt nach dem Ansäuern mit Salzsäure Kurkumapapier braun, welche Färbung besonders beim Trocknen hervortritt und nach Besprengen mit wenig Ammoniakflüssigkeit in grünschwarz übergeht. Borax färbt beim Erhitzen am Platindrat die Flamme andauernd gelb.

Das Arzneibuch läßt auf eine Verunreinigung durch fremde Metalle (Eisen, Blei, Kupfer), Kalk, auf Kohlensäure, Sulfat, Chlorid in bekannter Weise prüfen.

Gehaltsbestimmung. Zum Neutralisieren einer Lösung von 2 g Borax in 50 cem Wasser dürfen nicht weniger als 10,4 und nicht mehr als 10,8 cem Normal-Salzsäure verbraucht werden, was einem Gehalt von 52,5 bis 54,5% wasserfreiem Natriumtetraborat entspricht (1 cem Normal-Salzsäure = 0,1010 wasserfreiem Natriumtetraborat, Dimethylaminoazobenzol als Indikator).

Anwendung. Innerlich bei harnsaurer Diathese (Nieren- und Blasensteinen), Dosis 1,0 g bis 2,0 g mehrmals täglich. Äußerlich bei Soor zu Pinselungen, bei Speichelfluß zu Pinselungen in 10- bis 20proz. Lösung mit Glycerin, Honig usw.

Eine technische Anwendung findet Borax als Lötmedium, indem er die Metalle bedeckende Oxydschicht löst und nunmehr eine Vereinigung der blanken Metallflächen ermöglicht.

Natriumperborat, $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, entsteht beim Versetzen einer Natriumhydroxyd enthaltenden Boraxlösung mit Wasserstoffsperoxyd:



In der Kälte scheidet sich Natriumperborat in Kristallen ab. Es findet zur Herstellung von Sauerstoffbädern Verwendung, indem es in wässriger Lösung durch Mangansalze, Blut oder Fibrin (diese Zusätze wirken als Katalysatoren) sich unter Sauerstoffentwicklung zersetzt.

Natriumsilikat, Kieselsaures Natrium, Natrium silicicum, Natronwasserglas, ist dem Kaliumsilikat sehr ähnlich und wird durch Zusammenschmelzen von 45 T. Quarzsand, 23 T. calcinierter Soda und 3 T. Kohle und Lösen der Schmelze in Wasser bereitet. Die Natronwasserglaslösung des Handels führt den Namen:

Liquor Natrii silicii. Wässrige, etwa 35proz. Lösung von wechselnden Mengen Natriumtrisilikat und Natriumtetrasilikat. Klare, farblose oder schwach gelbliche, alkalisch reagierende Flüssigkeit. Spez. Gew. 1,300 bis 1,400.

Die Flüssigkeit ist zu prüfen auf einen Gehalt an Natriumkarbonat, fremden Metallen, Natriumhydroxyd (s. Arzneibuch).

Anwendung. Äußerlich zu Verbänden, als Zusatz zu Gipsverbänden.

Nachweis des Natriums in seinen Verbindungen.

Flammenfärbung: Alle Natriumverbindungen färben die Flamme stark gelb.

Kaliumpyroantimonat ruft in konzentrierten neutralen Lösungen der Natriumsalze einen weißen, kristallinischen Niederschlag von saurem pyroantimonsauren Natrium hervor.

Lithium.

Lithium. Li = 6,94. Einwertig. Das Lithium wurde 1817 von Arfvedson in dem Mineral Petalit entdeckt. Bunsen und Matthiessen gewannen 1855 das Metall auf elektrolytischem Wege.

Vorkommen. Findet sich besonders an Kieselsäure gebunden, im Petalit, Lepidolith, Lithionglimmer. Neben Eisen, Aluminium und Mangan in Verbindung mit Phosphorsäure ist es im Triphyllin und im Amblygonit enthalten. Außerdem ist sein Vorkommen in vielen Mineralwässern, in der Ackererde, sowie in manchen Pflanzenaschen beobachtet worden.

Gewinnung. Durch Einwirkung des elektrischen Stroms auf geschmolzenes Lithiumchlorid oder auf ein Gemenge von diesem und Kaliumchlorid.

Eigenschaften. Siberweißes, weiches, an der Luft schnell sich oxydierendes, bei 186° schmelzendes Metall. Spez. Gew. 0,53; das Lithium ist daher das leichteste aller bekannten Metalle. Bei schwachem Erhitzen von Lithium im Stickstoffstrom bildet sich Lithiumnitrid, Li₃N.

Von seinen Verbindungen werden besonders das Chlorid, Carbonat und Phosphat medizinisch verwendet.

Lithiumchlorid, LiCl, durch Auflösen von Lithiumcarbonat in Salzsäure und Abdampfen zur Trockene erhalten. Es ist an der Luft zerfließlich und leicht löslich in Wasser und Alkohol. Auch löst es sich in einem Gemenge von Alkohol und Äther, worin Kaliumchlorid und Natriumchlorid nahezu unlöslich sind.

Lithiumcarbonat, Kohlensaures Lithium, Lithium carbonicum, Li₂CO₃, durch Kochen der Lösung eines Lithiumsalzes mit Natriumcarbonat erhalten:



Eigenschaften und Prüfung des Lithium carbonicum. Li₂CO₃. Mol.-Gew. 74,00. Weißes, lockeres, schwach alkalisch schmeckendes, kristallinisches Pulver, welches von 80 Teilen kaltem und gegen 140 Teilen siedendem Wasser zu einer alkalischen Flüssigkeit (Rötung von Phenolphthaleïn) gelöst wird, in Weingeist aber unlöslich ist.

Die Prüfung erstreckt sich auf den Nachweis von Sulfat, Chlorid, Eisen, Kalk, Natriumcarbonat (s. Arzneibuch).

Gehaltsbestimmung: 0,5 g des bei 100° getrockneten Salzes müssen mindestens 13,4 ccm Normal-Salzsäure zur Sättigung erfordern.

Da 1 ccm Normal-Salzsäure 0,037 g Li₂CO₃ entspricht, so werden durch 13,4 ccm = 0,037 · 13,4 = rund 0,496 g angezeigt, welche Menge in 0,5 des Präparates enthalten ist (= 99,2%).

Anwendung. Bemerkenswert ist das bedeutende Lösungsvermögen des Lithiumcarbonats für Harnsäure. Es wurde daher bei krankhafter Ausscheidung der Harnsäure im Organismus empfohlen. Dosis 0,05 g bis 0,3 g mehrmals täglich.

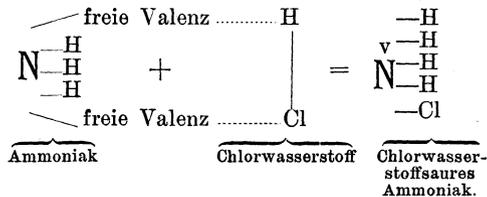
Lithiumphosphat, Phosphorsaures Lithium, Lithium phosphoricum, Li_3PO_4 , aus einer Lithiumsalzlösung mit Natriumphosphat gefällt, bildet ein in Wasser schwer lösliches Salz (im Gegensatz zu den Phosphaten der übrigen Alkalien). 1 Gewichtsteil Lithiumphosphat bedarf zur Lösung gegen 2500 Gewichtsteile Wasser. Spez. Gew. 2,41.

Nachweis des Lithiums in seinen Verbindungen.

Flammenfärbung: Alle Lithiumverbindungen färben die nicht leuchtende Flamme des Bunsenbrenners schön carmoisinrot.

Ammoniumverbindungen.

Den vorstehend beschriebenen Salzen der Alkalimetalle nahestehend sind die Verbindungen, welche die Säuren mit dem Ammoniak bilden. Hierbei findet Addition statt, wobei der Stickstoff fünf Valenzen äußert:



1 Mol. Schwefelsäure bindet 2 Mol. Ammoniak zu schwefelsaurem Ammoniak. Die Gruppe NH_4 vermag gleich einem einwertigen Metall Wasserstoffatome von Säuren zu ersetzen:



Man nennt die Gruppe NH_4 Ammonium und bezeichnet die Salze als Ammoniumsalze (Ammoniumchlorid, Ammoniumsulfat usw.)

Die Ammoniumsalze sind in Lösungen in Ammoniumionen und Säureionen stark dissoziiert, z. B.



Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf die konzentrierte Lösung eines Ammoniumsalzes entsteht eine voluminöse schwammige Masse, die als Ammoniumamalgam angesprochen wird. Sie zersetzt sich leicht und zerfällt in Quecksilber, Ammoniak und Wasserstoff.

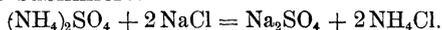
Ammoniumchlorid, Chlorammonium, Salmiak, Ammonium chloratum, NH_4Cl , kommt in der Nähe tätiger Vulkane vor und

wurde früher in Ägypten durch Sublimation des durch Verbrennen von Kamelmist erhaltenen Rußes dargestellt (*Sal armeniacum*)¹⁾. Gegenwärtig werden große Mengen Salmiak als Nebenprodukt in den Leuchtgasfabriken gewonnen. Das „Gaswasser“, welches bei der trockenen Destillation der Steinkohlen entsteht, enthält Ammoniak bzw. Ammoniumsalze, namentlich Ammoniumkarbonat. Man versetzt das Gaswasser mit Salzsäure, dampft auf dem Wasserbade zur Trockene und erhitzt mit gelöschtem Kalk. Das entweichende Ammoniak wird in Salzsäure geleitet und der nach dem Abdampfen erhaltene Rohsalmiak durch Sublimation gereinigt.

Da das Gaswasser verhältnismäßig arm an Ammoniak bzw. Ammoniumverbindungen ist, so erhält man durch Neutralisation mit Salzsäure nur eine verdünnte Lösung von Salmiak, deren Verdampfung zur Gewinnung des festen Salzes viel Heizmaterial erfordert. Es ist deshalb vorteilhafter, aus dem mit Kalkmilch versetzten Gaswasser durch Wasserdämpfe das Ammoniak auszutreiben, die Dämpfe durch gekühlte Röhren zu leiten, in welchem sich das Wasser verdichtet, während das Ammoniak weiter fortgeführt und dann an Salzsäure gebunden wird. Die entstandene Salmiaklösung gibt nach dem Eindampfen in Bleipfannen einen von brenzlichen Stoffen fast freien Salmiak.

Um bei der Sublimation desselben ein weißes Produkt zu erhalten, bedeckt man das Ammoniumchlorid in dem Sublimiergefäß mit einer Schicht gut ausgeglühten Kohlenpulvers.

Man kann auch Salmiak gewinnen, indem man aus dem Gaswasser zunächst Ammoniumsulfat herstellt, das sich durch Umkristallisieren aus Wasser gut reinigen läßt, und sodann unter Zusatz von reinem Kochsalz sublimiert:



Ammoniumchlorid geht bei etwa 450^o in Dampf über, wobei es eine Spaltung in Ammoniak und Salzsäure erfährt, die sich beim Abkühlen wieder zu Chlorammonium vereinigen.

Beim Lösen des Salmiaks in Wasser erfolgt erhebliche Temperaturerniedrigung. In der wässrigen Lösung ist das Salz zum Teil dissoziiert. Da die Lösung beim Kochen unter Ammoniakfortgang sauer wird, so zeigt der aus der Lösung auskristallisierende Salmiak meist saure Reaktion.

Eigenschaften und Prüfung. NH_4Cl . Mol.-Gew. 53,50. Weiße, harte, faserig-kristallinische Kuchen (durch Sublimation gewonnen) oder weißes, farb- oder geruchloses, luftbeständiges Kristallpulver (durch gestörte Kristallisation aus Wasser erhalten), beim Erhitzen sich verflüchtigend, in 3 Teilen Wasser von 15^o und in etwa 1,3 Teilen siedendem Wasser, sowie in ungefähr 50 Teilen Weingeist löslich.

Geprüft wird auf nicht flüchtige Körper, Metalle (besonders Eisen und Blei), Kalk (mit Ammoniumoxalatlösung), Schwefelsäure, Eisen, Ammoniumrhodanat (s. Arzneibuch).

¹⁾ Hieraus ist später die Bezeichnung *sal ammoniacum* entstanden. Nach einer anderen Lesart soll die Bezeichnung Ammoniak herrühren von dem Jupiter „Ammon“, welcher in der Libyschen Wüste verehrt wurde. Die Römer nannten seine Verehrer Ammonii, einen Teil Libyens auch Ammonia.

Anwendung. Salmiak wird beim Lötten benutzt, indem man den heißen LötKolben über ein Stück Salmiak hinwegzieht. Hierdurch wird Salmiak durch die starke Temperaturerhöhung dissoziiert, und die Salzsäure beseitigt die oberflächliche Oxydschicht der Metallfläche.

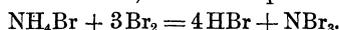
Medizinal wird Ammoniumchlorid als Auswurf beförderndes Mittel benutzt und ist als solches ein Bestandteil der Mixtura solvens. Dosis 0,2 g bis 1 g Ammoniumchlorid.

Ammoniumbromid, Bromammonium, Ammonium bromatum, NH_4Br . Man leitet Ammoniak in eine wässrige Lösung der Bromwasserstoffsäure und dunstet zur Kristallisation ein.

Vorteilhafter stellt man das Salz dar durch Eintragen von Brom in Salmiakgeist:



Da bei der Einwirkung zufolge der Erhöhung der Temperatur Ammoniak entweicht und hierdurch Brom im Überschuß vorhanden sein kann, so wirkt dieses auf das gebildete Ammoniumbromid unter Bildung von Bromstickstoff ein, einem explosiven Stoff:



Die Flüssigkeit ist in diesem Falle gefärbt. Man muß, um die Bildung von Bromstickstoff zu verhindern, dafür sorgen, daß überschüssiges Ammoniak vorhanden ist.

Eigenschaften und Prüfung NH_4Br . Mol.-Gew. 97,96. Gehalt mindestens 97,9% Ammoniumbromid, entsprechend 79,9% Brom. Weißes, kristallinisches Pulver, das in Wasser leicht, in Weingeist schwer löslich ist und beim Erhitzen sich verflüchtigt. Die wässrige Lösung rötet Lackmuspapier schwach.

Man prüft auf einen Gehalt an bromsaurem Salz, Kupfer und Blei, Schwefelsäure, Baryum, Eisen.

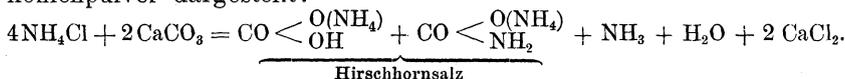
Ammoniumbromid darf nach dem Trocknen bei 100° höchstens 1% Gewichtsverlust erleiden. Löst man 3 g des bei 100° getrockneten Salzes in so viel Wasser, daß die Lösung 500 ccm beträgt, so dürfen 50 ccm dieser Lösung nach Zusatz einiger Tropfen Kaliumchromatlösung nicht weniger als 30,6 und nicht mehr als 30,9 ccm Zehntel-Normal-Silbernitrat bis zur bleibenden Rötlich-Färbung verbrauchen, was einem Mindestgehalte von 98,9% NH_4Br in dem getrocknetem Salze entspricht. (1 ccm Zehntel-Normal- $\text{AgNO}_3 = 0,009796 \text{ g NH}_4\text{Br}$ oder $= 0,00535 \text{ g NH}_4\text{Cl}$, Kaliumchromat als Indikator.)

Anwendung. Innerlich bei Epilepsie und anderen Krampfzuständen. Dosis 0,1 g bis 1 g mehrmals täglich.

Ammoniumsulfat, Schwefelsaures Ammonium, Ammonium sulfuricum, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Durch Sättigen von Salmiakgeist mit verdünnter Schwefelsäure und Eindampfen der filtrierten Lösung zur Kristallisation erhält man farblose, rhombische Kristalle, welche sich leicht in Wasser lösen und von Weingeist nicht aufgenommen werden. Beim Erhitzen verliert Ammoniumsulfat Ammoniak und geht zunächst in das saure Salz $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$ über, das bei stärkerem Erhitzen sich dann vollständig verflüchtigt.

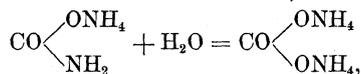
Das Hirschhornsalz wurde früher durch trockene Destillation von Knochen, Horn und ähnlichen tierischen Abfällen bereitet. Hierbei wurde ein wässriges, alkalisch reagierendes Destillat und ein Teer erhalten. Durch Abdampfen des Destillates auf dem Wasserbade und Sublimation des Rückstandes unter Beifügung von Kohle erhielt man ein gelblich braun gefärbtes, brenzlich riechendes Salz, welches unter dem Namen *Ammonium carbonicum pyrooleosum* oder *Sal cornu cervi* officinell war.

Das heute officinelle Hirschhornsalz von obiger Zusammensetzung wird durch Sublimation eines Gemisches von 4 T. Ammoniumchlorid und 4 T. Calciumcarbonat (Kreide) unter Beifügung von 1 T. Holzkohlenpulver dargestellt:



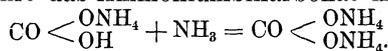
Eigenschaften und Prüfung. Nach nochmaliger Sublimation bildet das käufliche Ammoniumcarbonat dichte, harte, durchscheinende, faserig kristallinische Massen von stark ammoniakalischem Geruche. Es braust mit Säuren auf, verwittert leicht an der Luft, indem es sich an der Oberfläche mit einem weißen Pulver bedeckt. In der Wärme verflüchtigt es sich und löst sich in etwa 5 T. Wasser langsam, aber vollständig.

Bei der Lösung in Wasser nimmt der eine Bestandteil des Hirschhornsalzes, das Ammoniumkarbamat, allmählich Wasser auf:



so daß in der Lösung ein Gemisch von Ammoniumbikarbonat und neutralem Ammoniumcarbonat sich befindet.

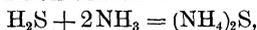
Das Arzneibuch läßt prüfen auf nicht flüchtige Bestandteile, auf Sulfat, Chlorid, Rhodansalze, unterschwefligsaures Salz. Die vom Deutschen Arzneibuch als Reagens benutzte Ammoniumcarbonatlösung soll durch Auflösen von 1 T. Hirschhornsalz in einer Mischung aus 3 T. Wasser und 1 T. Salmiakgeist bereitet werden. Das Ammoniak führt das Ammoniumbikarbonat in Neutralsalz über:



Anwendung. Hirschhornsalz wird, weil es schon bei mäßigem Erwärmen in Ammoniak und Kohlendioxyd zerfällt, zum Auflockern des Teiges beim Backen benutzt.

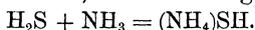
Medizinisch wird Ammonium carbonicum innerlich zu Saturationen, als schweißtreibendes Mittel und als Expektorans, besonders bei Kindern, angewendet. Dosis 0,02 g bis 0,1 g mehrmals täglich. Äußerlich als Riechmittel bei Schnupfen und zu Inhalationen.

Ammoniumsulfid und Ammoniumhydrosulfid, Schwefelammon. Bringt man unter Abkühlung 1 Raumteil Schwefelwasserstoffgas und 2 Raumteile Ammoniakgas zusammen, so entstehen farblose Kristallblättchen von Ammoniumsulfid:



das schon bei gewöhnlicher Temperatur in Ammoniumhydrosulfid und Ammoniak zerfällt.

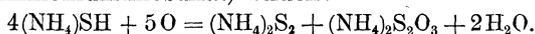
Beim Vermischen gleicher Raunteile der Gase entsteht Ammoniumhydrosulfid in farblosen, sich schnell gelb färbenden Kristallen:



Ammoniumhydrosulfidlösung, *Liquor Ammonii hydrosulfurati*, wird erhalten durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Salmiakgeist bis zur völligen Sättigung. Beim Vermischen gleicher Teile dieser Lösung und Salmiakgeist entsteht eine Lösung von Ammoniumsulfid.

Die als Reagens benutzte Ammoniumhydrosulfidlösung führt die Bezeichnung *Schwefelammon*.

Schwefelammonlösung ist, frisch bereitet, farblos, färbt sich aber in Berührung mit Sauerstoff der Luft bald gelb, indem sich Zweifach-Schwefelammon und unterschwefligsaures Ammonium (Ammoniumthiosulfat) bilden:



Meist stellt man das zu analytischen Zwecken benutzte gelbe Schwefelammon dar durch Lösen von Schwefel in farblosem Schwefelammon.

Die Schwefelammonlösung löst außer Schwefel eine Anzahl Metallsulfide (Schwefelgold, Schwefelzinn, Schwefelarsen, Schwefelantimon).

Nachweis der Ammoniumverbindungen.

Natronlauge zersetzt die Ammoniumsalze beim Erhitzen, indem sich Ammoniak verflüchtigt. Dieses ist am Geruch und an der Nebelbildung kenntlich, welche es um einen am Glasstabe hängenden Salzsäuretropfen bewirkt, sowie endlich an seiner alkalischen Reaktion. (Angefeuchtetes Curcumapapier wird durch Ammoniak gebräunt, feuchtes rotes Lackmuspapier gebläut.)

Neßler'sches Reagens (eine alkalische Lösung von Quecksilberjodid in Kaliumjodid) ruft in Ammoniak- oder Ammoniumsalzlösungen einen gelbroten Niederschlag oder bei geringem Gehalt an Ammoniak eine gelbrote Färbung hervor (vgl. Ammoniak S. 77).

Platinchlorid bildet mit Ammoniumchlorid einen gelben, kristallinen Niederschlag von Ammonium-Platinchlorid $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$. Beim Erhitzen zersetzt sich dieses, und nach Fortgang der flüchtigen Stoffe hinterbleibt schwammförmiges Platin (Platinschwamm).

2. Erdalkalimetalle.

Calcium. Strontium. Baryum. Radium.

Calcium.

Calcium. Ca = 40,07. Zweiwertig. Das Calcium wurde 1808 zuerst von Davy durch Elektrolyse des Calciumoxyds erhalten.

Vorkommen. Calciumverbindungen finden sich in sehr großer Verbreitung in der Natur, als Calciumchlorid (im Meerwasser und in

Mineralwässern), CaCl_2 , Calciumfluorid (Flußspat), CaF_2 , Calciummagnesiumchlorid (Tachhydrit, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Calciumsulfat, wasserfrei Anhydrit, mit 2 Mol. Wasser = $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Gips genannt, Calciumphosphat oder Phosphorit $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, Calciumkarbonat, in sehr großer Menge als Kreide, Kalkstein, Marmor, endlich sind Calciumsilikate, besonders mit anderen Silikaten verbunden, ein häufiges Vorkommnis.

Gewinnung und Eigenschaften. Calcium wird durch Elektrolyse von Calciumchlorid gewonnen.

Es bildet ein graues, glänzendes Metall von großer Dehnbarkeit. Spez. Gew. 1,554. Es schmilzt bei 800° und verbrennt mit leuchtend gelbem Licht. An feuchter Luft läuft das Metall schnell an und überzieht sich mit einer grauen Schicht von Hydroxyd. Erhitzt man es an der Luft bis zur Rotglühhitze, so verbrennt es unter Funkenprühen mit gelbem Licht. Wasser wird von Calcium schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt. Absoluter Alkohol greift das Calcium bei gewöhnlicher Temperatur nicht an.

Verbindungen des Calciums mit den Halogenen.

Calciumchlorid, Chlorcalcium, Calcium chloratum, CaCl_2 , kommt im Meerwasser und in verschiedenen Mineralquellen vor.

Es wird in der Technik sehr häufig als Nebenprodukt erhalten, so bei der Gewinnung von Ammoniak, von Soda nach dem Ammoniakverfahren usw.

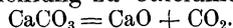
Aus der sirupdicken Lösung kristallisiert das Calciumchlorid mit 6 Molekeln Wasser in großen, durchsichtigen Kristallen, die beim Erwärmen schmelzen und Wasser verlieren. Erhitzt man über 200° , so bleibt eine weiße, schwammige, poröse Masse, Calcium chloratum siccum, zurück, welches vermöge seiner Eigenschaft, aus der Umgebung mit großer Begierde Wasser anzuziehen, zum Trocknen von Gasen und anderen Stoffen benutzt wird (Füllen der Exsiccatoren mit geschmolzenem Calciumchlorid). Mit Alkoholen bildet Calciumchlorid kristallisierende Verbindungen. Es kann daher zum Trocknen von Alkoholen nicht benutzt werden. Wasser löst wasserfreies Calciumchlorid unter Wärmeentwicklung. Ein Gemisch von Eis und kristallisiertem Calciumchlorid setzt hingegen die Temperatur stark herab und dient daher als Kältemischung.

Calciumfluorid, Fluorcalcium, Calcium fluoratum, CaF_2 . Das in der Natur in Würfel- oder Oktaëderform vorkommende Calciumfluorid führt den Namen Flußspat und ist durch fremde Beimengungen meist bläulich oder grünlich gefärbt. Die Knochen und Zähne enthalten in kleiner Menge Calciumfluorid. Flußspat ist in Wasser unlöslich und wird durch Erhitzen mit Schwefelsäure unter Entbindung von Fluorwasserstoff (Flußsäure) zerlegt. Man benutzt den Flußspat als Flußmittel beim Ausbringen der Metalle.

Oxyd und Hydroxyd des Calciums.

Calciumoxyd, Kalk, Ätzkalk, Gebrannter Kalk, Calcium oxydatum, Calcaria usta, CaO . Beim Glühen des in großer

Menge in der Natur vorkommenden Calciumkarbonats zerfällt dieses unter Kohlendioxydentwicklung zu Calciumoxyd:



Man nimmt das Glühen in sog. Kalköfen vor, die entweder, wie Abb. 38 zeigt, jedesmal frisch gefüllt werden müssen, oder nach Abb. 39 einen fortlaufenden Betrieb gestatten.

Da Kohlendioxyd zur Herstellung mancher chemischen Stoffe (z. B. bei der Ammoniak-Soda-Darstellung) oder auch zur Gewinnung flüssiger Kohlensäure und zu anderen Zwecken vielfach Verwendung findet, so verbindet man die Kalköfen mit einer Rohrleitung, um die entweichende Kohlensäure aufzufangen.

Man pflegt die Rohrleitungen an eine Saugvorrichtung anzuschließen, wodurch die Abgabe des Kohlendioxyds bei dem Glühprozeß



Abb. 38. Kalkofen.

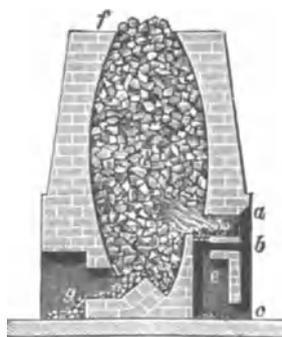
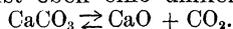
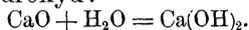


Abb. 39. Kalkofen mit fortlaufendem Betrieb.

beschleunigt wird. Wird in einem geschlossenen Gefäß Calciumkarbonat geglüht, so kann die Zersetzung desselben niemals eine vollständige sein, da das zum Teil abgespaltene Kohlendioxyd einen Druck auf das Calciumoxyd ausübt, welcher der Reaktion entgegenwirkt. Durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf Calciumoxyd entsteht Calciumkarbonat; die Reaktion ist eben eine umkehrbare:



Das beim Glühen des Calciumkarbonats hinterbleibende Calciumoxyd bildet je nach der Reinheit des Ausgangsmaterials eine weiße oder grauweiße, erst bei 3000° schmelzbare Masse, welche aus der Luft Kohlendioxyd und Wasser mit großer Begierde anzieht. Man benutzt es zum Austrocknen feuchter Salze, von Vegetabilien u. s. w. (Kalktrockenkasten). Um ein für die chemische Analyse brauchbares reines Calciumoxyd zu gewinnen, glüht man den in fast chemischer Reinheit zu beschaffenden Marmor und nennt das solcherart gewonnene Produkt *Calcaria usta e marmore*. In der Knallgasflamme strahlt Kalk weißes Licht aus (Drummonds Kalklicht). Mit wenig Wasser übergossen, verwandelt sich Calciumoxyd unter starkem Aufblähen und Erhitzen, wobei Wasser dampfförmig entweicht, in Calciumhydroxyd:



Man nennt diesen Vorgang „Löschen des Kalks“ und die entstandene Verbindung „gelöschten Kalk“.

Der gebrannte Kalk ist in gut verschlossenen Gefäßen trocken aufzubewahren.

Calciumhydroxyd, Kalkhydrat, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ist ein lockeres, alkalisch reagierendes Pulver von ätzendem Geschmack, das erst bei Rotglut unter Wasserverlust wieder in Calciumoxyd zurückverwandelt wird. Mischt man Calciumhydroxyd mit wenig Wasser, so entsteht ein dicker, weißer Brei (Kalkbrei), welcher auf Zusatz von Quarzsand den Mörtel liefert. Letzterer erhärtet an der Luft, indem sich durch die Einwirkung von Kohlendioxyd Calciumkarbonat bildet. Beim Mauern legt man eine frische Mörtelschicht zwischen die Mauersteine, deren poröse Oberflächen man zuvor mit Wasser benetzt, um ein Eindringen des im Mörtel selbst enthaltenen Wassers zu verhindern.

Zum Unterschiede von dem Luftmörtel bezeichnet man als Wasser- oder hydraulischen Mörtel oder Cement eine hauptsächlich aus Kalk, Kieselsäure und Tonerde bestehende pulverförmige Masse, welche die Eigenschaft hat, mit Wasser steinhart zu werden. Das Erhärten des Cements beruht wahrscheinlich auf der Bildung von Calcium- und Aluminiumsilikat.

Wird der Kalkbrei mit Wasser verdünnt, so erhält man eine milchähnliche Flüssigkeit (Kalkmilch), welche zu Desinfektionszwecken Verwendung findet.

Calciumhydroxyd löst sich in ca. 700 T. Wasser von 15° zu einer farblosen, klaren, stark alkalisch reagierenden Flüssigkeit, dem Kalkwasser, Aqua Calcariae. Mit Erhöhung der Temperatur nimmt die Löslichkeit des Calciumhydroxyds in Wasser ab. Erwärmt man daher eine bei normaler Temperatur gesättigte Lösung des Calciumhydroxyds, so scheidet sich dieses zum Teil ab. Calciumhydroxyd ist in wässriger Lösung in Calciumionen und Hydroxylionen dissoziiert:



Die Hydroxylionen erteilen dem Kalkwasser stark alkalische Reaktion.

Beim Einblasen von Kohlendioxyd in Kalkwasser trübt es sich unter Bildung von Calciumkarbonat.

Bereitung von Kalkwasser. Man verwendet hierzu am besten gebrannten Marmor, welcher von Alkalisalzen frei ist. Bei Anwendung von gebranntem Kalk muß man den ersten wässrigen Aufguß, in welchem Alkali-hydroxyde und Alkalichloride enthalten sind, fortgießen.

Man löscht daher 1 T. gebrannten Kalk mit 4 T. Wasser, mischt unter Umrühren mit 50 T. Wasser und entfernt nach einigen Stunden die überstehende Flüssigkeit. Den Bodensatz vermischt man mit 50 T. Wasser und filtriert vor dem Gebrauch das fertige Kalkwasser.

Das Kalkwasser muß einen hinreichend großen Gehalt an Calciumhydroxyd gelöst enthalten. Das Arzneibuch stellt dies durch die Bestimmung fest, daß 100 ccm Kalkwasser durch nicht weniger als 4 und nicht mehr als 4,5 ccm Normal-Salzsäure neutralisiert werden müssen (Phenolphthalein als Indikator).

$$1 \text{ ccm Normal-Salzsäure sättigt } \frac{\text{Ca(OH)}_2}{2.1000} = \frac{74,11}{2.1000} = 0,03705 \text{ g}$$

$$4 \text{ ,, daher } 0,03705 \cdot 4 = \mathbf{0,14820 \text{ g Ca(OH)}_2}$$

$$4,5 \text{ ,, ,, } 0,03705 \cdot 4,5 = \mathbf{0,166725 \text{ g ,,}}$$

Anwendung. Äußerlich als Gurgelwasser und zu Umschlägen. Innerlich gegen Magensäure, bei Darmgeschwüren, Dosis 25 g bis 100 g in 1 l Milch, davon mehrmals täglich trinken.

Schwefelverbindungen des Calciums.

Calciummonosulfid wird durch Erhitzen eines Gemenges von Calciumsulfat und Kohle dargestellt: $\text{CaSO}_4 + 4 \text{ C} = \text{CaS} + 4 \text{ CO}$ und ist ein weißes amorphes Pulver, das nach voraufgegangener Belichtung im Dunkeln leuchtet, ebenso wie die entsprechenden Verbindungen des Strontiums und Baryums.

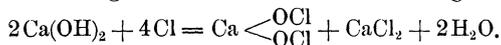
Durch Erhitzen eines Gemisches von 5 Teilen gebranntem Kalk und 4 Teilen Schwefel erhält man ein Gemisch von Calciummono- und -polysulfiden nebst Calciumsulfat; die wässrige Lösung dieses Gemisches wird bei Hautleiden und als Enthaarungsmittel benutzt.

Liquor Calcii sulfurati oder Solutio Vlemingkx wird durch Kochen von 1 Teil Kalk und 2 Teilen Schwefel mit Wasser hergestellt. Sie ist die Lösung, welche zur Gewinnung des präzipitierten Schwefels (s. dort) benutzt wird.

Sauerstoffsalze des Calciums.

Calciumhypochlorit, Unterchlorigsaures Calcium, Calcium hypochlorosum, $\text{Ca} \begin{smallmatrix} \text{OCl} \\ \text{OCl} \end{smallmatrix}$ ist der wesentliche Bestandteil des zu Bleich- und Desinfektionszwecken benutzten Chlorkalks, Calcaria chlorata.

Das Calciumhypochlorit ist im Chlorkalk an Calciumchlorid gebunden. Wahrscheinlich liegt im Chlorkalk die Verbindung $\text{Ca} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{OCl} \end{smallmatrix}$ vor; außerdem enthält der Chlorkalk Calciumhydroxyd beigemischt. Man stellt den Chlorkalk dar, indem man bei einer 25° nicht übersteigenden Temperatur Chlorgas über gelöschten Kalk leitet, welcher in dünner Schicht in geschlossenen Kammern ausgebreitet ist.



Chlorkalk bildet ein weißes oder weißliches Pulver von chlorähnlichem Geruch, löst sich in Wasser nur teilweise und soll nach dem Arzneibuch mindestens 25 T. wirksames Chlor entwickeln. Auf Zusatz von Säuren wird dieses frei gemacht:

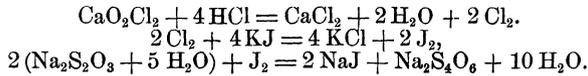


An der Luft erleidet der Chlorkalk durch Einwirkung von Kohlensäure eine Zersetzung. Ebenso bewirken Licht und Wärme eine Zerlegung. Manganreicher Chlorkalk zersetzt sich beim Aufbewahren unter Abspaltung von Sauerstoff.

Gehaltsbestimmung. 5 g Chlorkalk werden in einer Reibschale mit Wasser zu einem feinen Brei verrieben und mit Wasser in einen Meßkolben von 500 ccm Inhalt gespült. 50 ccm der auf 500 ccm verdünnten und gut durchschüttelten trüben Flüssigkeit (= 0,5 g Chlorkalk) werden mit einer Lösung von

1 g Kaliumjodid in 20 ccm Wasser gemischt und mit 20 Tropfen Salzsäure angesäuert. Die klare, rotbraune Lösung muß zur Bindung des ausgeschiedenen Jods mindestens 35,2 ccm Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung erfordern.

Die hierbei stattfindenden Reaktionen verlaufen im Sinne folgender Gleichungen:



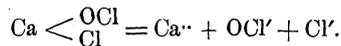
Zufolge dieser Gleichungen entspricht 1 Mol. Natriumthiosulfat 1 Atom Jod, 1 Atom Jod entspricht 1 Atom Chlor. Daher sind zur Bindung von 35,2 ccm Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung durch Jod $35,2 \cdot 0,003546 = 0,1248192$ g Chlor erforderlich. Diese Menge ist aus 0,5 g Chlorkalk entwickelt worden. Der Chlorkalk enthält demnach $0,1248192 \cdot 200 = \text{rund } 25\%$ an wirksamem Chlor.

Chlorkalk geht beim Aufbewahren meist schnell in seiner Wirksamkeit zurück; vielfach ist hieran beigemengtes Eisen- und Mangansalz, von dem zur Chlorkalkbereitung verwendeten Kalk herrührend, beteiligt, da ein solcher Chlorkalk leicht unter Sauerstoffabgabe zerfällt. Einem Aufbewahren in dicht verschlossenen Gefäßen ist zu widerraten, da infolge reichlicher Gasentwicklung die zur Aufbewahrung dienenden Gefäße zersprengt werden können.

Anwendung. Chlorkalk dient als Desinfektionsmittel, entweder für sich oder mit Säure versetzt, wobei sich Chlor entwickelt, ferner zu Bleichzwecken.

Wässrige Lösungen von Chlorkalk sind jedesmal frisch zu bereiten und filtriert abzugeben.

Die wässrige Lösung des Chlorkalks enthält die Ionen Ca^{\cdot} , OCl' und Cl' :



Calciumsulfat, Schwefelsaures Calcium, Calcium sulfuricum, CaSO_4 , findet sich weit verbreitet in der Natur und heißt in wasserfreier Form Anhydrit, mit 2 Molekeln Wasser kristallisiert Gyps (Gips), und zwar je nach der Kristallform Gipsspat (monokline Kristalle), Marienglas oder Fraueneis, Glacies Mariae (in dünne, durchsichtige Blätter spaltbar), Alabaster (zusammenhängende, körnig-kristallinische Massen von marmorähnlicher Beschaffenheit), Fasergips (läßt sich wie Fasern auseinanderziehen). Calciumsulfat kommt ferner in einigen Pflanzen, in der Ackererde und in den meisten Quellwässern vor.

Auf künstlichem Wege gewinnt man Calciumsulfat durch Fällen der konzentrierten Lösung eines Calciumsalzes mit einem schwefelsauren Salz:

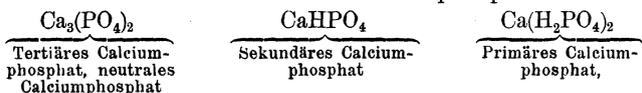


Das mit 2 Mol. Wasser kristallisierende Calciumsulfat löst sich bei 18° in 386 T., bei 35° in 368 T., bei 99° in 451 T. Wasser. Die kalt gesättigte Lösung heißt Gipswasser und wird als Reagens benutzt. Erwärmt man die bei mittlerer Temperatur gesättigte Gipslösung, so trübt sie sich. Durch Zusatz von Säuren oder von Salzen, wie Natriumchlorid, Ammoniumchlorid u. s. w., wird die Löslichkeit des Gipses in Wasser erhöht.

Erhitzt man gepulverten Gips auf 107° , so verliert er $1\frac{1}{2}$ Mol. Kristallwasser und geht in gebrannten Gips, Gypsum ustum, Calcium sulfuricum ustum, Stuckgips über. Der gebrannte, noch $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser enthaltende Gips besitzt die Fähigkeit, beim Anrühren mit Wasser $1\frac{1}{2}$ Mol. des letzteren wieder zu binden und damit zu einer steinharten Masse zu erstarren. Man benutzt diese Eigenschaft zur Herstellung von Verbänden, von Abdrücken, Figuren u. s. w. Wird beim Erhitzen des Gipses die Temperatur von 200° überschritten, so verliert das hinterbleibende Calciumsulfat die Eigenschaft, mit Wasser angerührt schnell zu erhärten: man nennt es sodann totgebrannten Gips oder Annalin. Ein guter Gips muß, mit der halben Gewichtsmenge Wasser gemischt, innerhalb 10 Minuten erhärten. In gut verschlossenen Gefäßen aufzubewahren.

Calciumphosphat, Phosphorsaures Calcium, Sekundäres Calciumphosphat, Calcium phosphoricum, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Von den drei Calciumsalzen der Orthophosphorsäure:



welche je nach den Versuchsbedingungen durch Fällen einer Lösung von Calciumchlorid mittels Natriumphosphats entstehen, wird das sekundäre Calciumphosphat medizinisch verwendet. Das tertiäre Calciumphosphat findet sich in mächtigen Lagern als Phosphorit (z. B. im Lahntal) und bildet den Hauptbestandteil des Knochengerüsts. Behandelt man Knochenasche oder Phosphorit mit Schwefelsäure, so entsteht ein Gemenge aus primärem Calciumphosphat und Calciumsulfat (s. Phosphor S. 84). Ein solches aus Phosphorit hergestelltes Gemenge ist das bekannte Düngemittel Superphosphat.

Darstellung von Calcium phosphoricum. Man übergießt 20 T. Calciumkarbonat (weißen Marmor) mit einem Gemisch aus 50 T. Salzsäure (25% HCl) und 50 T. Wasser und erwärmt, nachdem die erste heftige Einwirkung vorüber, wodurch das in Lösung zurückgehaltene Kohlendioxyd ausgetrieben wird. Um kleine Mengen mit in Lösung gegangener Eisenoxydsalze abzusecheiden, fügt man zur klaren Lösung Chlorwasser, erwärmt bis zum Wiederverschwinden des Chlorgeruches und versetzt mit 1 T. Calciumhydroxyd, worauf bei einer Temperatur von 35° – 40° das durch Einwirkung des Chlors entstandene Eisenoxydsalz zerlegt und braunes hydratisches Eisenoxyd niedergeschlagen wird.

Der filtrierten, mit 1 T. Phosphorsäure angesäuerten Calciumchloridlösung wird nach dem Erkalten eine filtrierte Lösung von 61 T. Natriumphosphat in 300 T. warmem Wasser, die bis auf 25 – 20° abgekühlt ist, unter Umrühren hinzugefügt. Man setzt das Umrühren so lange fort, bis der Niederschlag kristallinisch geworden ist, sammelt ihn auf einem angefeuchteten, leinenen Tuche und wäscht ihn so lange mit Wasser aus, als noch die abtropfende Flüssigkeit nach dem Ansäuern mit Salpetersäure durch Silbernitratlösung getrübt wird. Man preßt hierauf den Niederschlag aus, trocknet bei gelinder Wärme und pulvert ihn.

Eigenschaften und Prüfung. $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Mol.-Gew. 172,1. Leichtes, weißes, kristallinisches Pulver, das in Wasser kaum löslich,

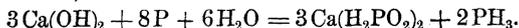
in verdünnter Essigsäure schwer, in Salzsäure und Salpetersäure leicht und ohne Aufbrausen löslich ist.

Die mit Hilfe heißer, verdünnter Essigsäure (vom Ungelösten wird abfiltriert) hergestellte wässrige Lösung des Calciumphosphats (1 + 19) gibt mit Ammoniumoxalatlösung einen weißen Niederschlag (von Calciumoxalat). Wird Calciumphosphat mit Silbernitratlösung befeuchtet, so wird es gelb (unter Bildung von tertiärem Silberphosphat); das geschieht nicht, wenn es zuvor auf Platinblech längere Zeit geglüht, also in Pyrophosphat übergeführt war.

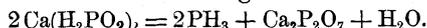
Man prüft auf Verunreinigungen durch Arsenverbindungen, Chlorid, Sulfat, fremde Metalle und stellt den Feuchtigkeitsgehalt fest (s. Arzneibuch).

Anwendung. Bei Rhachitis, Skrophulose u. s. w. als knochenbildendes Mittel; Dosis 0,5 g bis 2,0 g mehrmals täglich.

Calciumhypophosphit, Unterphosphorigsaures Calcium, Calcium hypophosphorosum, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$, Mol.-Gew. 170,1, wird erhalten durch Kochen von Kalkmilch mit Phosphor, wobei Phosphorwasserstoff (s. dort) entwickelt wird:



Beim Eindampfen der Lösung erhält man Calciumhypophosphit in Form farbloser glänzender Kristalle. Sie sind luftbeständig, geruchlos und von schwach laugenhaftem Geschmack. Löslich in ungefähr 8 Teilen Wasser. Beim Erhitzen im Probierrohre verknistert Calciumhypophosphit und zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Entwicklung eines selbstentzündlichen Gases (Phosphorwasserstoff), das mit helleuchtender Flamme verbrennt. Gleichzeitig schlägt sich im kälteren Teile des Probierrohres gelber und roter Phosphor nieder:



Das Arzneibuch läßt prüfen auf Phosphat, Phosphit, Carbonat, Sulfat, auf Baryumsalze und auf Eisen und Arsen.

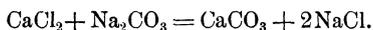
Anwendung. Bei Stoffwechselerkrankungen und zur Erhöhung des Appetits, innerlich zu 0,2 g bis 0,5 g. In 1^o/₁₀iger Lösung in Sirupus simplex (Sirupus Calcariae hypophosphorosae).

Calciumkarbonat, Kohlensaures Calcium, CaCO_3 , kommt in großer Verbreitung in der Natur vor: in hexagonalen Rhomboëdern kristallisiert als Kalkspat oder Doppelspat, in sechsseitigen rhombischen Säulen als Aragonit, körnig kristallinisch Marmor, in derben Massen Kalkstein. Auch der Muschelkalk besteht im wesentlichen aus Calciumkarbonat, desgleichen Korallen, Schneckengehäuse, Krebssteine, Eierschalen und die Kreide. Diese ist ein Konglomerat von Schalen mikroskopischer Seetiere.

Das Quellwasser hält Calciumkarbonat als saures Calciumkarbonat gelöst. Beim Kochen des Wassers geht diese Verbindung unter Entweichen von Kohlendioxyd in Calciumkarbonat über, das sich in Krusten (Kesselstein) absetzt:



In Form eines feinen weißen Niederschlags erhält man Calciumkarbonat durch Fällen eines löslichen Calciumsalzes mit Natriumkarbonat:



Darstellung von Calcium carbonicum praecipitatum. Wie beim Calcium phosphoricum angegeben, stellt man aus weißem Marmor und verdünnter Salzsäure, von welcher letzterer man einen Überschuss vermeidet, eine Lösung von Calciumchlorid her, befreit diese durch Zusatz von Chlorwasser und Behandeln mit Calciumhydroxyd von Eisen und fügt zu der filtrierten warmen Lösung eine solche von Natriumkarbonat in Wasser bis zur schwach alkalischen Reaktion. Man läßt den Niederschlag sich absetzen, hebt die überstehende Flüssigkeit ab, rührt nochmals mit destilliertem Wasser durch, entfernt nach dem Absetzen wiederum die Flüssigkeit und bringt den Niederschlag auf ein Filter. Das Auswaschen mit destilliertem Wasser auf dem Filter wird so lange fortgesetzt, bis eine ablaufende Probe, mit Salpetersäure angesäuert, auf Zusatz von Silbernitratlösung keine Trübung mehr zeigt. Der Niederschlag wird hierauf ausgepreßt und bei gelinder Wärme getrocknet.

Zum Auflösen von 1 kg Marmor gehören 2,920 kg 25% Salzsäure und zum Umsetzen des Calciumchlorids 2,860 kg kristallisiertes Natriumkarbonat.

Eigenschaften und Prüfung. Das durch Fällung gewonnene Calciumkarbonat bildet ein weißes, mikrokristallinisches, in Wasser nahezu unlösliches, in kohlenensäurehaltigem Wasser lösliches Pulver. Die Prüfung bezieht sich auf Natriumkarbonat (von der Fällung her-rührend), Calciumhydroxyd, Sulfat, Chlorid, Aluminiumsalze, Calciumphosphat, Eisensalze (s. Arzneibuch).

Anwendung. Der präzipitierte kohlen saure Kalk wird vorzugsweise zur Herstellung von Zahnpulvern benutzt. Die zu gleichem Zweck verwendeten gepulverten Austernschalen (*Conchae praeparatae*) enthalten gegen 90% Calciumkarbonat. Als Reagens zum Nachweis von Chlorverbindungen (z. B. in der Benzoësäure) ist selbstverständlich ein völlig chlorfreies Calciumkarbonat zu verwenden.

Calciumsilikat, Kieselsaures Calcium, kommt in wechselnder Zusammensetzung, besonders in Verbindung mit anderen Silikaten, in der Natur vor und ist ein Hauptbestandteil eines der wichtigsten Industrieprodukte, des „Glases“.

Das Glas ist im wesentlichen ein Doppelsilikat und besteht aus Calciumsilikat und Natriumsilikat (Natronglas) oder Calciumsilikat und Kaliumsilikat (Kaliglas). Aus Natronglas werden wegen seiner Leichtschmelzbarkeit und Billigkeit die meisten Glasgegenstände, wie Fensterscheiben, Flaschen, Trinkgefäße, chemische Geräte usw. angefertigt. Das schwer schmelzbare Kaliglas oder böhmische Glas wird besonders zu solchen Gegenständen verarbeitet, welche (wie die Verbrennungsröhren bei der Elementaranalyse organischer Stoffe) sehr hohen Hitzegraden ausgesetzt werden sollen. Ein sehr reines, zu optischen Zwecken verwendetes Natronglas führt den Namen Crownglas. Bleiglas besteht im wesentlichen aus Kalium- und Bleisilikat und zeichnet sich durch ein starkes Lichtbrechungsvermögen aus. Auch das Bleiglas (Flintglas) findet gleich anderen Doppelsilikaten Anwendung zur Herstellung optischer Gläser.

Zur Darstellung des Natronglases wird ein Gemenge von Quarzsand (Kieselsäure) mit Soda und Kalk in Muffelöfen erhitzt, bis die

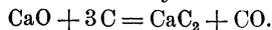
geschmolzene Masse keine Blasen mehr aufwirft. Die durch Eisen grün gefärbte Glasmasse wird durch Zusatz von etwas Braunstein (Mangansuperoxyd) entfärbt; die Entfärbung kommt dadurch zustande, daß die durch Mangan erzeugte Violettfärbung die Grünfärbung des Eisens aufhebt.

Die Güte des Glases, d. h. die Widerstandsfähigkeit gegen äußere Einflüsse (Wasser, Säuren, Alkalien, Salze) richtet sich nach seiner Zusammensetzung, und ist deshalb hierauf besonders dann Gewicht zu legen, wenn das Glas zu chemischen Geräten oder zu Arzneigläsern verwendet werden soll. Aus mangelhaftem Glas löst schon Wasser nicht unwesentliche Mengen von Alkali heraus, welche in ihrer Einwirkung auf Medikamente einen zersetzenden Einfluß ausüben können (Trübung von Alkaloidsalzlösungen durch Abscheidung des freien Alkaloids). In der Neuzeit ist der Bereitung des für chemische und optische Zwecke zur Verwendung gelangenden Glases große Sorgfalt gewidmet worden. Das Jenaer Glas zeichnet sich durch besonders gute Beschaffenheit aus.

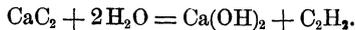
Hartglas oder Vulkanglas stellt man her, indem man das auf die Erweichungstemperatur erhitzte Glas in Bäder von Paraffin oder Öl eintaucht und dadurch eine schnelle Abkühlung bewirkt. Dem Glas wird so eine große Spannung erteilt, die zwar das Glas fest und elastisch macht, aber eine explosionsartige Zertrümmerung des Glases bewirkt, wenn es an irgend einer Stelle nur geritzt, und damit die Spannung plötzlich aufgehoben wird.

Durch Zusatz verschiedener Metalloxyde erteilt man dem Glase Färbungen: Kupferoxyd und Chromoxyd liefern grüne, Kobaltoxyd blaues, Gold- und Kupferoxydul rote Gläser. Uranoxyd verleiht dem Glase gelbgrüne Fluoreszenz; Milchglas wird durch Beimischen von Knochenasche oder Zinnoxid zur Glasmasse hergestellt.

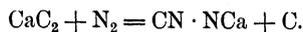
Calciumcarbid, CaC_2 . Ein Gemisch von gebranntem Kalk und Kohle, den hohen Temperaturen des elektrischen Ofens ausgesetzt, bildet unter Fortgang von Kohlenoxyd Calciumcarbid:



Es ist eine graue, harte Masse, die beim Übergießen mit Wasser Acetylen (s. organischen Teil) entwickelt:



Beim Überleiten von Stickstoff über glühendes Calciumcarbid erhält man eine Verbindung, die den Namen Calciumcyanamid oder Kalkstickstoff führt:



Der Stickstoff dieser Verbindung geht im Erdboden langsam in Ammoniak und Nitrate über; sie wird deshalb als ein stickstoffhaltiges Düngemittel geschätzt. Auch dient in der Neuzeit der Kalkstickstoff zur Erzeugung von Ammoniak und Nitrat.

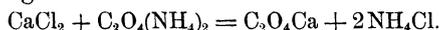
Nachweis der Calciumverbindungen.

Flammenfärbung: Die nicht leuchtende Flamme wird durch Calciumverbindungen gelbrot gefärbt.

Schwefelsäure oder schwefelsaure Salze rufen in konzentrierten Lösungen der Calciumsalze einen weißen Niederschlag

von Calciumsulfat hervor, welcher von starker Salzsäure gelöst wird.

Oxalsäure oder Ammoniumoxalat erzeugen in den mit Ammoniak versetzten Lösungen von Calciumverbindungen einen weißen Niederschlag von Calciumoxalat, welcher von Essigsäure nicht gelöst, von Salzsäure oder Salpetersäure aber leicht aufgenommen wird.



Calciumoxalat geht beim Glühen zunächst in Calciumcarbonat, dann in Calciumoxyd über.

Strontium.

Strontium. Sr = 87,63. Zweiwertig. Klaproth und Hope wiesen 1792 in dem Mineral Strontianit eine eigentümliche Erde nach, und Bunsen schied durch Elektrolyse des Strontiumchlorids das Strontium metallisch ab.

Vorkommen. Findet sich in der Natur als Sulfat (Coelestin) und als Karbonat (Strontianit).

Gewinnung. Das bei der Elektrolyse des Strontiumchlorids erhaltene Strontium bildet ein dehnbares Metall und ist in seinem Verhalten dem Calcium ähnlich. Spez. Gew. 2,5.

Von den Salzen des Strontiums findet die Bromverbindung bei Magenerkrankungen und bei Epilepsie Anwendung, während das Strontiumnitrat in der Feuerwerkerei zur Rotfärbung von Flammen dient.

Oxyd und Hydroxyd des Strontiums.

Strontiumoxyd, SrO, wird durch Glühen von Strontiumnitrat erhalten. Das Strontiumoxyd verbindet sich mit Wasser unter Erwärmen zu Strontiumhydroxyd. Sr(OH)₂, das sich in Wasser leichter löst als Calciumhydroxyd. Aus wässriger Lösung kristallisiert es mit 8 Mol. Wasser. Strontiumhydroxyd wird zur Abscheidung des Rohrzuckers aus der Melasse benutzt (s. organischer Teil).

Salze des Strontiums.

Strontiumbromid, Bromstrontium, Strontium bromatum, SrBr₂, wird durch Behandeln von Strontiumkarbonat oder Strontiumsulfid mit starker Bromwasserstoffsäure und Eindampfen des Filtrats zur Kristallisation dargestellt. Es kristallisiert mit 6 Mol. Wasser in langen, farblosen, in Wasser leicht löslichen Nadeln. Durch Erwärmen bei 100° entweicht das Kristallwasser, und man erhält ein weißes, wasserlösliches, in Alkohol wenig lösliches Pulver, das Strontium bromatum pulveratum anhydricum.

Strontiumnitrat, Salpetersaures Strontium, Strontium nitricum, Sr(NO₃)₂, wird durch Auflösen von Strontiumkarbonat oder Strontiumsulfid in Salpetersäure und Eindampfen zur Kristallisation dargestellt. Es kristallisiert wasserfrei und löst sich leicht in Wasser. Der Flamme erteilt es eine schöne Rotfärbung.

Strontiumkarbonat, Kohlensaures Strontium, Strontium carbonicum, wird durch Fällen einer Strontiumnitratlösung mit

Natriumkarbonat erhalten und bildet ein lockeres, weißes Pulver, das von Wasser nicht gelöst wird. Das natürlich in Rhomben vorkommende Strontiumkarbonat führt den Namen Strontianit.

Nachweis der Strontiumverbindungen.

Flammenfärbung: Die nicht leuchtende Flamme wird durch Strontiumverbindungen purpurrot gefärbt.

Schwefelsäure oder schwefelsaure Salze rufen in konzentrierten Lösungen der Strontiumsalze einen weißen Niederschlag von Strontiumsulfat hervor. Dieses ist nicht so unlöslich wie das Baryumsulfat. Unterschieden sind beide Sulfate dadurch, daß das Strontiumsulfat beim Behandeln mit Natriumkarbonat- oder Ammoniumkarbonatlösung schon bei mittlerer Temperatur nach Verlauf mehrerer Stunden in Strontiumkarbonat umgewandelt wird, während das Baryumsulfat erst beim Kochen mit Natriumkarbonat eine Umsetzung in Karbonat erfährt.

Baryum.

Baryum. Ba = 137,37. Zweiwertig. Scheele und bald darauf Gahn entdeckten 1774 zuerst in dem Schwerspat eine eigentümliche Erde, welche sie mit dem Namen Schwererde belegten. Das Metall Baryum wurde von Bunsen durch Elektrolyse der Chlorverbindung gewonnen. Der Name Baryum leitet sich von βαρύς (barys), schwer, ab.

Vorkommen. Findet sich als Sulfat (Schwerspat) und als Karbonat (Witherit) in der Natur.

Gewinnung. Das bei der Elektrolyse des Baryumchlorids erhaltene Baryum bildet ein bei 850° schmelzendes Metall. Spez. Gew. 3,8. Seine Verbindungen besitzen kein medizinisches Interesse, finden aber ausgedehnte Verwendung in der Analyse, in der Feuerwerkerei (zur Grünfärbung der Flammen), in der Malerei, zur Gewinnung des Sauerstoffs u. s. w.

Oxyde und Hydroxyd des Baryums.

Baryumoxyd, Baryt, BaO, hinterbleibt beim starken Glühen von Baryumnitrat als grauweiße Masse, die sich mit Wasser unter Erhitzen zu Baryumhydroxyd, Ätzbaryt, Barythydrat, Ba(OH)₂, verbindet. Dieses kristallisiert mit 8 Mol. Wasser. Eine Lösung des Baryumhydroxyds in Wasser ist das als Reagens benutzte Barytwasser. Durch die Einwirkung der Kohlensäure der Luft scheidet sich aus dem Barytwasser unlösliches weißes Baryumkarbonat ab.

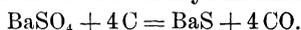
Beim Erhitzen von Baryumoxyd in einem kohlenstofffreien Luft- oder Sauerstoffstrom nimmt 1 Molekel noch ein Atom Sauerstoff auf und bildet Baryumsuperoxyd, jenen Stoff, welcher zur Darstellung von Sauerstoff nach dem Brin'schen Verfahren und von Wasserstoffsperoxyd benutzt wird (s. Sauerstoff und Wasserstoffsperoxyd).

Salze des Baryums.

Baryumchlorid, Chlorbaryum, Baryum chloratum, BaCl₂ · 2H₂O. Das natürlich vorkommende Baryumkarbonat wird in

verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung zur Kristallisation eingedampft, und das ausgeschiedene Baryumchlorid umkristallisiert.

Um aus Schwerspat Baryumchlorid zu gewinnen, formt man jenen unter Beimischung von Mehl und Wasser zu einem Teig, welcher nach dem Austrocknen stark geglüht wird. Das Mehl verkohlt hierbei, und die Kohle reduziert das Baryumsulfat zu Baryumsulfid:



Salzsäure löst das Baryumsulfid unter Schwefelwasserstoffentwicklung zu Baryumchlorid:



Baryumchlorid kristallisiert mit 2 Mol. Wasser in farblosen, rhombischen Tafeln. Eine Lösung von 1 T. des Salzes in 19 T. Wasser wird als Reagens auf Schwefelsäure und schwefelsaure Salze benutzt. Zu gleichem Zwecke findet auch das salpetersaure Salz Anwendung, welches beim Behandeln von Baryumsulfid mit Salpetersäure dargestellt wird.

Baryumnitrat, Salpetersaures Baryum, Baryum nitricum, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, bildet farblose, oktaëdrische Kristalle, welche zur Herstellung der Baryumnitratlösung und zur Grünfärbung von Flammen in der Feuerwerkerei Anwendung finden.

Baryumnitrat und Baryumchlorid sind starke Gifte; sie erzeugen Erbrechen, Kolik und Krämpfe.

Baryumsulfat, Schwefelsaures Baryum, Baryum sulfuricum, BaSO_4 . Das natürlich vorkommende Baryumsulfat heißt Schwerspat. Ein auf künstlichem Wege durch Fällung löslicher Baryumsalze mit Schwefelsäure oder schwefelsaurem Natrium erhaltenes Baryumsulfat führt den Namen Permanentweiß oder Blanc fixe und dient entweder für sich oder zusammen mit Bleiweiß und Leinölfirnis verrieben als weiße Anstrich- (Öl-) farbe.

Baryumkarbonat, Kohlensaures Baryum, Baryum carbonicum, BaCO_3 . Das natürlich vorkommende Baryumkarbonat heißt Witherit. Das durch Fällen einer Baryumchloridlösung mit Natriumkarbonat erhaltene Baryumkarbonat bildet ein weißes, feines Pulver, das erst beim Erhitzen auf gegen 1500^0 eine Zersetzung unter Kohlensäureabspaltung erleidet.

Nachweis der Baryumverbindungen.

Flammenfärbung: Die nicht leuchtende Flamme des Bunsenbrenners wird durch Baryumverbindungen grün gefärbt. Schwefelsäure oder schwefelsaure Salze rufen in selbst stark verdünnten Lösungen der Baryumsalze einen weißen Niederschlag von Baryumsulfat hervor.

Radium.

Ra = 226,0.

Radium ist eines der wichtigsten sogenannten „radioaktiven“ Stoffe, welche, wie „Becquerel“ zuerst fand, den Röntgenstrahlen ähnliche Strahlen aussenden. Becquerel hatte die Radioaktivität

bei Uranverbindungen aufgefunden. Die von ihnen ausgesendeten Strahlen vermögen durch undurchsichtige Gegenstände hindurch auf die photographische Platte zu wirken und Gase, z. B. auch die atmosphärische Luft, elektrisch leitend zu machen. Nähert man einem geladenen Elektroskop Uranverbindungen, bzw. das sie in reichlicher Menge enthaltende Uranpecherz (Pechblende), so wird jenes entladen.

Es gelang 1898 dem Ehepaar Curie, den diese merkwürdigen Eigenschaften der Pechblende bedingenden Stoff aufzufinden, der sich als ein Element erwies und wegen seines Strahlungsvermögens den Namen Radium erhielt.

Das Radium ist hinsichtlich seiner chemischen Eigenschaften mit dem Baryum nahe verwandt und läßt sich aus der Pechblende mit dem Baryum gemeinsam als schwer lösliches Sulfat abscheiden. Die Sulfate werden sodann in die Bromide übergeführt, und Baryum- und Radiumbromid durch fraktionierte Kristallisation getrennt. Aus einer Tonne Pechblende konnten auf diese Weise 0,01 g bis 0,02 g Radiumbromid gewonnen werden.

Das Radiumbromid $\text{RaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristallisiert wie das Baryumbromid $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ monoklin. Radiumbromid ist schwerer flüchtig als die Bromide der alkalischen Erden und löst sich in Wasser unter Knallgasentwicklung. Reines Radiummetall ist ein weißglänzendes, bei 700° schmelzendes Metall.

Radiumpräparate entwickeln beständig Wärme, so daß ihre Temperatur dauernd höher ist als die ihrer Umgebung. 1 g Radium liefert in einer Stunde ungefähr 100 Kalorien. Diese merkwürdige Eigenschaft des Radiums ist darauf zurückzuführen, daß das Radium einer sehr langsamen chemischen Umwandlung unterliegt. Wird eine Radiumverbindung in eine Glasröhre eingeschmolzen, so gibt jene unausgesetzt kleine Mengen eines radioaktiven Gases, die sogenannte Emanation, ab, und diese geht weiterhin in ein bereits bekanntes Element, das Helium, über.

Bei der Aufbewahrung der „Emanation“ für sich wird also Helium gebildet, wird sie aber mit Wasser in Berührung gebracht, so entsteht ein anderes Element, das Neon und bei Anwesenheit von Kupfer- und Silbersalzen ein drittes Element, das Argon. Diese merkwürdigen Umwandlungen des Radiums in andere Elemente müssen eine Umgestaltung unserer Vorstellungen von dem Wesen der Elemente im Gefolge haben. Das Energiegesetz bleibt unangefochten auch beim Radium in Geltung, wohl aber erfahren unsere bisherigen Anschauungen von der Konstanz der Elemente eine Erschütterung.

Außer Radium wurden in der Pechblende noch andere Elemente mit ähnlichen Eigenschaften, wie sie das Radium besitzt, abgeschieden, Elemente, welche die Namen Polonium, Radiothor und Aktinium erhielten. Das Polonium steht dem Wismut, das Aktinium dem Thorium nahe.

Aus den von der Fabrikation der Gasglühstrümpfe abfallenden Thoriumrückständen sind mehrere radioaktive Elemente isoliert worden, von denen das wichtigste mit dem Namen Mesothorium bezeichnet worden ist. Die Bromverbindung desselben ist ein weißes Salz, das sich, wie das Radiumbromid, durch eine hohe Radioaktivität auszeichnet.

Man kennt drei Arten von Radiumstrahlen: Die positiven α -Strahlen, welche eine Geschwindigkeit von etwa 30 000 km in der Sekunde besitzen, die negativen β -Strahlen erreichen fast die Lichtgeschwindigkeit (300 000 km), die γ -Strahlen sind sekundär entstanden, besitzen weder elektrische Ladung noch materielle Natur und werden ebensowenig wie das Licht vom Magneten beeinflusst.

Die Radiumsalze sind selbstleuchtend; phosphoreszierende Stoffe wie Baryumplatincyanür werden noch auf eine Entfernung von mehreren Dezimetern zum Aufleuchten gebracht. Wasser, Chlorwasserstoff, Ammoniak werden durch Radiumstrahlen zerlegt, Steinsalz wird blau gefärbt.

Sehr merkwürdig ist die Wirkung von Radiumpräparaten auf das menschliche Auge. Nähert man dem geschlossenen Auge Radiumpräparate, so wird der Eindruck des Entstehens großer Helligkeit erweckt. Bei mehrstündiger Einwirkung der Radiumstrahlen auf die menschliche Haut werden heftige Entzündungen hervorgerufen, die meist erst nach mehreren Wochen wieder zurücktreten. Pflanzen und kleine Tiere können durch Radiumstrahlen nach Verlauf weniger Stunden getötet werden.

Man hat für Heilzwecke die Radiumstrahlen nutzbar gemacht, so bei Hautleiden, bei Gicht, bei Geschwüren auf tuberkulöser und krebseriger Grundlage. Man schließt zu dem Zwecke das Radiumsalz in eine Kautschuk kapsel ein und läßt seine Strahlen durch eine Glimmerplatte hindurch auf die Haut wirken. Die bestrahlten Gewebe sterben nach einiger Zeit ab.

Die Heilwirkung vieler Mineralwässer, so der Quellen von Karlsbad, Baden-Baden, Gastein, Nauheim, Kreuznach, Wildbad, Wiesbaden u. a. wird mit deren Radioaktivität in Zusammenhang gebracht.

Auch manche Moorbäder und Schlammsorten (Fango) erweisen sich als radioaktiv.

3. Magnesium-Zinkgruppe.

Beryllium: Magnesium. Zink. Cadmium. Quecksilber.

Beryllium.

Be = 9,1. Beryllium findet sich in einigen seltenen Mineralien, so im Beryll, einem Aluminium-Berylliumsilikat $\text{Al}_2\text{Be}(\text{SiO}_3)_6$. Durch Chromverbindung grün gefärbt, heißt das Mineral Smaragd. Chrysoberyll ist ein Berylliumaluminat. Die Berylliumverbindungen besitzen einen süßen Geschmack. Man nennt das Metall daher auch Glucinium oder Glycinium.

Magnesium.

Magnesium. $Mg = 24,32$. Zweiwertig. Magnesium wurde 1830 aus Magnesiumchlorid und Natrium gewonnen, Bunsen erhielt es 1852 durch Elektrolyse des Chlorids.

Vorkommen. Findet sich in der Natur als Karbonat (Magnesit), zusammen mit Calciumkarbonat (Dolomit), ferner als Sulfat, Chlorid und Silikat. Talk, Serpentin, Meerscham sind unreine Magnesiumsilikate.

Gewinnung. Neuerdings gewinnt man Magnesium fast ausschließlich durch Elektrolyse des geschmolzenen Chlormagnesiums oder des Carnallits. Dieser wird in einem Tiegel aus Gußstahl, der zugleich die Kathode bildet, geschmolzen. Als Anode verwendet man Kohle.

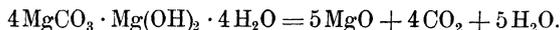
Eigenschaften. Silberweißes, glänzendes Metall vom spez. Gew. 1,75, welches sich zu Draht oder Bändern ausziehen läßt. An der Luft ziemlich beständig. Schmelzpunkt 800° . Auf Wasser wirkt es erst bei Siedehitze langsam zersetzend ein. Erhitzt man Magnesium an der Luft, so entzündet es sich und verbrennt mit glänzend-weißem Licht zu Magnesiumoxyd. Magnesium findet aus diesem Grunde Verwendung zur Herstellung von Blitzlicht (bei photographischen Aufnahmen im Dunkeln) und von Magnesiumfackeln.

Verbindungen des Magnesiums mit den Halogenen.

Von diesen ist das **Magnesiumchlorid**, Chlormagnesium, $MgCl_2$, erwähnenswert. Es wird in großen Mengen als Nebenprodukt bei der Verarbeitung der Staßfurter Abraumsalze gewonnen, unter denen der Carnallit, ein Magnesium-Kaliumchlorid $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$ besonders wichtig ist. Tachhydrit ist ein Magnesium-Calciumchlorid $2MgCl_2 \cdot CaCl_2 \cdot 12H_2O$.

Oxyd und Hydroxyd des Magnesiums.

Magnesiumoxyd, Magnesia, Gebrannte Magnesia, Bittererde, Magnesia usta, MgO , wird dargestellt durch Erhitzen des basisch-kohlensauren Magnesiums (Magnesiumsubkarbonats), welches unter Abgabe von Kohlendioxyd und Wasser zu Magnesiumoxyd zerfällt:



Darstellung: Man drückt basisch-kohlensaures Magnesium in einen unglasierten irdenen Topf fest ein und setzt diesen, mit einem Deckel versehen, einer nicht zu starken, andauernden Hitze aus. Läßt die durch das Entweichen von Kohlendioxyd und Wasser bewirkte wellenförmige Bewegung auf der Oberfläche der Masse nach, so entnimmt man der Mitte eine Probe, rührt diese mit etwas Wasser an und fügt einige Tropfen Salzsäure hinzu. Erfolgt die Auflösung der Magnesia ohne Aufbrausen, entweicht also keine Kohlensäure mehr, so kann die Zersetzung des Karbonats als beendet angesehen werden.

Durch allzu heftiges Glühen wird das Magnesiumoxyd dichter und selbst kristallinisch. In England pflegt man zur Darstellung von Magnesiumoxyd ein dichteres Magnesiumkarbonat anzuwenden und erzielt dann die spezifisch schwerere Form.

Eigenschaften und Prüfung. Die gebrannte Magnesia, MgO , Mol.-Gew. 40,32, ist ein leichtes, weißes, feines, in Wasser sehr wenig lösliches Pulver, das von verdünnten Säuren leicht aufgenommen wird.

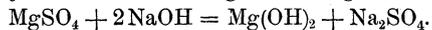
Die mit verdünnter Schwefelsäure bewirkte Lösung gibt nach Zusatz von Ammoniumchloridlösung und überschüssiger Ammoniakflüssigkeit mit Natriumphosphatlösung einen weißen, kristallinen Niederschlag von Ammonium-Magnesiumphosphat, $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Magnesiumoxyd wird geprüft auf Verunreinigungen durch Alkalisalze, besonders Natriumkarbonat, ferner auf Magnesiumsubkarbonat, Kalk, fremde Metalle, besonders auch Eisen (s. Arzneibuch).

Anwendung. Innerlich gegen Hyperazidität des Magensaftes (Dosis 0,2 g bis 1 g), gegen Vergiftung mit Säuren und als Abführmittel (Dosis 2 g bis 10 g).

Magnesiumsuperoxyd, MgO_2 , in reiner Form bisher nicht erhalten. 20% Superoxyd haltende Präparate werden unter dem Namen Hopogan therapeutisch verwendet. Diese und andere Magnesiumsuperoxyde des Handels sind indes wohl Gemische aus Magnesiumoxyd und Calciumsuperoxyd.

Magnesiumhydroxyd, Magnesiahydrat, Magnesiahydrica, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, wird aus den Lösungen der Magnesiumsalze auf Zusatz von Alkalihydroxyden als weißer, gallertartiger Niederschlag gefällt:



Getrocknet bei 100° bildet Magnesiumhydroxyd ein weißes, schwach alkalisch reagierendes Pulver, das bei stärkerem Erhitzen Wasser verliert und in Magnesiumoxyd übergeht.

Das frisch gefällte Magnesiumhydroxyd wird auf Zusatz von Ammoniumsalzen leicht gelöst. Sind daher in der Lösung eines Magnesiumsalzes Ammoniumsalze anwesend, so erfolgt auf Zusatz von Alkali keine Fällung.

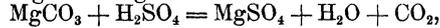
Unter dem Namen Magnesiagemisch oder Magnesiainmischung wird eine Magnesiahydroxyd enthaltende Flüssigkeit für analytische Zwecke benutzt (s. Phosphorsäure, S. 92).

Sauerstoffsalze des Magnesiums.

Magnesiumsulfat, Schwefelsaures Magnesium, Bittersalz, Magnesium sulfuricum, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, kommt in der Natur im Meerwasser und in vielen Mineralwässern gelöst vor. Diese führen den Namen Bitterwässer (Friedrichshaller, Saidschützer usw.). Mit 1 Mol. und mit 7 Mol. Wasser kristallisiert, findet sich Magnesiumsulfat in den Staßfurter Abraumsalzen; ersteres heißt Kieserit, letzteres Reichardt. Kainit ist ein Magnesiumsulfat-Kaliumchlorid, Polyhalit ein Calcium-Magnesium-Kaliumsulfat. Diese Mineralien dienen wie die in Mineralwasserfabriken durch Behandeln von Magnesit (Magnesiumkarbonat) und Dolomit (Calcium-Magnesiumkarbonat) mit Schwefelsäure erhaltenen Rückstände

zur Darstellung des officinellen, mit 7 Mol. Wasser kristallisierenden Magnesiumsulfats.

In den Kohlensäureentwicklungsgefäßen der Mineralwasserfabriken hinterbleibt bei Verwendung von Magnesit und Schwefelsäure:



ein durch Eisen, Mangan u. a. Stoffe verunreinigtes Magnesiumsulfat. Man löst es in Wasser, erwärmt unter Einleiten von Chlor, wodurch das Eisen oxydiert und sodann auf Zusatz von frisch gefälltem Magnesiumhydroxyd niedergeschlagen wird. Nach dem Absitzen filtriert man, säuert das Filtrat mit etwas Schwefelsäure an und dampft bis zum Beginn der Kristallisation ein. Man füllt die Sulfatlauge sodann in Holzbottiche, stört die Kristallisation durch häufigeres Umrühren und erhält hierdurch ein feinkristallinisches Salz

Eigenschaften und Prüfung. Magnesiumsulfat $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Mol.-Gew. 246,50, besteht, langsam kristallisiert, aus großen, durchsichtigen Prismen. Das durch gestörte Kristallisation erhaltene handelsübliche Salz bildet kleine, farblose, an der Luft kaum verwitternde, prismatische Kristalle von bitterem, salzigem Geschmack. Es löst sich in 1 T. Wasser von 15° und in 0,3 T. siedendem Wasser. In Weingeist ist es unlöslich. Die wässrige Lösung des Magnesiumsulfats reagiert auf Lackmus neutral, während das äußerlich ähnliche, giftige Zinksulfat Lackmus rötet.

Erhitzt man Magnesiumsulfat in einer Porzellanschale im Wasserbade unter bisweiligem Umrühren, so verlieren 100 T. 35 bis 37 Gewichtsteile Wasser, und es verbleibt ein Magnesiumsulfat mit noch annähernd 2 Mol. Wasser. Man schlägt das Pulver durch ein Sieb und verwendet es in den Fällen, wo Magnesium sulfuricum siccum arzneilich verordnet ist. Erwärmt man dieses Pulver längere Zeit, so verliert es noch 1 Mol. Wasser und geht in die Verbindung $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ über. Das letzte Mol. Wasser (Konstitutionswasser) läßt sich erst beim Erhitzen über 200° austreiben.

Bei der Prüfung ist Rücksicht zu nehmen auf einen Gehalt an Alkalisalzen, auf Arsen, auf freie Schwefelsäure, fremde Metalle, besonders noch auf Eisen und Chlorid (s. Arzneibuch).

Anwendung. Innerlich als Abführmittel (Dosis 10 g bis 15 g).

Magnesiumphosphate. Die Magnesiumsalze der Phosphorsäure entsprechen hinsichtlich ihrer Zusammensetzung den Phosphaten der alkalischen Erden. Das neutrale oder tertiäre Phosphat, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, findet sich in kleiner Menge in den Knochen als Begleiter des Calciumphosphats und in manchen Pflanzenaschen. Das sekundäre Magnesiumphosphat, $\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, wird durch Fällen der Lösung eines Magnesiumsalzes mit sekundärem Natriumphosphat erhalten.

Ein Ammonium-Magnesiumphosphat scheidet sich zuweilen aus faulendem Harn ab. Es findet sich ferner in den Harnsteinen pflanzenfressender Tiere, im Guano, in alten Düngergruben (Struvit). Künstlich wird es erhalten durch Fällen einer Magnesiumsalzlösung durch Natriumphosphat bei Gegenwart von Ammoniak und Ammoniumsalz. Die Fällung stellt ein weißes kristallinisches Pulver dar von der Zusammensetzung $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Bei starkem Erhitzen geht es unter Fortgang von Wasser und Ammoniak in Magnesiumpyrophosphat, $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, über.

Magnesiumkarbonate. In der Natur findet sich in Rhomboëdern kristallisiert ein kohlen-saures Magnesium als Magnesit-spat oder Talk-spat, in derben Massen als Magnesit. Mit Calciumkarbonat in Verbindung kommt Magnesiumkarbonat als Dolomit, $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$, in mächtigen Gebirgsstöcken vor.

Ein basisch-kohlen-saures Magnesium ist das

Magnesium carbonicum oder die Magnesia alba des Arzneibuches, $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Zur Darstellung dieser Verbindung fällt man heiße eine Lösung von Magnesiumsulfat mit einer solchen von Natriumkarbonat, wobei sich Kohlensäure entwickelt.

Darstellung von Magnesium carbonicum. Man erwärmt eine Lösung von 1 kg kristallisiertem Magnesiumsulfat in 9 kg Wasser auf 60° und versetzt unter Umrühren mit einer gleich warmen Lösung von 1 kg kristallisiertem Natriumkarbonat in 9 kg Wasser. Der entstehende weiße Niederschlag wird dekantierend ausgewaschen, auf ein dichtes, leinenes Kolatorium gebracht und solange mit Wasser nachgewaschen, bis das Filtrat auf Zusatz von Baryumnitratlösung keine Trübung mehr zeigt, also kein schwefelsaures Salz mehr nachweisbar ist. Hierauf preßt man den Niederschlag aus und trocknet ihn, in viereckige Stücke geformt, an der Luft oder bei sehr gelinder Wärme in dem Trockenschrank.

Eigenschaften und Prüfung. Basisches Magnesiumkarbonat, Magnesium carbonicum, bildet weiße, leichte, lose zusammenhängende, zu einem lockeren weißen Pulver zerreibliche Massen, die in Wasser nur sehr wenig löslich sind, ihm aber schwach alkalische Reaktion erteilen. Von verdünnten Säuren wird es unter lebhafter Kohlensäureentwicklung gelöst.

Die Zusammensetzung des basisch-kohlen-sauren Magnesiums ist je nach der bei der Fällung herrschenden Temperatur und je nach der verschiedenen Konzentration der verwendeten Lösungen eine wechselnde. Ein der Formel $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ entsprechendes Präparat wird erzielt, wenn man nach der mitgeteilten Vorschrift arbeitet.

Auf Verunreinigungen durch Alkalisalze, besonders Natriumkarbonat, sowie auf Eisen ist in gleicher Weise zu prüfen, wie bei Magnesia usta auf Metalle (Blei und Kupfer), Sulfat und Chlorid (s. Arzneibuch).

Anwendung. Wie Magnesia usta, als Abführmittel in Dosen von 3 g bis 8 g.

Magnesiumsilikate. Diese kommen in verschiedener Zusammensetzung und als Doppelsilikate in der Natur vor. Von technischer Bedeutung sind der Serpentin, $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, der Olivin, Mg_2SiO_4 , Meerschäum, $\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Speckstein oder Talk, $\text{Mg}_3\text{H}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$. In allen genannten Magnesiumsilikaten finden sich mehr oder weniger große Mengen Eisen. Der Talk (Talcum) kommt in einer weichen, blendend weißen Form vor, die, gepulvert, der Haut hartnäckig anhaftet und diese schlüpfrig macht. Talkpulver dient daher als Versatzmittel für Farbstoffen zum Schminken. Man stäubt Talkpulver in neue Handschuhe, damit sie sich bequem anziehen lassen, benutzt es zum Aufsaugen von Fettflecken aus Zeugen. Man bestreut zu diesem Zweck die Fettflecke mit dem Talkpulver, bedeckt es mit Filtrierpapier und fährt mit einem heißen Bügeleisen darüber.

Zu den Doppelsilikaten des Magnesiums und Calciums gehören die Augite, Hornblenden, der Asbest. Der faserige Asbest (Tremolith, Amianth, Strahlstein) findet bei chemischen Operationen mannigfache Verwendung. Man verfertigt Papier, Pappe, unverbrennliche Zeuge, Zelte u. s. w. aus Asbest.

Nachweis der Magnesiumverbindungen.

Flammenfärbung: Magnesiumverbindungen färben die Flamme nicht.

Natriumhydroxyd und **Natriumkarbonat** rufen in den Lösungen der Magnesiumsalze weiße Niederschläge hervor von Magnesiumhydroxyd, bzw. basischem Magnesiumkarbonat. In Ammoniumsalzen sind diese Niederschläge löslich; bei Gegenwart von Ammoniumsalzen wird daher durch Alkali-hydroxyde oder -karbonate kein Niederschlag erzeugt.

Natriumphosphat fällt bei Gegenwart von Ammoniak und Ammoniumsalz (Ammoniumchlorid) in Magnesiumsalzlösungen weißes kristallinisches Ammonium-Magnesiumphosphat (s. oben).

Zink.

Zincum. $Zn = 65,37$. Zweiwertig. Obgleich bereits im Altertum das Zinkmineral Galmei oder Cadmia bekannt war und zur Herstellung von Messing benutzt wurde, findet sich Zink erst im 15. Jahrhundert als eigentümliches Metall erwähnt. Mitte des 18. Jahrhunderts beginnt dann in England die Gewinnung des Zinks aus seinen Erzen. In Schlesien (in Wesollo) wurde 1798 durch Johann Ruberg die erste Zinkhütte angelegt.

Vorkommen. Die hauptsächlichsten Zinkerze sind Galmei oder Zinkspat (Zinkkarbonat) und Zinkblende (Zinksulfid). Unter gewöhnlichem Galmei oder Kieselzinkerz wird ein Zinksilikat haltendes Zinkkarbonat verstanden. Seltener finden sich Zinkblüte $ZnCO_3 \cdot 2Zn(OH)_2$, Zinkvitriol oder Goslarit ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$), Zinkspinell oder Gahnit $(AlO_2)_2(ZnFe)$.

Gewinnung. Während früher Galmei fast ausschließlich zur Zinkgewinnung benutzt wurde, findet jetzt meist Zinkblende hierzu Verwendung.

Galmei wird zuvor gebrannt (calciniert), wobei Wasser und Kohlendioxyd entweichen, und ein unreines Zinkoxyd zurückbleibt. Auch Zinkblende wird zunächst in das Oxyd übergeführt, indem sie nach dem Zerkleinern bei allmählich gesteigerter Temperatur geröstet wird. Hierbei entweicht Schwefeldioxyd. Ein kleiner Teil des Zinksulfids wird in Zinksulfat übergeführt.

Das unreine Zinkoxyd wird mit Kohle gemengt und destilliert. In den eisernen Vorlagen setzt sich eine graue, pulverige Masse, der Zinkstaub, aus einem Gemenge von fein verteiltem Zink und gegen 10% Zinkoxyd bestehend, an. Das überdestillierende Zink ist meist noch mit Cadmium, Arsen, Blei verunreinigt. Man befreit es davon, indem man es einer mehrfach wiederholten Destillation unterwirft, und zwar fängt man den zuerst übergehenden, an Cadmium und Arsen reichen Dampf gesondert auf und verflüchtigt das Zink nicht vollständig. Hierdurch wird Blei in den Destilliergefäßen zurückgehalten. Häufig enthält das Zink auch Phosphor.

Um ein chemisch reines, für analytische Zwecke benutzbares Zink zu gewinnen, destilliert man reines Zinkoxyd mit Kohle, oder erhitzt Zinkchlorid mit Natriumkarbonat und Kohle oder reduziert

ein Gemenge von reinem Zinkchlorid und Natriumchlorid durch metallisches Natrium.

Zur Herstellung des granulierten oder gekörnten Zinks (*Zincum granulatum*) schmilzt man Zink und trägt das flüssige Zink in kaltes Wasser ein.

Eigenschaften. Zink ist ein bläulichweißes, glänzendes Metall von blättrig-kristallinischem Bruche vom spez. Gew. 6,9225. Schmelzp. 419° , Siedep. 930° . In der Kälte, sowie beim Erhitzen über 200° wird es so spröde, daß es mit dem Hammer leicht zertrümmert werden kann. Wird es bei Luftzutritt stark erhitzt, so verbrennt es mit glänzendem Licht zu Zinkoxyd, welches sich in lockeren, weißen Flocken niederschlägt, die den Namen Flores Zinci oder *Lana philosophica* führen.

Von reiner, trockener, kohlenstofffreier Luft, auch unter sauerstoff- und luftfreiem Wasser wird Zink nicht angegriffen. Feuchte und kohlenstoffhaltige Luft überziehen es mit einer weißgrauen Schicht von Zinkoxyd, bzw. von basischem Zinkkarbonat.

Verdünnte Salz- und Schwefelsäure lösen Zink unter Wasserstoffentwicklung zu Zinkchlorid, bzw. Zinksulfat. Auch Kalium- oder Natriumhydroxydlösungen nehmen in der Hitze Zink unter Wasserstoffentwicklung auf. Bei Gegenwart von Eisen oder Platin findet diese Einwirkung schon bei gewöhnlicher Temperatur statt. Verschiedene Metalle, wie Blei, Kupfer, Cadmium, Quecksilber werden aus ihren Salzlösungen durch Zink gefällt.

Zink entzieht dem Kupfer seine Ionenladung, da das Zink größere Neigung hat in den Ionenzustand überzugehen; es besitzt größere „Lösungstension.“

Anwendung. Wegen seiner leichten Schmelz- und Gießbarkeit dient Zink zur Herstellung von Metallgußgegenständen (Ornamenten, Statuen usw.), die mit einem Anstrich versehen oder verkupfert oder bronziert werden. Zinkblech ersetzt vielfach das teure Kupferblech und das leichter vergängliche Weißblech. Zinkgegenstände, der Atmosphäre ausgesetzt, umkleiden sich bald mit einer Schicht von basisch-kohlensaurem Zink, die fest aufliegt und das Metall vor der zerstörenden Einwirkung der Atmosphäre schützt. Als Wasserleitungsröhren benutzt man neben Bleiröhren auch verzinkte Eisenröhren.

Löst man 2 Teile Cuprinitrat und 3 Teile Cuprichlorid in 64 Teilen Wasser und 8 Teilen Salzsäure vom spez. Gew. 1,1, so erhält man eine Flüssigkeit, die blankes Zinkblech tief sammetschwarz färbt. Der Überzug haftet sehr fest. Die Flüssigkeit dient als Tinte zum Schreiben auf Zinkblech. Ätzt man das so beschriebene (oder auch mit Zeichnungen bedeckte) Blech mit sehr verdünnter Salpetersäure (1 Teil Säure vom spez. Gew. 1,2 und 8 Teilen Wasser), so werden die Schriftzüge oder Zeichnungen erhaben. Auf diese Weise lassen sich Platten zum Abdruck herstellen (Zinkographie).

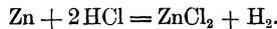
Zink bildet mit anderen Metallen wichtige Legierungen, wie Messing, Tombak, Neusilber u. s. w.

Die Zinksalze wirken, innerlich eingenommen, brechennerregend und sind in größerer Dosis giftig.

Verbindungen des Zinks mit den Halogenen.

Zinkchlorid, Chlorzink, Zinkbutter, *Zincum chloratum*, $ZnCl_2$.

Darstellung. Man übergießt gekörntes Zink mit verdünnter Salzsäure, worauf unter Wasserstoffentwicklung Zinkchlorid in Lösung geht:

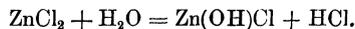


Durch Verwendung eines Überschusses von metallischem Zink verhindert man, daß Blei, Kupfer oder Arsen gelöst werden. Die abgegossene Lösung erwärmt man unter Hinzufügung von etwas Chlorwasser, wodurch das mitgelöste Eisen oxydiert, d. h. das Eisenchlorür in Eisenchlorid übergeführt wird. Hierauf versetzt man die Lösung mit etwas frisch gefälltem Zinkhydroxyd, wodurch sich Eisenhydroxyd niederschlägt:



Die von dem Eisenhydroxydniederschlage abfiltrierte Flüssigkeit wird im Sandbade vorsichtig zur Trockene verdunstet. Hierbei entsteht durch teilweise Abspaltung von Salzsäure eine kleine Menge basisches Zinkchlorid (Zinkoxychlorid).

Eigenschaften und Prüfung. Zinkchlorid bildet eine weiße, bröcklige, stark ätzend wirkende, sehr zerfließliche Masse, welche von Wasser, Alkohol, Äther und Alkalien leicht gelöst wird. Ein kleiner Gehalt an basischem Zinkchlorid liefert mit Wasser eine trübe Lösung, die aber auf Zusatz von Salzsäure sich wieder klärt. Durch viel Wasser wird Zinkoxychlorid abgeschieden



Zinkoxychlorid entsteht auch durch Digerieren einer Zinkchloridlösung mit Zinkoxyd und bildet eine anfangs knetbare, allmählich fest werdende Masse, die als Kitt besonders in der Zahntechnik Verwendung findet. Auch basisches Zinkphosphat wird zu gleichem Zweck gebraucht.

Eine Reinheitsprüfung erstreckt sich auf Zinkoxychlorid, Zinksulfat, fremde Metalle, Alkali- und Erdalkalisalze (s. Arzneibuch).

Anwendung. Zinkchlorid wird als wasserentziehendes Mittel bei vielen chemischen Operationen benutzt, ferner als Imprägnierungsmittel für Holz u. s. w.

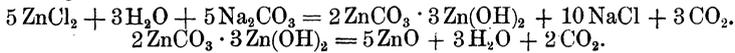
Zinkjodid, Jodzink, *Zincum jodatum*, ZnJ_2 , entsteht beim Erwärmen von Zink mit Jod und Wasser und wird beim Eindampfen wasserfrei in Oktaedern erhalten. Eine Lösung von Zinkjodid, mit Stärkelösung versetzt, bildet die Reagens auf salpetrige Säure und freies Chlor benutzte Jodzinkstärkelösung (s. Arzneibuch).

Zum mikroskopischen Nachweis von Zellulose wird eine Chlorzinkjodlösung von folgender Zusammensetzung verwendet: 30 g Zinkchlorid, 5 g Kaliumjodid, 0,8 g Jod und 14 ccm Wasser. Diese Lösung färbt Zellulose violett bis blau.

Oxyd und Hydroxyd des Zinks.

Zinkoxyd, *Zincum oxydatum*, ZnO . Mit dem Namen *Lana philosophica*, *Nix alba* (daraus *Nihilum album*), *Tutia alexandrina* bezeichnet man unreine Zinkoxyde. Arzneilich verwendet werden zwei verschiedene Zinkoxyde: *Zincum oxydatum venale* und *Zincum oxydatum purum*. Ersteres ist ein durch andere Metalloxyde verunreinigtes Zinkoxyd, welches zur Herstellung von Streupulvern, Zinksalbe, Zinkpasta Verwendung findet und durch Verbrennen des rohen käuflichen Zinks dargestellt wird. Es heißt auch Zinkweiß, Zinkblumen, *Flores Zinci* und dient mit Bleiweiß und Firnis vermischt als Anstrichfarbe.

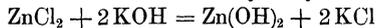
Das reine, als innerliches Arzneimittel gebrauchte Zinkoxyd besitzt eine gelblichweiße Farbe und wird durch Fällen einer reinen Zinksalzlösung mit Natriumkarbonat und Erhitzen des gefällten basischen Zinkkarbonats, bis Wasser und Kohlensäure entwichen sind, dargestellt:



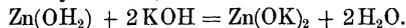
Zinkoxyd hat die Eigenschaft, beim Erhitzen eine gelbe Farbe anzunehmen, welche beim Erkalten in eine fast weiße Farbe übergeht.

Prüfung. Das reine Zinkoxyd wird auf Verunreinigungen durch Arsen, Sulfat, Chlorid, Karbonat, Kalk, Magnesia und auf fremde Metalle geprüft, das rohe Zinkoxyd besonders auf Baryumsulfat, Gips und Bleisulfat (s. Arzneibuch).

Zinkhydroxyd, Zinkoxydhydrat, Zn(OH)_2 , entsteht beim Versetzen von Zinksalzlösungen mit Kalium- oder Natriumhydroxyd oder Ammoniak:



als ein weißer, gallertiger Niederschlag, welcher von einem Überschuf des Fällungsmittels zu Zinkoxydkalium, -natrium oder -ammonium gelöst wird:



Lithopone oder **Zinkolith** wird als Malerfarbe verwendet und durch Fällen einer Zinksulfatlösung mit Schwefelbaryum dargestellt. Es liegt also ein Gemisch von Baryumsulfat und Zinksulfid vor.

Sauerstoffsalze des Zinks.

Zinkphosphat, Phosphorsaures Zink, Zincum phosphoricum $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ wird als weißer, kristallinischer Niederschlag beim Versetzen einer heißen Natriumphosphatlösung mit Zinksulfatlösung erhalten.

Zinksulfat, Schwefelsaures Zink, Zinkvitriol, Zincum sulfuricum, Vitriolum Zinci, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$. Ein unreines Zinksulfat (Zincum sulfuricum crudum) wird durch Auslaugen gerösteter Zinkblende mit schwefelsäurehaltigem Wasser und Abdampfen zur Kristallisation dargestellt.

Reines Zinksulfat erhält man durch Behandeln von Zink mit verdünnter Schwefelsäure:



wobei die bei der Gewinnung von Zinkchlorid aus rohem Zink besprochenen Reinigungsmethoden in Anwendung kommen.

Eigenschaften und Prüfung. Zinksulfat, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, Mol.-Gew. 287,55 bildet farblose, an trockener Luft langsam verwitternde, in 0,6 T. Wasser lösliche, in Weingeist aber unlösliche Kristalle. Die wässrige Lösung besitzt einen scharfen Geschmack und rötet blaues Lackmuspapier. Man prüft Zinksulfat auf Verunreinigungen durch Tonerde, fremde Metalle, Ammoniumsalsze, Nitrat, Chlorid und überschüssige Säure. Letztere stellt man fest durch Schütteln von 2 g Zinksulfat mit 10 ccm Weingeist und Filtrieren. Das Filtrat darf Lackmuspapier nicht verändern (s. Arzneibuch).

Anwendung. Zinksulfat wird als Beize in der Kattundruckerei verwendet, in der Medizin innerlich als Brechmittel (Dosis 0,3 g

bis 1 g), äußerlich als Adstringens besonders in der Ophthalmologie und gegen Erkrankungen der Harnröhre zu Injektionen in 0,1- bis 1%iger Lösung.

Vorsichtig aufzubewahren; Größte Einzelgabe 1,0 g. Größte Tagesgabe 1,0 g.

Nachweis der Zinkverbindungen.

Beim Erhitzen mit Soda auf Kohle geben Zinkverbindungen vor der Lötrohrflamme einen in der Hitze gelben, nach dem Erkalten nahezu weißen Beschlag von Zinkoxyd.

Betupft man den Glührückstand mit Kobaltnitratlösung und glüht von neuem, so bildet sich ein schön grün gefärbter Stoff: Rin-

mann's Grün, ein Kobaltozinkat $\text{Co} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \text{Zn}$.

Aus Zinksalzlösungen fallen

Kalium- oder Natriumhydroxyd oder Ammoniak weißes, gallertiges Zinkhydroxyd, das im Überschuß der Fällungsmittel löslich ist,

Natriumkarbonat weißes, basisches Zinkkarbonat,

Schwefelammonium weißes Schwefelzink (Zinksulfid, ZnS), das in Essigsäure unlöslich ist, von Salz- oder Schwefel- oder Salpetersäure aber gelöst wird.

Kaliumferrocyanid bewirkt in Zinksalzlösungen die Abscheidung von weißem Zinkferrocyanid.

Cadmium.

Cadmium. $\text{Cd} = 112,4$. Zweiwertig. Das Cadmium wurde im Jahre 1817 fast gleichzeitig von Stromeyer in Göttingen und von Hermann in Schönebeck im Zinkoxyd entdeckt.

Vorkommen und Gewinnung. Cadmium kommt als steter Begleiter des Zinks in der Zinkblende und dem Galmei vor und findet sich bei der Zinkdestillation in den zuerst übergehenden Anteilen.

Aus Schwefelcadmium, CdS , besteht das seltene Mineral Greenockit.

Eigenschaften. Zinnweißes, glänzendes Metall vom spez. Gew. 8,65. Schm. 322° , Siedep. 780° . Im Vakuum ist es schon bei 160° flüchtig. An der Luft wird Cadmium nur wenig verändert. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit braunem Rauch zu Cadmiumoxyd. Gegenüber Lösungsmitteln verhält es sich ähnlich wie Zink. Aus seinen Lösungen wird es durch Zink gefällt. Die in Cadmiumsalzlösungen mit Hilfe von Kalium- oder Natriumhydroxyd bewirkten weißen Niederschläge von Cadmiumhydroxyd werden — im Gegensatz zu Zink — von einem Überschuß des Fällungsmittels nicht gelöst. Wohl aber löst Ammoniak Cadmiumhydroxyd leicht auf.

Cadmiumsulfat, Schwefelsaures Cadmium, Cadmium sulfuricum, $\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, wird durch Auflösen von Cadmiummetall in verdünnter Schwefelsäure (welcher zweckmäßig eine kleine Menge Salpetersäure beigemischt ist) erhalten.

Große, farblose, wasserlösliche Kristalle. Die Lösung rötet blaues Lackmuspapier. Es wird an Stelle des Zinksulfats in der Augenheilkunde gebraucht.

Nachweis der Cadmiumverbindungen.

Beim Erhitzen mit Soda auf Kohle geben Cadmiumverbindungen vor der Lötrohrflamme einen braungelben Beschlag von Cadmiumoxyd, ein sog. Pfauenauge.

Aus Cadmiumsalzlösungen fallen Kalium- oder Natriumhydroxyd weißes Cadmiumhydroxyd, das im Überschuß der Fällungsmittel nicht löslich ist, Schwefelwasserstoff gelbes Cadmiumsulfid, das von kalten verdünnten Säuren nicht aufgenommen wird.

Quecksilber.

Hydrargyrum. Hg = 200,6. Ein- und zweiwertig. Das Quecksilber war schon im Altertum, doch später als Gold und Silber bekannt.

Der Name Quecksilber wird von dem deutschen Wort „queck“ oder „quick“ (lebhaft, regsam) und „Silber“ abgeleitet, bedeutet somit dasselbe, was der frühere lateinische Name *Argentum vivum* besagt. Dem Griechischen entlehnt ist die Bezeichnung *Hydrargyrum* (*ὕδωρ* [hydor] Wasser und *ἀργυρος* [argyros] Silber).

Vorkommen. Nur selten gediegen als Jungfern-Quecksilber in Form kleiner Tröpfchen in das Gestein eingesprengt; meist in Verbindung mit anderen Elementen, besonders mit Schwefel als Zinnober oder Cinnabarit, HgS. Quecksilberhornerz ist eine Chlorverbindung, HgCl, Coccinit eine Jodverbindung. Mit organischen Stoffen (Idrialin) gemischt, bildet Zinnober den Idrialit.

Die Hauptfundorte des Zinnobers sind Almadén in Spanien, Idria in Krain, einige Gegenden Steiermarks, Kärtens, Ungarns, sowie verschiedene Orte in Peru, Kalifornien und Mexiko.

Gewinnung. 1. Das zinnerhaltige Gestein wird in Öfen geröstet, welche mit Verdichtungskammern für das dampfförmig entweichende Metall in Verbindung stehen. Durch den Sauerstoff der zugeleiteten Luft verbrennt der Schwefel des Zinnobers zu Schwefeldioxyd.

2. Man versetzt den Zinnober mit Eisenhammerschlag (Ferroferrioxyd) und erhitzt in glockenförmigen Öfen. Es entweichen hierbei Quecksilberdämpfe und Schwefeldioxyd, während Schwefeleisen zurückbleibt.

3. Das zinnerhaltige Erz wird mit Ätzkalk gemischt und aus eisernen Retorten destilliert. In diesen bleiben Calciumsulfid, Calciumsulfat und Calciumsulfat zurück.

In Europa wird die größte Menge Quecksilber in Spanien gewonnen, in den berühmten, über 2000 Jahre alten Gruben von Almadén. Nach der Entdeckung der reichen Quecksilberlager in Kalifornien und im nördlichen Mexiko (1850) nahmen diese Länder die Konkurrenz mit dem europäischen Quecksilber auf. Die Jahresproduktion an Quecksilber beträgt zur Zeit gegen 4000 Tonnen. Spanien liefert hiervon ca. $\frac{1}{3}$.

Die Versendung des Quecksilbers geschieht zumeist in schmiedeeisernen Flaschen, welche gegen 30 Kilo Metall fassen, seltener in ledernen Schläuchen oder in Bambusrohr. Das Quecksilber des Handels ist niemals völlig rein und enthält gegen 2% fremde Metalle, wie Blei, Kupfer, Wismut, Zinn, Silber, auch Staub und andere Unreinigkeiten. Um es von diesen zu befreien, läßt man es durch ein Filter laufen, in dessen Spitze ein kleines Loch gestochen ist. Enthält das Quecksilber fremde Metalle, so bildet sich auf der Oberfläche ein graues Häutchen, welches aus Amalgamen, Verbindungen des Quecksilbers mit anderen Metallen, besteht. Zwecks Reinigung gießt man das Quecksilber in dünnem Strahl durch eine hohe Schicht kalter Salpetersäure, oder schüttelt es mit Chromsäure- oder Ferrichloridlösung oder Schwefelsäure. Die das Quecksilber verunreinigenden Metalle werden hierdurch zuerst angegriffen. Man spült das Metall mit Wasser ab, trocknet mit Fließpapier und preßt durch Leder.

Eigenschaften. Flüssiges, stark silberglänzendes Metall vom spez. Gew. 13,560 bei 15°. Bei -39° wird es fest und bildet dann eine schmied- und hämmerbare Masse. Bei 357° siedet es. Schon bei mittlerer Lufttemperatur gibt Quecksilber beträchtliche Mengen Dampf ab. Man muß sich daher hüten, wegen der Giftigkeit der Quecksilberdämpfe das Metall im Zimmer zu verschütten.

Sauerstoff der Luft verändert reines Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur nicht; erhitzt man aber Quecksilber bis nahe zur Siedetemperatur, so überzieht es sich mit einer roten Schicht von Quecksilberoxyd. Schüttelt man Quecksilber anhaltend mit Wasser, Äther Chloroform, Terpentinöl, so wird es in ein feines, graues Pulver, *Aethiops per se*, verwandelt. In solchem fein verteilten Zustande befindet sich das Quecksilber in einer Anzahl pharmazeutischer Präparate. Durch Verreiben des Metalles mit Schweinefett entsteht der *Aethiops adiposus* oder das *Unguentum Hydrargyri cinereum* (graue Quecksilbersalbe), durch Verreiben mit Zucker der *Aethiops saccharatus* oder *Mercurius saccharatus*, mit Schwefelantimon der *Aethiops antimonialis* usw. Das in diesen Arzneiformen fein verteilte Quecksilber nennt man *getötetes* oder *extingiertes*.

Mit Chlor, Brom, Jod verbindet sich das Quecksilber schon bei gewöhnlicher Temperatur; beim Zusammenreiben mit Schwefel bildet sich schwarzes Schwefelquecksilber, das beim Erwärmen mit Schwefelammon oder Schwefelalkalien in die rote Modifikation (Zinnober) übergeführt werden kann.

Von Salzsäure und kalter Schwefelsäure wird Quecksilber nicht angegriffen; heiße konz. Schwefelsäure führt es unter Entwicklung von Schwefeldioxyd je nach der dabei waltenden Temperatur in schwefelsaures Quecksilberoxydul oder -oxyd über. Salpetersäure löst das Metall unter Stickoxydentwicklung in der Kälte zu Oxydul-, in der Hitze zu Oxydsalz. Mit vielen Metallen vereinigt sich das Quecksilber zu festen Stoffen, den Amalgamen. Beim Erhitzen dieser wird das Quecksilber verflüchtigt.

Ein kolloidales Quecksilber (Hydrargol oder Hyrgol), das vom Wasser mit tiefbrauner Farbe aufgenommen wird, bereitet man wie folgt:

Durch Erhitzen einer Lösung von 22 g Stannochlorid (Zinnchlorür) in 100 ccm Wasser mit einer Lösung von 15 g Natriumkarbonat in 150 ccm Wasser fällt man Zinnoxidul, welches mit heißem Wasser ausgewaschen und in einem Gemisch von 17,5 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,153) und 25 ccm Wasser gelöst wird. Nach dem Verdünnen auf 125 ccm mit Wasser gießt man in diese Lösung unter Umrühren eine mit wenig Salpetersäure hergestellte Lösung von 15 g Hydrargyronitrat in 250 ccm Wasser und fügt eine Ammoniumcitratlösung hinzu, die durch Lösen von 173 g Zitronensäure in der gleichen Menge Wasser, Neutralisieren mit Ammoniak und Verdünnen auf 450 ccm bereitet ist. Nach Absetzen des Niederschlags wird die überstehende Flüssigkeit abgehebert, der Niederschlag abgesaugt und über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet. Das nach vorstehender Vorschrift dargestellte Hydrargol ist etwas zinnhaltig.

Quecksilber bildet zwei Reihen von Verbindungen: Die Quecksilberoxyd- oder Hydrargyri- (Mercuri-) Verbindungen und die Quecksilberoxydul- oder Hydrargyro- (Mercurio-) Verbindungen.

Die wässrigen Lösungen der Hydrargyrisalze enthalten neben undissoziierten Molekeln zweiwertige Quecksilberionen Hg^{2+} , die Lösungen der Hydrargyrosalze enthalten keine einwertigen Quecksilberionen, sondern zweiwertige Doppelionen Hg_2^{2+} , sie besitzen das doppelte Molekulargewicht von demjenigen, das ihnen nach der einfachen Formel zukommt.

Anwendung. Quecksilber findet eine weitgehende Anwendung sowohl in medizinischer wie technischer Hinsicht. Der medizinische Gebrauch erstreckt sich besonders auf die Bekämpfung der Syphilis, gegen welche äußerlich die Quecksilbersalbe, innerlich und subkutan viele Quecksilbersalze Verwendung finden.

Technisch wird Quecksilber benutzt zur Füllung von Barometern, Thermometern, beim Ausbringen des Goldes oder Silbers nach der sog. Amalgamationsmethode, zur Herstellung verschiedener Amalgame, beim Spiegelbelegen, ferner zur Bereitung von Knallquecksilber.

Verbindungen des Quecksilbers mit den Halogenen.

Hydrargyrochlorid, Mercuriochlorid, Quecksilberchlorür, Kalomel, Hydrargyrum chloratum, Hg_2Cl_2 , kommt in der Natur vor als Quecksilberhornerz.

1. Darstellung auf trockenem Wege. 4 T. Quecksilberchlorid werden mit Weingeist besprengt, um beim Zerreiben ein Stäuben zu verhindern, und mit 3 T. metallischem Quecksilber innig gemischt. Das Gemisch wird hierauf in bedeckter Schale im Sandbade schwach erwärmt, bis der Weingeist verdampft ist und die graue Farbe sich in eine hellgelbe verwandelt hat. Die letzten Anteile freien Quecksilbers, welches nach obiger Vorschrift sich in geringem Überschuß befindet, um die Anwesenheit von unzersetztem Quecksilberchlorid ganz sicher auszuschließen, sind dann entwichen. Man schüttet die Masse in einen Kolben, eine Kochflasche oder ein Arzneiglas, so daß bis höchstens zu $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{3}$ das betreffende Gefäß angefüllt wird, und unterwirft die Masse in einem Sandbade der Sublimation.

Das Gefäß wird anfangs bis an den Hals mit Sand umgeben, und dieser nach und nach abgestrichen, je höher die Temperatur steigt, so daß schließlich

die Sandschicht noch gegen 1 cm den Inhalt des Gefäßes überragt. Man verschließt dieses lose mit einem Kreide- oder Kohlestopfen. Ist die Sublimation beendet, so sprengt man den oberen Teil des Gefäßes ab und nimmt nach einigen Tagen das daran haftende Quecksilberchlorür ab. Unmittelbar nach der Sublimation kann man seine Entfernung vom Glase nur schwierig bewirken. Das Quecksilberchlorür wird in einer Reibschale von unglasiertem Porzellan zu einem feinen Pulver zerrieben, mit Wasser ausgewaschen, um etwa noch beigemengtes Quecksilberchlorid zu entfernen, und nach dem Auspressen bei gelinder Temperatur und unter Abschluß des Lichtes getrocknet.

Gewöhnlich benutzt man zur Sublimation in den Fabriken ein Gemisch von Hydrargyrisulfat, Quecksilber und Natriumchlorid.

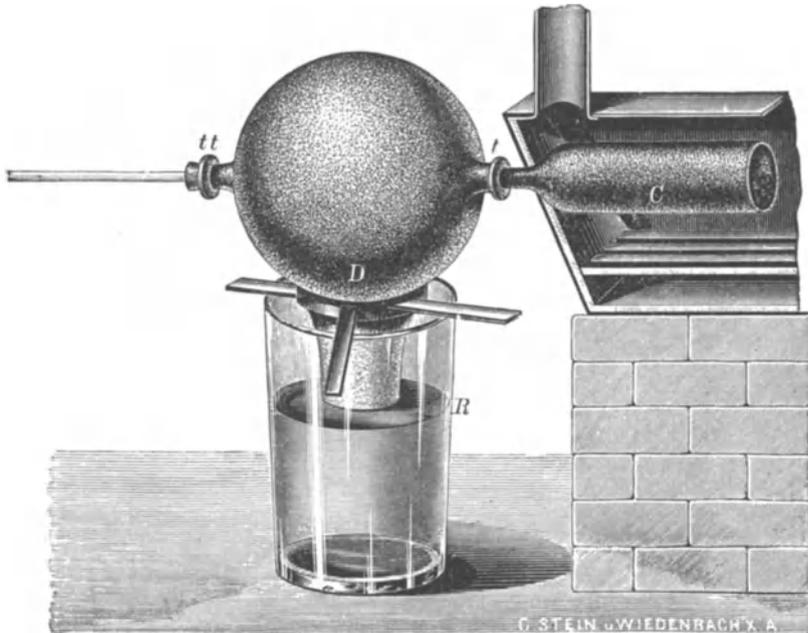
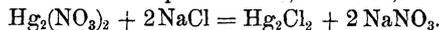


Abb. 40. Apparat zur Darstellung von Hydrargyrum chloratum vapore paratum.

Das durch Sublimation gewonnene Hydrargyrochlorid bildet ein gelblichweißes, bei hundertfünfzigfacher Vergrößerung deutlich kristallinisches, fein geschlämmtes Pulver, welches in Wasser und Weingeist unlöslich ist und beim Erhitzen im Probierrohre sich, ohne zu schmelzen, verflüchtigt. Wässrige Alkalien schwärzen es unter Bildung von Hydrargyrooxyd (daher der Name Kalomel, *καλός* (kalos), schön und *μέλας* (melas), schwarz). Beim Schütteln des Kalomels mit Ammoniakflüssigkeit entstehen Salmiak und schwarzes Hydrargyroammoniumchlorid, $\text{Hg}_2\text{Cl}(\text{NH}_2)$. Am Licht zersetzt sich Kalomel langsam unter Ausscheidung von Quecksilber und Bildung von Hydrargyrichlorid.

2. Darstellung auf nassem Wege. In eine Lösung von 3 T. Natriumchlorid in 15 T. Wasser gießt man eine solche von 10 T. Hydrargyronitrat und 1,8 T. reiner Salpetersäure vom spez. Gew. 1,153 in 88,5 T. Wasser:



Den Niederschlag wäscht man mit Wasser aus und trocknet ihn nach dem Auspressen bei gelinder Wärme zwischen Fließpapier an einem vor Licht geschützten Orte.

Das auf nassem Wege erhaltene Hydrargyrochlorid ist ein weißes, zartes Pulver, welches durch starken Druck mit dem Pistill im Porzellanmörser gelb wird und in seinen sonstigen Eigenschaften mit dem auf trockenem Wege bereiteten Präparat übereinstimmt.

3. Eine dritte Darstellungsart des Hydrargyrochlorids ist die folgende:

Man läßt die mittelst des Sublimierverfahrens entstehenden Kalomeldämpfe in einen geräumigen Glas- oder Tonballon eintreten, in welchem von anderer Seite einströmender Wasserdampf das Quecksilberchlorür in sehr fein verteilter Form niederschlägt (Abb. 40).

Das solcher Art gewonnene Hydrargyrochlorid, *Hydrargyrum chloratum vapore paratum*, bildet ein weißes, nach starkem Reiben gelbliches Pulver, welches bei 150 facher Vergrößerung vereinzelte Kriställchen zeigt.

Prüfung. Zum Nachweis von Quecksilberchlorid in Quecksilberchlorür schüttelt man 1 g desselben mit 10 cem verdünntem Weingeist und filtriert die Flüssigkeit durch ein doppeltes angefeuchtetes Filter. Das Filtrat darf dann weder durch Silbernitratlösung noch durch Schwefelwasserstoffwasser verändert werden.

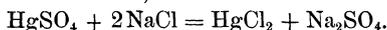
Anwendung. Innerlich gegen Syphilis: Dosis 0,01 g bis 0,1 g mehrmals täglich in Pillen- oder Pulverform, als Abführmittel 0,1 g bis 1 g. Äußerlich als Streupulver auf Geschwüre, bei Augenleiden usw.

Hydrargyr. chlor. vapore parat. besitzt zufolge seiner sehr feinen Verteilung eine energischere Wirkung als das durch Sublimation gewonnene Präparat und darf daher nicht an Stelle des letzteren dispensiert werden, wenn es nicht vom Arzt besonders vorgeschrieben ist.

Hydrargyrochlorid ist vor Licht geschützt und vorsichtig aufzubewahren.

Hydrargyrichlorid, Mercurichlorid, Quecksilberchlorid, Sublimat, *Hydrargyrum bichloratum corrosivum*, HgCl_2 .

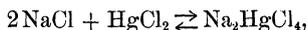
Darstellung. Durch Sublimation eines Gemenges von Hydrargyrisulfat und Natriumchlorid;



Eigenschaften. Weiße, durchscheinende, strahlig-kristallinische Stücke. Spez. Gew. 5,402. Schmilzt beim Erhitzen im Probierrohre (Unterschied von Kalomel!) und verflüchtigt sich. Schmelzpunkt 260° , Siedepunkt 307° . Hydrargyrichlorid löst sich in 16 T. Wasser von 15° , 3 T. siedendem Wasser, 3 T. Weingeist und in etwa 17 T. Äther. Die wässrige Lösung rötet blaues Lackmuspapier und wird auf Zusatz von Natriumchlorid neutral.

Diese Erscheinung ist darauf zurückzuführen, daß Quecksilberchlorid und Natriumchlorid komplexe Salze von der Zusammensetzung NaHgCl_3 und Na_2HgCl_4 bilden. Diese Salze dissoziieren in ihren Lösungen in die Ionen Na^+ , HgCl_3^- und Na^+ und HgCl_4^{2-} .

Zwischen den komplexen Salzen und ihren Komponenten besteht ein Gleichgewichtszustand:



so daß die mit Natriumchlorid versetzte Quecksilberchloridlösung weniger Quecksilberionen enthält als die reine Quecksilberchloridlösung. Da die Quecksilberionen aber die Giftigkeit der Quecksilbersalze bedingen, so erklärt sich hieraus die geringere Wirksamkeit der Natriumchlorid-Quecksilberchloridlösungen.

Natrium- und Kaliumhydroxyd scheiden aus Hydrargyrichloridlösung gelbes Quecksilberoxyd aus:



Eine zur vollständigen Ausfällung nicht hinreichende Menge Natriumhydroxyd bewirkt die Bildung von Quecksilberoxychloriden.

Hydrargyrichlorid gehört zu den giftigsten Metallsalzen.

Viele Bakterien werden schon durch eine Sublimatlösung von 1 : 20000 getötet.

Die Anwendung des Quecksilberchlorids in der Technik ist eine sehr mannigfache. Es dient zum Ätzen des Stahls, als sog. Reserve in der Kattundruckerei, d. h. zum Auftragen an denjenigen Stellen, die weiß bleiben sollen, als Oxydationsmittel in der Anilinfarbenfabrikation, als Mittel gegen die Trockenfäule des Holzes von Kyan empfohlen (Kyanisieren des Holzes).

Medizinisch-pharmazeutisch wichtig ist das Mittel zur Bekämpfung der Syphilis und als Antisepticum bei der Wundbehandlung. Es dient zur Herstellung der Sublimatpastillen (Pastilli Hydrargyri bichlorati). Aus der mit einem Teerfarbstoff rot gefärbten Mischung aus gleichen Teilen fein gepulvertem Quecksilberchlorid und Natriumchlorid werden Zylinder von 1 oder 2 g Gewicht hergestellt, von welchen jeder doppelt so lang wie dick ist. Mit Sublimatlösung getränkte Verbandstoffe sind die Sublimatgaze und Sublimatwatte.

Hydrargyrichloramid, Hydrargyriammoniumchlorid, weißer Quecksilberpräzipitat, Hydrargyrum praecipitatum album, entsteht als weißer Niederschlag beim Versetzen eines Hydrargyrichloridlösung mit Ammoniak:



Darstellung. 2 T. Hydrargyrichlorid werden in 40 T. warmem Wasser gelöst und nach dem Erkalten unter Umrühren langsam 3 T. Ammoniak oder so viel zugegossen, daß dieses ein wenig vorwaltet. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, nach dem Abfließen der Flüssigkeit allmählich mit 18 T. Wasser ausgewaschen und, vor Licht geschützt, bei 30° getrocknet.

Eigenschaften und Prüfung. Amorphes, in Wasser unlösliches, in erwärmter Salpetersäure leicht lösliches Pulver. Beim Erhitzen im Probierrohr verflüchtigt sich weißer Präzipitat ohne vorher zu schmelzen. Beim Erwärmen mit Natronlauge entwickelt sich Ammoniak, und gelbes Quecksilberoxyd scheidet sich ab.

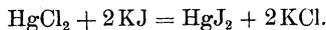
Unter schmelzbarem weißen Quecksilberpräzipitat wird ein Hydrargyridiammoniumchlorid, $\text{Hg}(\text{NH}_3\text{Cl})_2$, verstanden, welches sich beim Erwärmen des Hydrargyrichloramids mit Ammoniumchlorid bildet.

Das Arzneibuch läßt den weißen Präzipitat prüfen auf schmelzbaren Präzipitat und auf Kalomel.

Anwendung. Äußerlich in Salbe (10%) gegen Krätze, Geschwüre. Als Augensalbe wird ein 1 Prozent weißen Präzipitat haltendes Salbengemisch verwendet. Mit der 15—20 fachen Menge Zuckerpulver vermischt dient weißer Präzipitat gegen Stinknase.

Hydrargyrojodid, Mercurjodid, Quecksilberjodür, Hydrargyrum jodatum, Hg_2J_2 , wird durch Zusammenreiben von metallischem Quecksilber mit Jod oder mit Hydrargyriodid bei Gegenwart von Alkohol, auch durch Fällen von Hydrargyronitratlösung mit Kaliumjodid unter Vermeidung eines Überschusses des letzteren erhalten. Es ist ein gelbes oder gelblichgrünes, in Wasser und Weingeist unlösliches Pulver. Beim Erhitzen oder durch Einwirkung des Tageslichtes zerfällt das Hydrargyrojodid in Quecksilber und Hydrargyro-Hydrargyriodid.

Hydrargyriodid, Mercurjodid, Quecksilberjodid, Hydrargyrum bijodatum, HgJ_2 , entsteht beim Versetzen einer Quecksilberoxydsalzlösung mit Kaliumjodid unter Vermeidung eines lösend wirkenden Überschusses des letzteren:

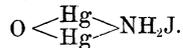


Darstellung. Man gießt eine Lösung von 5 T. Kaliumjodid in 15 T. Wasser unter Umrühren in eine solche von 4 T. Hydrargyrichlorid in 80 T. Wasser, wäscht den Niederschlag mit Wasser aus und trocknet ihn bei gelinder Wärme.

Eigenschaften und Prüfung. Scharlachrotes Pulver, welches beim Erhitzen im Probierröhre gelb wird, schmilzt und sich dann verflüchtigt. Die scharlachrote und gelbe Modifikation sind sowohl durch die Farbe als auch durch die Kristallform und das spezifische Gewicht voneinander unterschieden. Man nennt solche Stoffe, die in verschiedenen physikalischen Formen auftreten können, enantiotrop (abgeleitet von *ἐναντίος*, enantios, gegenüber und *τρέπω*, trepo, ich wende). Hydrargyriodid ist in etwa 250 T. Weingeist von 15° und in 40 T. siedendem Weingeist löslich, nur wenig in Wasser. Von Jodkaliumlösung wird es leicht und nahezu farblos zu einem komplexen Salze, dem Kaliumquecksilberjodid, K_2HgJ_4 , gelöst.

Eine solche Lösung ist ein Reagens auf Alkaloide.

Unter dem Namen Neßler's Reagens (s. Ammoniak S. 77) wird eine Lösung von Quecksilberjodid in Kaliumjodid unter Beifügung von Kalilauge zum Nachweis von Ammoniak bzw. Ammoniumsalzen benutzt. Ammoniak erzeugt mit Neßler's Reagens eine rotbraune Färbung oder einen ebensolchen Niederschlag von Oxydihydrargyriammoniumjodid:



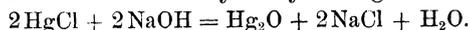
Das Arzneibuch läßt Quecksilberjodid auf Quecksilberchlorid prüfen.

Anwendung. Quecksilberjodid wird innerlich gegen Syphilis in Pillenform (Dosis 0,005 bis 0,01 g mehrmals täglich), äußerlich in Jodkaliumlösung zu Einspritzungen unter die Haut, zu Pinselungen von syphilitischen Mund- und Rachengeschwüren, in Salbenform gegen syphilitische Hautaffektionen gebraucht.

Sehr vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzelgabe 0,02 g, größte Tagesgabe 0,06 g.

Oxyde des Quecksilbers.

Hydrargyrooxyd, Mercuroxyd, Quecksilberoxydul, Hydrargyrum oxydulatum, Hg_2O , wird durch Behandeln von Hydrargyrochlorid mit Natriumhydroxyd dargestellt:



Es bildet ein in Wasser und Alkohol unlösliches, sammetschwarzes Pulver von nur geringer Beständigkeit. Das unter dem Namen *Aqua phagedaenica nigra* früher bekannte und gebräuchliche Quecksilberpräparat, welches durch Anreiben von Kalomel mit der 60fachen Menge Kalkwasser bereitet wurde, enthält Quecksilberoxydul.

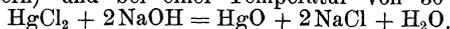
Hydrargyrioxyd, *Mercurioxyd*, *Quecksilberoxyd*, *Hydrargyrum oxydatum*, HgO . Die Darstellung kann auf trockenem oder nassem Wege geschehen.

1. Darstellung auf trockenem Wege. 10 T. Quecksilber werden in der Wärme in 36 T. Salpetersäure vom spez. Gew. 1,153 (= 25% HNO_3) gelöst, die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockene verdunstet, das zurückbleibende basisch-salpetersaure Quecksilberoxyd zerrieben und in dünner Schicht in einer flachen Porzellanschale ausgebreitet. Diese wird mit einem Teller oder einer Porzellanschale bedeckt. Sodann erhitzt man unter öfterem Umrühren im Sandbade, bis keine roten Dämpfe mehr entweichen und an der Innenseite des übergedeckten Tellers sich ein Anflug von sublimiertem Quecksilber zeigt. Den roten Rückstand zerreibt man nach dem Erkalten mit Wasser in einem unglasierten Porzellanmörser, wäscht auf einem Filter aus und trocknet bei gelinder Wärme unter Abschluß des Lichtes.

Zwecks besserer Ausnutzung des Salpetersäuregehalts des basischen Hydrargyrynitrats für die Oxydation des Quecksilbers erhitzt man ein Gemenge von basisch-salpetersaurem Quecksilberoxyd und so viel Quecksilber, als der in dem Salz enthaltenen Gewichtsmenge Quecksilber entspricht.

Das auf trockenem Wege dargestellte, sog. rote Quecksilberoxyd ist ein gelblichrotes, kristallinisches Pulver, das in Wasser fast ganz unlöslich, in verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure leicht löslich ist und beim Erhitzen im Probierrohre unter Spaltung in Quecksilber und Sauerstoff zerfällt.

2. Darstellung auf nassem Wege. Eine Lösung von 2 T. Quecksilberchlorid in 40 T. warmem Wasser wird unter Umrühren in ein kaltes Gemisch von 6 T. Natronlauge vom spez. Gew. 1,170 (= 15% NaOH) und 10 T. destilliertem Wasser eingegossen (nicht umgekehrt, um die Entstehung basischen Quecksilbersalzes zu verhindern) und bei einer Temperatur von 30 bis 40° digeriert:



Man läßt absetzen, gießt die alkalische Flüssigkeit ab, bringt den Niederschlag auf ein Filter und wäscht ihn bis zum Aufhören der Chlorreaktion aus. Man trocknet den Niederschlag hierauf bei 30° unter Abschluß des Lichtes.

Das auf nassem Wege dargestellte Quecksilberoxyd, das *Hydrargyrum oxydatum via humida paratum*, ist ein gelbes, amorphes Pulver, welches in Wasser fast ganz unlöslich ist und von verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure leicht gelöst wird. Beim Erhitzen im Probierrohre zersetzt es sich in Quecksilber und Sauerstoff. Wird es mit einer 10proz. Oxalsäurelösung geschüttelt, so bildet sich allmählich weißes oxalsaures Salz. Das auf trockenem Wege dargestellte rote Quecksilberoxyd wird von Oxalsäurelösung nicht angegriffen (s. Arzneibuch).

Anwendung. Innerlich gegen Syphilis: Dosis 0,005 g bis 0,01 g in Pillen oder Pulverform. Außerlich als Streupulver auf syphilitische Geschwüre, mit Zuckerpulver vermischt gegen Stinknase, mit 50 bis 100 Teilen Fett vermischt als Augensalbe. Zufolge seiner feineren Verteilung wirkt das gelbe Quecksilberoxyd energischer als das rote; es darf nur auf ausdrückliche Anordnung des Arztes dispensiert werden.

Sehr vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzelgabe 0,02 g, größte Tagesgabe 0,06 g.

Sulfide des Quecksilbers.

Hydrargyrisulfid, HgS , findet sich in der Natur in dunkelroten, strahlig kristallinischen Massen als Zinnober, Cinnabaris. Künstlich wird das Sulfid in zwei verschiedenen Formen gewonnen, als schwarzes und als rotes Schwefelquecksilber. Das schwarze Hydrargyrisulfid, welches unter dem Namen Hydrargyrum sulfuratum nigrum officinell ist, wird dargestellt, indem man metallisches Quecksilber und Schwefel unter gelindem Anwärmen so lange zusammenreibt, bis sich ein gleichmäßig schwarzes Pulver bildet, aus welchem man mit Salpetersäure das nicht gebundene Quecksilber auszieht. Der freie Schwefel kann durch Schwefelkohlenstoff entfernt werden. Bei der Fällung einer Hydrargyrisalzlösung mit Schwefelwasserstoff in starkem Überschuß wird gleichfalls schwarzes Hydrargyrisulfid gebildet.

Das rote Hydrargyrisulfid wird dadurch gewonnen, daß man schwarzes Schwefelquecksilber mit Ammoniumhydrosulfid oder Kaliumsulfidlösung oder mit überschüssigem Schwefel und Kalilauge in der Wärme behandelt.

300 T. metallisches Quecksilber werden mit 114 T. Schwefelblüte verrieben, die aus schwarzem Schwefelquecksilber und überschüssigem Schwefel bestehende Masse mit einer Lösung von 75 T. Kaliumhydroxyd in 400–500 T. Wasser übergossen, und das Gemisch unter stetem Umrühren und Ersatz des verdampfenden Wassers so lange bei einer Temperatur von gegen 50° (10–12 Stunden) erhalten, bis die Farbe nach und nach in ein feuriges Rot übergegangen ist. Das Gemisch wird hierauf in Wasser gegossen, der sich absetzende Zinnober mehrmals mit frischem Wasser behandelt, völlig ausgewaschen und bei gelinder Wärme getrocknet.

Der künstlich dargestellte Zinnober findet zur Herstellung von Farben, besonders zum Färben von Siegelack usw. Anwendung.

Sauerstoffsalze des Quecksilbers.

Hydrargyrosulfat, Schwefelsaures Quecksilberoxydul, Hg_2SO_4 , wird als weißes kristallinisches Salz erhalten beim Erwärmen von konzentrierter Schwefelsäure mit überschüssigem Quecksilber. Durch das Licht wird das Salz grau gefärbt. Man benutzt es zur Herstellung von galvanischen Normalelementen.

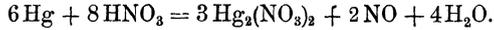
Hydrargyrisulfat, Schwefelsaures Quecksilberoxyd, Hydrargyrum sulfuricum oxydatum, HgSO_4 .

Darstellung. Man kocht 4 T. Quecksilber mit 5 T. konz. Schwefelsäure, bis eine Probe der Lösung mit verdünnter Salzsäure keinen Niederschlag mehr gibt, also kein Oxydulsalz mehr vorhanden ist.

Eigenschaften. Weiße Kristallmasse, die beim Erhitzen sich gelb färbt und beim Erkalten wieder weiß wird. Bei Rotglut ist es völlig flüchtig. Durch Einwirkung von viel Wasser wird die Verbindung in zitronengelbes, basisches Salz von der Zusammensetzung $\text{HgSO}_4 \cdot 2\text{HgO}$ zerlegt, welches früher unter dem Namen Mercurius sulfuricus, Mineralturpeth oder -turpith, Turpethum minerale gebräuchlich war.

Hydrargyronitrat, Salpetersaures Quecksilberoxydul, Hydrargyrum nitricum oxydulatum, $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

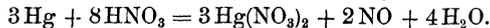
Überläßt man kalte verdünnte Salpetersäure mit einem Überschuß an Quecksilber der Ruhe, so hat sich nach mehreren Stunden die Oberfläche des Metalls mit Kristallen von salpetersaurem Quecksilberoxydul bedeckt:



Farblose, rhombische Tafeln, welche in der gleichen Menge warmem Wasser löslich sind. Durch viel Wasser wird das Salz in basisches Salz, $\text{Hg}_2(\text{OH})\text{NO}_3$, zersetzt.

Eine mit Hilfe von Salpetersäure bewirkte 10proz. Lösung des Salzes heißt Liquor Bellostii und findet als Ätzmittel, zu Einspritzungen, Waschungen, Verbandwässern Anwendung. Das als Reagens auf Eiweißstoffe gebräuchliche Millon'sche Reagens ist eine mit Salpetersäure versetzte, Oxydsalz haltende Lösung von Hydrargyronitrat.

Hydrargyritrat, Salpetersaures Quecksilberoxyd, Hydrargyrum nitricum oxydatum, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, entsteht beim Lösen von Quecksilber in überschüssiger heißer Salpetersäure. Man überläßt so lange der Einwirkung, bis verdünnte Salzsäure keinen Niederschlag mehr hervorruft, also kein Oxydsalz mehr anzeigt:



Das Salz ist nur schwierig kristallisiert zu erhalten. Es wird zur Darstellung von Quecksilberoxyd benutzt.

Nachweis der Quecksilberverbindungen.

Wird eine Quecksilberverbindung mit trockener Soda in einem Glasröhrchen erhitzt, so verflüchtigt sich Quecksilber und setzt sich im oberen Teil des Röhrchens in feinen Tröpfchen an, die bei geringer Menge Quecksilber als grauer Belag erscheinen.

Beim Eintauchen eines blanken Kupferbleches in die Lösung eines Quecksilbersalzes überzieht sich das Kupfer mit einem grauen Überzuge (von metallischem Quecksilber), welcher beim Reiben metallglänzend wird und beim Erhitzen sich verflüchtigt.

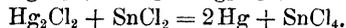
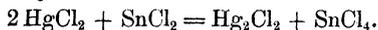
Kalilauge erzeugt in Quecksilberoxydsalzlösungen eine schwarze Fällung von Quecksilberoxydul, in Quecksilberoxydsalzlösungen eine solche von gelbem Quecksilberoxyd.

Ammoniak ruft in Oxydsalzlösungen einen schwarzen, in Oxydsalzlösungen einen weißen Niederschlag hervor.

Salzsäure oder Natriumchlorid bewirken in Oxydsalzlösungen weiße Fällung (Hydrargyrochlorid). Oxydsalzlösungen bleiben unverändert.

Schwefelwasserstoff fällt aus Quecksilberoxydsalzlösungen schwarzes Hydrargyrisulfid.

Zinnchlorür scheidet beim Erwärmen aus Quecksilberchloridlösung zunächst weißes Quecksilberchlorür, dann graues metallisches Quecksilber ab.



4. Bleigruppe.

Blei. Thallium.

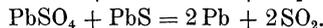
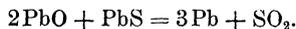
Blei.

Plumbum. Pb = 207,20. Zwei- und vierwertig. Das Blei ist seit den ältesten Zeiten bekannt.

Vorkommen. Sehr selten gediegen, meist als Schwefelverbindung, Bleiglanz. Seltener natürlich sich findende Bleiverbindungen sind der Cotunnit, PbCl_2 , das Vitriolbleierz, PbSO_4 , das Weißbleierz oder Cerussit, PbCO_3 , Rotbleierz oder Krokoit, PbCrO_4 , Gelbbleierz, Wulfenit oder Molybdänbleispat, PbMoO_4 .

Gewinnung. Bleiglanz wird in Flammöfen unter Luftzutritt erhitzt, wobei ein Gemenge von Bleioxyd, Bleisulfat und unverändertem Bleisulfid entsteht.

Man erhitzt unter Luftabschluß stärker oder schmilzt unter Zugabe von Kohle in Schachtöfen nieder. Hierbei wirken Bleioxyd, Bleisulfat und Bleisulfid derartig aufeinander, daß unter Entweichen von Schwefeldioxyd metallisches Blei erhalten wird:



Man nennt diese Art der Gewinnung Röstarbeit. Bei der Niederschlagarbeit wird zerkleinerter Bleiglanz mit gekörntem Roheisen in Schachtöfen niedergeschmolzen, wobei Schwefeleisen neben metallischem Blei entsteht:



Das metallische Blei sammelt sich, auf die eine oder andere Art gewonnen, am Boden des Ofens an und wird durch einen Kanal („Stich“) abgelassen.

Das so erhaltene Blei, das Werkblei, ist meist noch stark verunreinigt, meist mit Kupferstein. Um es hiervon zu befreien, wird das Werkblei in einem Ofen mit schräger Sohle bei möglichst niedriger Temperatur geschmolzen („ausgesaigert“). Während das Blei abfließt, bleibt der Kupferstein ungeschmolzen in den Saigerlöchern zurück.

Da das Blei meist kleine Mengen Silber enthält, wird es häufig hierauf verarbeitet (s. Silbergewinnung).

Chemisch rein gewinnt man Blei durch Erhitzen von reinem Bleioxyd oder Bleikarbonat mit Kohle.

Eigenschaften. Bläulich graues, auf frischer Schnittfläche stark glänzendes, sehr weiches und dehnbares Metall. Spez. Gew. 11,3. Schmelzp. 326° . An trockener reiner Luft wird es nicht verändert, an feuchter oder kohlenstoffhaltiger Luft überzieht es sich mit einer grauen Schicht von Bleioxydul (Pb_2O), bzw. mit einer grauweißen Schicht von basischem Bleikarbonat. Wird es bei Luftzutritt erhitzt, geht es in Bleioxyd (Bleiglätte) über.

Wirkt lufthaltiges Wasser auf Blei ein, so bildet sich Bleihydroxyd $\text{Pb}(\text{OH})_2$, welches von Wasser etwas gelöst wird. Bei Gegenwart freier Kohlensäure oder von Sulfaten im Wasser überzieht

sich das Blei mit einer Schicht von basischem Bleikarbonat oder Bleisulfat, welcher Überzug dann das Blei vor weiterer Einwirkung des Wassers schützt. Es können daher Bleiröhren als Leitungsröhren für Trinkwasser, in welchem sich Kohlensäure und Sulfate gelöst befinden, sehr wohl verwendet werden.

Salzsäure und Schwefelsäure greifen das Metall nur wenig an, verdünnte Salpetersäure löst es leicht zu Bleinitrat.

Aus Bleisalzlösung scheidet metallisches Zink das Blei in Form einer baumartig verzweigten glänzenden Masse (Bleibaum) ab. Das Zink geht, da es eine größere Lösungstension besitzt als das Blei, an dessen Stelle in Lösung (vgl. Zink).

Anwendung. Technisch zur Herstellung von Siedepfannen für chemische Zwecke, zu Leitungsrohren, zum Verpacken von Waren (Bleifolie), Vergießen von Klammern in Stein, zur Herstellung von Schrot, sowie auch besonders zur Darstellung technisch und medizinisch wichtiger Bleiverbindungen.

Zur Bereitung von Schrot setzt man dem Blei in geringer Menge Arsen zu, welches dem Blei Härte und die Fähigkeit erteilt, runde Tropfen zu bilden. — Eine aus 4 T. Blei und 1 T. Antimon bestehende Legierung wird wegen ihrer Härte zum Guß von Buchdrucklettern (Lettern- oder Schriftmetall) benutzt. Eine Legierung aus Blei und Zinn schmilzt niedrig und wird daher unter der Bezeichnung Schnellot zum Löten angewendet (s. Zinn).

Verbindungen des Bleis mit den Halogenen.

Bleichlorid, Chlorblei, $PbCl_2$, wird durch Fällen konzentrierter Bleisalzlösungen mit Salzsäure oder Natriumchlorid als weißer, kristallinischer Niederschlag erhalten.

Es löst sich in 30 T. kochendem Wasser und kristallisiert beim Erkalten aus.

Bleioxychlorid, Pb_2OCl_2 , kommt in der Natur als Matlockit vor. Künstlich durch Schmelzen von Bleioxyd mit Ammoniumchlorid oder durch Behandeln von Bleioxyd mit Natriumchloridlösung und nachfolgendem Schmelzen bereitete Oxychloride sind das Casseler Gelb und Turner's Gelb.

Bleibromid, $PbBr_2$, und **Bleijodid**, Jodblei, *Plumbum jodatatum*, PbJ_2 , entstehen durch Fällen einer Lösung von Bleinitrat in Wasser mit einer solchen von Kaliumbromid bzw. Kaliumjodid in Wasser.

Oxyde und Hydroxyde des Bleis.

Von den Sauerstoffverbindungen des Bleis sind die folgenden wichtig:

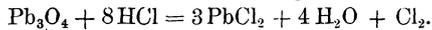
Bleioxyd, Bleiglatte, *Plumbum oxydatum*, *Lithargyrum*, PbO , hüttenmännisch beim Abtreiben des silberhaltigen Bleis gewonnen (s. Silbergewinnung).

Eigenschaften und Prüfung. Schweres gelbes bis gelbrotes Pulver, welches beim Erwärmen sich braunrot färbt. Das Bleioxyd mit gelblichem Farbenton heißt Silberglatte, das mit rötlichem Farbenton Goldglatte. Es schmilzt bei stärkerem Erhitzen und erstarrt beim Erkalten blättrig-kristallinisch. Wird zur Darstellung verschiedener Bleisalze, von Bleipflaster, zur Bereitung von Kristallglas, zur Glasur von Tonwaren u. s. w. benutzt. Bleiglatte wird auf Ver-

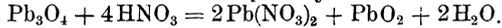
unreinigungen durch Sand, Blei und Bleisuperoxyd geprüft (s. Arzneibuch). Vorsichtig aufzubewahren.

Bleisuperoxyd, PbO_2 , wird als dunkelbraunes Pulver erhalten durch Behandeln einer alkalischen Bleihydroxydlösung mit Chlor. Auch entsteht Bleisuperoxyd bei der Elektrolyse einer Bleinitratlösung an der Anode als braunschwarze Masse. Die Entladung der Blei-Akkumulatoren geschieht dadurch, daß das an der Anode gebildete Bleisuperoxyd allmählich reduziert wird.

Mennige, Minium, Pb_3O_4 , erhält man durch vorsichtiges Erhitzen von gelbem Bleioxyd in Flammöfen bei Luftzutritt bis zur schwachen Rotglut (auf $300\text{--}400^\circ$). Mennige bildet ein rotes, in Wasser unlösliches Pulver, welches beim Erhitzen sich dunkler färbt. Mit Salzsäure übergossen, wird Mennige unter Entwicklung von Chlor in weißes kristallinisches Bleichlorid umgewandelt:



Von Salpetersäure wird Mennige teilweise gelöst, indem Bleinitrat entsteht und braunes Bleisuperoxyd zurückbleibt:



Bei Gegenwart reduzierend wirkender Substanzen, wie Oxalsäure oder Zucker, tritt durch Salpetersäure völlige Lösung ein.

Man prüft Mennige auf Beimengungen von Ton und Sand (s. Arzneibuch).

Anwendung. Als Malerfarbe (Pariser Rot), zur Herstellung von Glasfüßen, Kitt (Mennigekitt, aus Glycerin und Mennige), zur Bereitung von Pflastern. Vorsichtig aufzubewahren.

Bleihydroxyd, $\text{Pb}(\text{OH})_2$ entsteht als weißer Niederschlag beim Versetzen einer Bleisalzlösung mit Kalium- oder Natriumhydroxyd. Es löst sich in einem Überschuß der Fällungsmittel auf.

Sauerstoffsalze des Bleis.

Bleisulfat, Schwefelsaures Blei, *Plumbum sulfuricum*, PbSO_4 , wird durch Fällung einer Bleisalzlösung mit verdünnter Schwefelsäure erhalten.

In Wasser nahezu unlöslich, aber von Natronlauge und von einer ammoniakhaltigen Lösung von weinsaurem Ammonium leicht gelöst. Es findet als weiße Deckfarbe Verwendung.

Bleinitrat, Salpetersaures Blei, *Plumbum nitricum*, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, durch Lösen von Blei oder Bleioxyd in verdünnter Salpetersäure erhalten, bildet es farblose, wasserlösliche Kristalle. In salpetersäurehaltigem Wasser sind sie schwer löslich. Beim Erhitzen zerfällt Bleinitrat in Bleioxyd, Sauerstoff und Sticktetroxyd, N_2O_4 .
Vorsichtig aufzubewahren.

Bleikarbonat, Kohlensaures Blei, *Plumbum carbonicum*, PbCO_3 , entsteht durch Fällung einer Bleisalzlösung mit Ammoniumkarbonat und bildet ein weißes, in Wasser unlösliches Pulver.

Basisches Bleikarbonat, Basisch-kohlensaures Blei, Bleiweiß, *Cerussa*, *Plumbum hydrico-carbonicum*. Das zur Herstellung von Bleiweißsalbe und -pflaster benutzte, besonders aber für die Bereitung von weißer Ölfarbe (Bleiweiß mit Firnis verrieben) wichtige basische Bleikarbonat besitzt keine gleichmäßige Zusammen-

setzung. Annähernd entspricht es dem Ausdruck $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$. Es wird nach verschiedenen Verfahren dargestellt, von welchen

1. das holländische das älteste ist.

Spiralförmig zusammengerollte Bleibleche werden in mit Essig teilweise gefüllte Tontöpfe gebracht, diese mit einer Bleiplatte verschlossen und einige Wochen in hölzernen Kammern (Logen) mit Pferdemit und Gerberlohe umgeben. Nur solcher Mist und solche Lohe können verwendet werden, die noch in lebhafter Zersetzung (Gärung) begriffen sind, wobei unter Erwärmung Kohlensäure entwickelt wird. Das Blei wird hierdurch zunächst in basisch-essigsäures Blei umgewandelt, das durch die Einwirkung der Kohlensäure in basisch-kohlensaures Blei übergeht. Dieses überzieht die Bleirollen mit einer dicken weißen Kruste, welche sich abklopfen läßt.

2. Das englische oder französische Verfahren.

Eine durch Behandeln von essigsäurem Blei (Bleiacetat) mit Bleioxyd hergestellte Lösung von basisch-essigsäurem Blei wird mit Kohlensäure gesättigt, worauf sich Bleiweiß abscheidet.

3. Das deutsche und österreichische Verfahren:

Man läßt in Kammern, in welchen umgebogene Bleiplatten aufgehängt sind, gleichzeitig Kohlensäure, atmosphärische Luft und Essigdämpfe eintreten.

Man stellt Bleiweiß auch auf elektrochemischem Wege dar.

Das nach der holländischen Methode dargestellte Bleiweiß besitzt die beste Deckkraft.

Eigenschaften und Prüfung. Weißes, schweres, in Wasser unlösliches, stark abfärbendes Pulver oder leicht zerreibliche Stücke. Es wird von verdünnter Salpetersäure oder Essigsäure unter Aufbrausen gelöst. 100 T. Bleiweiß hinterlassen beim Glühen gegen 85 T. Bleioxyd. Mit dem Namen Kremser oder Kremnitzer Weiß wird ein Bleiweiß bezeichnet, welches mit Gummiwasser angerührt und in tafelförmige Stücke gepreßt ist. Perlweiß ist durch Indigo bläulich gefärbt.

Das arzneilich verwendete Bleiweiß prüft man auf Verunreinigungen durch Sand, Schwerspat, Gips, Baryumkarbonat, Eisen-, Kupfer- oder Zinksalze (s. Arzneibuch).

Vorsichtig aufzubewahren.

Nachweis der Bleiverbindungen.

Beim Erhitzen mit Soda auf Kohle geben Bleiverbindungen vor der Lötrohrflamme ein weiches Bleikorn und einen hellgelben Beschlag von Bleioxyd.

Aus Bleisalzlösungen fallen:

Schwefelsäure sehr schwer lösliches Bleisulfat, welches von Alkalilauge gelöst wird;

Kaliumjodid zitronengelbes Bleijodid;

Kaliumchromat und Kaliumdichromat gelbes Bleichromat, das in Natronlauge löslich ist, von Essigsäure aber nicht gelöst wird;

Schwefelwasserstoff braunschwarzes Bleisulfid.

Zink und Zinn scheiden aus Bleisalzlösungen metallisches Blei ab.

5. Kupfergruppe.

Kupfer. Silber. Gold.

Kupfer.

Cuprum. $\text{Cu} = 63,57$. Ein- und zweiwertig. Das Kupfer ist seit den frühesten Zeiten in gediegenem Zustande bekannt. Römer und Griechen erhielten es von der Insel Cypren, daher der Name *aes Cyprium*, *Cuprum*, *Kupfer*.

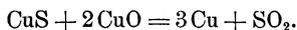
Vorkommen. Als Rotkupfererz (Cu_2O), Schwarzkupfererz (CuO), Kupferglanz (Cu_2S), Kupferindig (CuS). Zu den gemischten Kupfersulfiden gehören die Mineralien Kupferkies, $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$, und Buntkupfererz, $3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$.

Basische Karbonate sind die geschätzten Mineralien Kupferlasur, $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ und Malachit, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$.

Kupferschiefer, ein im Zechstein vorkommender, bituminöser Mergelschiefer, enthält Kupferglanz, Kupferkies und Buntkupfererz. Fahlerze enthalten außer Cu_2S noch Sb, As, Ag und Fe.

Kleine Mengen Kupfer kommen in vielen Erzen, z. B. Eisen-erzen, vor. Auch in Pflanzen und Tieren (z. B. Austern von Cornwall) ist Kupfer beobachtet worden.

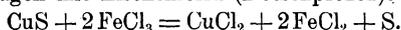
Gewinnung. Die klein gepochten Erze (Kupferkies, Buntkupfererz) werden geröstet, wodurch sich das in ihnen enthaltene Schwefeleisen zum größten Teil in Eisenoxyd verwandelt. Das Schwefelkupfer wird hierbei nur wenig verändert. Man schmilzt hierauf das Röstgut mit kieselsäurehaltigen Zuschlägen, welche das Eisenoxyd aufnehmen, während unter der Schlacke sich eine schwarze geschmolzene Masse, der Kupferstein ansammelt. Dieser enthält neben Schwefelkupfer Kupferoxyd und nur noch geringe Mengen Schwefeleisen. Durch nochmaliges Glühen unter Zusatz von Rohschlacke wirken Schwefelkupfer und Kupferoxyd unter Entbindung von Schwefeldioxyd und Abscheidung von Kupfer aufeinander ein:



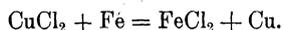
In dem Rohkupfer sind gegen 90% Kupfer enthalten. Um kleine Beimengungen von Schwefelkupfer, Blei, Eisen, Zink u. s. w. aus dem Rohkupfer abzuscheiden, wird es einem längeren Schmelzen vor dem Gebläse in Flammöfen ausgesetzt. Der Schwefel entweicht als Schwefeldioxyd, während begleitende Metalle oxydiert und von der Kieselsäure der Herdmasse aufgenommen werden. Man nennt dieses Reinigungsverfahren des Kupfers das Garmachen. Das hierbei in kleiner Menge gebildete Kupferoxyd wird reduziert durch Hinzufügen von Holzkohlenpulver.

Die elektrolytische Kupfergewinnung besteht in der Zerlegung einer Kupfervitriollösung durch den elektrischen Strom. Zu dem Zwecke hängt man in eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von Kupfervitriol Platten von Rohkupfer (Schwarzkupfer) abwechselnd mit solchen aus reinem Kupfer. Die Rohkupferplatten verbindet man mit dem positiven, die Reinkupferplatten mit dem negativen Pol der elektrischen Stromquelle. Hierbei lagert sich auf den Reinkupferplatten reines Kupfer ab.

Auf nassem Wege gewinnt man Kupfer aus schwefelkupferführendem Gestein durch Auslaugen mit Eisenchlorid (Dötschprozeß):



Aus den Laugen fällt man durch Eisenblechabfälle das Kupfer als Zementkupfer:



Zwecks Verwertung der Ferrochloridlösung fügt man zu dieser Salzsäure und

leitet Chlor ein, wodurch das Ferrochlorid in Ferrichlorid (Eisenchlorid) übergeführt und nunmehr dem Betrieb zurückgegeben wird.

Chemisch reines Kupfer gewinnt man durch Reduktion von reinem Kupferoxyd in der Hitze mit Wasserstoff oder Kohlenoxydgas.

Eigenschaften. Hartes, rotes, glänzendes, sehr dehnbares Metall, spez. Gew. 8,9. Schmelzpunkt 1084° . Im geschmolzenen Zustande besitzt es eine blaugrüne Färbung. Beim Schmelzen nimmt es Gase auf, die beim Erkalten unter Zischen und Spritzen wieder entweichen (Spratzen des Kupfers). An trockener Luft hält sich Kupfer unverändert; an feuchter kohlenensäurehaltiger Luft überzieht es sich mit einer grünen Schicht von basisch-kohlensaurem Kupfer (Patina oder Kupferrost, fälschlich Grünspan genannt. Wirklicher Grünspan besteht aus basisch-essigsäurem Kupfer).

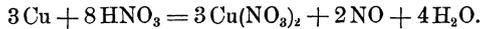
Beim Erhitzen von Kupfer an der Luft oder in Sauerstoffgas bedeckt sich das Metall mit einer schwarzen Schicht von Kupferoxyd, die sich beim Hämmern in Blättern löst (Kupferhammerschlag).

Bei Luftabschluß wird Kupfer von verdünnter Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure nicht gelöst; dasselbe ist auch bei der Essigsäure und anderen organischen Säuren der Fall. Man kann daher essigsäurehaltende Speisen und saure Pflanzensäfte in kupfernen Gefäßen kochen, wobei Kupfer nicht aufgenommen wird. Läßt man aber die sauren Stoffe in den kupfernen Gefäßen erkalten, so wird, indem die Luft wieder ungehindert hinzutreten kann, Kupfer selbst von schwachen Säuren gelöst.

Konzentrierte Schwefelsäure löst Kupfer in der Hitze unter Entwicklung von Schwefeldioxyd:



Von Salpetersäure wird Kupfer unter Entbindung von Stickoxyd aufgenommen:



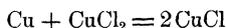
Das Kupfer bildet zwei Reihen von Verbindungen: Oxyd- oder Cuprerverbindungen und Oxydul- oder Cuproverbindungen.

Das Kupfer findet eine weitgehende Anwendung zur Herstellung von Draht, Blech, von Kesseln, Maschinenteilen, Röhren, Destillierblasen, Münzen u. s. w. Die Silbermünzen bestehen aus einer Legierung von 90 T. Silber und 10 T. Kupfer. Es wird benutzt als Zusatz zu weicheren Metallen, um diesen eine größere Härte zu verleihen, so dem Silber. Andere wichtige Kupferlegierungen sind das gelbe Messing (70 T. Kupfer, 30 T. Zink), das rote Messing oder Tombak (85 T. Kupfer, 15 T. Zink), die Bronze (aus wechselnden Mengen Kupfer und Zinn, zuweilen unter Zusatz von Zink und Blei bestehend). Zu den Bronzearten gehören das Glockenmetall (78 T. Kupfer, 22 T. Zinn), Kanonenmetall (90 T. Kupfer, 10 T. Zinn), Kunstbronze (86,6 T. Kupfer, 6,6 T. Zinn, 3,3 T. Zink, 3,3 T. Blei), Phosphorbronze besteht aus 90 T. Kupfer, 9 T. Zinn und 0,5 bis 0,75 T. Phosphor und bildet eine sehr harte Legierung. Bekannt ist auch die Verwendung des Kupfers zu galvanoplastischen Abdrücken.

Ein Phosphorkupfer mit gegen 16% Phosphor wird durch Glühen von Kupfer mit Kohle und Metaphosphorsäure erhalten und zur Herstellung der Phosphorbronze verwendet.

Verbindungen des Kupfers mit den Halogenen.

Cuprochlorid, Kupferchlorür, CuCl , entsteht beim Kochen der Lösung von Cuprichlorid mit Kupfer:



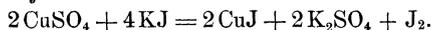
und bildet ein weißes, an der Luft sich grün färbendes Kristallpulver.

Cuprichlorid, Kupferchlorid, *Cuprum chloratum* s. *bichloratum*, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, wird durch Lösen von Kupferoxyd in Salzsäure und Abdampfen zur Kristallisation erhalten.

An feuchter Luft zerfließliche, grüne Prismen, die von Wasser und Alkohol gelöst werden. Beim Erhitzen verliert es Wasser und liefert wasserfreies Cuprichlorid, das bei Rotglut unter Abgabe von Chlor in Cuprochlorid übergeht.

Die Bromverbindungen des Kupfers entsprechen den Chlorverbindungen, hingegen ist von den Jodverbindungen nur das

Cuprojodid, Kupferjodür, CuJ , als weißes, luftbeständiges Pulver bekannt. Versetzt man eine Cuprisalzlösung mit Kaliumjodid, so scheidet sich nicht das zu erwartende Cuprijodid ab, sondern es entstehen Cuprojodid und freies Jod:



Oxyde des Kupfers.

Cuprooxyd, Kupferoxydul, Cu_2O , scheidet sich als rotes Pulver ab beim Erhitzen einer mit Traubenzucker und überschüssiger Alkalilauge versetzten Lösung von Cuprisulfat. Das mit Alkalilauge aus Cuprisulfat abgeschiedene Cuprihydroxyd wird reduziert, d. h. gibt Sauerstoff ab, welcher zur Oxydation des Traubenzuckers dient.

Das aus einer Cuprisalzlösung durch Alkalihydroxyd sich abscheidende Cuprihydroxyd ist in weinsauren Salzen, Glycerin oder anderen hydroxylhaltigen organischen Stoffen löslich. Eine mit Hilfe von weinsaurem Salz hergestellte alkalische Lösung des Cuprihydroxyds ist als Fehlingsche Lösung bekannt. Diese bleibt beim Kochen für sich unverändert, scheidet aber, mit Traubenzucker erhitzt, Cuprooxyd ab und dient daher zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung von Zucker in Flüssigkeiten (im Harn u. s. w.).

Da Fehlingsche Lösung beim Aufbewahren sich allmählich zersetzt, stellt man sie vor der Benutzung jedesmal frisch dar durch Mischen gleicher Raumteile Cuprisulfatlösung (I) und einer Alkali haltenden Seignettesalzlösung (II). Diese werden nach folgenden Vorschriften bereitet:

I. 34,639 g reinen kristallisierten Kupfervitriol löst man in 200 ccm Wasser und verdünnt mit Wasser auf genau 500 ccm.

II. 60 g reines geschmolzenes Natriumhydroxyd werden in etwa der gleichen Menge Wasser gelöst; man fügt dieser Lauge eine Lösung von 173 g Seignettesalz (s. dort) in etwa 300 ccm Wasser hinzu und verdünnt ebenfalls auf genau 500 ccm.

10 ccm Fehling'scher Lösung (5 ccm Lösung I + 5 ccm Lösung II) werden beim Kochen von gegen 0,05 g Traubenzucker reduziert. Längere oder kürzere Dauer des Erhitzens, sowie der Verdünnungsgrad der Lösung verschieben dieses Verhältnis.

Cuprioxyd, Kupferoxyd, CuO , wird erhalten durch Glühen von Kupferspänen an der Luft oder Erhitzen von Cuprinitrat bis zur

schwachen Rotglut. Auch entsteht es beim Glühen von basischem Cuprikarbonat als braunschwarzes Pulver. In Drahtform findet es bei der Analyse organischer Stoffe (Elementaranalyse) Verwendung. Man erhält die Drahtform, indem man Kupferdraht kurze Zeit in Salpetersäure eintaucht und dann glüht.

Cuprihydroxyd, Kupferoxydhydrat, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, scheidet sich auf Zusatz von Kalium- oder Natriumhydroxyd zu einer Cuprisalzlösung als blaugrüner, gallertiger Niederschlag ab, der bereits beim Erhitzen in wässriger Suspension in schwarzes Cuprioxyd übergeht.

Salze des Kupfers mit Sauerstoffsäuren.

Cuprisulfat, Schwefelsaures Kupfer, Kupfervitriol, Cuprum sulfuricum, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, kommt infolge Zersetzung schwefelhaltiger Kupfererze in Grubenwässern (Zementwässern) gelöst vor, woraus es durch Abdampfen kristallisiert erhalten werden kann. Man gewinnt das Sulfat auch aus den schwefelhaltigen Kupfererzen, indem man diese vorsichtig röstet und mit Wasser auszieht. Beim Eindampfen kristallisiert zunächst Kupfervitriol mit nur Spuren Eisenvitriol aus, während die Hauptmenge des letzteren in den Mutterlaugen bleibt. Zur Überführung eines unreinen metallischen Kupfers in das Sulfat erhitzt man jenes mit Schwefel, röstet das gebildete Schwefelkupfer und behandelt es mit verdünnter Schwefelsäure.

Eigenschaften und Prüfung. Durchsichtige, blaue Kristalle, welche an trockener Luft nur wenig verwittern, von 3,5 T. Wasser von 15° und 1 T. siedendem Wasser gelöst werden und in Weingeist nicht löslich sind. Bei 100° verliert Cuprisulfat 4 Mol. Wasser; das fünfte Mol. Kristallwasser entweicht erst gegen 200° . Das entwässerte Cuprisulfat ist fast weiß; es zieht mit Begierde Wasser an und dient daher zum Entwässern von Flüssigkeiten, z. B. von Alkohol, in welchem Cuprisulfat nicht löslich ist. Die wässrige Lösung des Cuprisulfats rötet blaues Lackmuspapier und gibt mit überschüssigem Ammoniak eine tief dunkelblaue Färbung, welche von der Bildung eines Cuprisulfat-Ammoniaks herrührt. Versetzt man die Lösung dieses mit Weingeist, so scheiden sich durchsichtige, lasurblaue Kristalle von der Zusammensetzung $\text{CuSO}_4 \cdot (\text{NH}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ab, welche Verbindung unter der Bezeichnung Cuprum sulfuricum ammoniatum ehemals officinell war. Es ist ein komplexes Salz; seine Lösung enthält die zweiwertigen Cupri-Ammoniakionen $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}$.

Ein anderes, Cuprisulfat enthaltendes, zu Augenwässern benutztes Präparat ist der Kupferalaun, Cuprum aluminatum (auch Lapis divinus, Heiligenstein genannt).

Eine Reinheitsprüfung des Kupfervitriols hat sich auf Ferro- und Zinksulfat, auf Alkalien und Erdalkalien zu erstrecken (s. Arzneibuch).

Anwendung. Cuprisulfat wird zur Herstellung von Kupferfarben verwendet, zu galvanoplastischen Abdrücken, zum Kupfern des als Saatgut verwendeten Getreides, um es vor Wurmfraß zu schützen, ferner zur Herstellung der sog. Bordelaiser Brühe: Man löst 8 kg Kupfervitriol in 100 l Wasser, andererseits löscht man 15 g Ätzkalk mit 30 l Wasser und mischt das Kalkhydrat nach dem Erkalten der Kupfervitriollösung hinzu. Diese vor der Verwendung

aufgeführte Brühe dient zum Besprengen von Pflanzen, die von parasitischen Pilzen befallen sind.

In der Medizin wird Cuprisulfat äußerlich in verdünnter Lösung als Adstringens auf Wunden und Geschwüren, besonders in der Augenheilkunde als gelindes Ätzmittel benutzt. Innerlich als schnell wirkendes Brechmittel, besonders bei Croup und Diphtherie in Form einer wässrigen Lösung oder als Pulver in Dosen von 0,2 g bis 0,5 g viertelstündlich bis zum Eintritt der Wirkung. — Cuprisulfat gilt auch als Gegengift bei Phosphorvergiftungen. Kupfer schlägt sich auf dem Phosphor nieder und entzieht letzterem dadurch die Giftwirkung. Vorsichtig aufzubewahren! Größte Einzeldosis 1 g!

Cuprinitrat, Salpetersaures Kupfer, *Cuprum nitricum*, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, dargestellt durch Auflösen von Kupfer oder Kupferoxyd in Salpetersäure und Eindampfen der mit Wasser verdünnten und filtrierten Lösung zur Kristallisation. Blaugrüne, zerfließliche, in Wasser leicht lösliche Prismen.

Cupriarsenit, Arsenigsaures Kupfer, wird als zeisiggrüner Niederschlag von wechselnder Zusammensetzung erhalten beim Versetzen einer Cuprisulfatlösung mit Kaliumarsenitlösung. Es enthält u. a. metaarsenigsaures Kupfer, $\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$. Cupriarsenit fand ehemals unter dem Namen Scheele'sches oder Schwedisches Grün Verwendung als Farbstoff.

Schweinfurter Grün ist eine Doppelverbindung von Cupriarsenit und Cupriacetat.

Nachweis der Kupferverbindungen.

Beim Erhitzen mit Soda auf Kohle geben Kupferverbindungen in der Lötrohrflamme rotes metallisches Kupfer. In der Oxydationsflamme wird die Phosphorsalzperle (vgl. Ammoniumphosphate) heiß grün, nach dem Erkalten hellblau gefärbt. Durch die flüchtigen Kupferverbindungen wird die nicht leuchtende Flamme grün gefärbt.

In Kupfersalzlösungen getaucht, überzieht sich ein blanker Eisenstab mit rotem metallischen Kupfer.

Kupfersalzlösungen werden durch überschüssiges Ammoniak tief dunkelblau gefärbt, durch Schwefelwasserstoff braunschwarz gefällt. Der Niederschlag (Kupfersulfid, CuS) wird von Salpetersäure und von Kaliumcyanid gelöst.

Kaliumferrocyanid fällt aus Kupfersalzlösungen rotes bis rotbraunes Cupriferrrocyanid.

Silber.

Argentum, $\text{Ag} = 107,88$. Einwertig. Das Silber gehört zu den frühest bekannten Metallen.

Vorkommen. Silber kommt zum Teil gediegen, zum Teil in Verbindung mit anderen Elementen, am häufigsten mit Schwefel, Arsen, Kupfer in der Natur vor. Von seinen Erzen sind als wichtigste zu nennen: das Silberglaserz oder der Silberglanz oder Argentit

(Ag₂S), Silberkupferglanz (CuAgS), Dunkelrotgiltigerz, Pyrargyrit oder Antimonsilberblende (Ag₃SbS₃), Lichtrotgiltigerz, Proustit oder Arsensilberblende (Ag₃AsS₃), Hornsilber (AgCl). Auch kommt Silber in den Fahlerzen, in Bleiglanzen und Kupferkiesen vor.

Gewinnung. Die Silbererze finden sich in reinem Zustande nur selten in größeren Mengen beisammen; meist sind sie Begleiter von Blei-, Kupfer-, Kobalt- und Nickelerzen, und geht daher die Ausbringung des Silbers mit der Gewinnung anderer wertvoller Metalle Hand in Hand.

Erze, welche gediegenes Silber enthalten, werden gepocht, sodann durch Abschlämmen vom größten Teil des begleitenden Gesteins getrennt und das Silber durch Zusammenschmelzen mit Blei ausgezogen. Die Bleilegierung wird in dem Treibofen weiter verarbeitet. Dieser besteht aus einem flachen Herde aus porösen Steinen, welcher mit einer durch einen Kran beweglichen Haube bedeckt werden kann und mit einem Gebläse in Verbindung steht. Das silberhaltige Blei schmilzt man am Gebläsefeuer, wobei fremde Metalle zunächst oxydiert werden und mit dem in Blei vorhandenen mechanischen Verunreinigungen eine Schlacke (Abzug, Abstrich) bilden, welche mit Krücken entfernt wird. Hierauf führt man durch die weiter einwirkende Gebläseluft das Blei in Bleioxyd (Bleiglätte) über, welches durch eine seitliche Rinne abfließt, in kleiner Menge aber auch in den porösen Herd eindringt. Ist das Blei vollständig zu Bleioxyd umgewandelt, und bedeckt dieses nur noch in dünner Schicht das geschmolzene Silber, so schillert die Schicht auf kurze Zeit in den Regenbogenfarben, zerreißt dann aber plötzlich und läßt das stark glänzende geschmolzene Silber zum Vorschein kommen. Man nennt diese Erscheinung, welche die Beendigung des Abtreibens angibt, Silberblick.

Silberarmer Bleiglanz wird zunächst zu metallischem Blei reduziert, welches man nach dem Pattinson'schen Verfahren in eine silberreichere Legierung (Reichblei) und in silberfreies Blei (Werkblei) trennt. Zu dem Zweck wird das Rohblei in einem großen eisernen Kessel eingeschmolzen und langsam erkalten gelassen. Auf beiden Seiten dieses Kessels stehen in einer Reihe je 5 andere Kessel von gleichem Umfang, von denen ein jeder besonders erhitzt werden kann. Beim Erkalten des Rohbleis scheidet sich Blei in Kristallen aus, welche silberärmer sind als das in Arbeit genommene Rohblei. Man schöpft diese Kristalle mit einem großen eisernen, siebartig durchlöcherten Löffel aus und bringt sie in den nächsten Kessel, der sich auf der linken Seite des ersten Schmelzkessels befindet. Das noch flüssig gebliebene Blei, welches an Silber reicher als das Rohblei ist, wird in den nächsten, zur rechten Seite des ersten Schmelzkessels befindlichen Kessel gefüllt. Man erhitzt nun jeden der beiden Kessel für sich von neuem und verfährt mit dem geschmolzenen und nach dem Abkühlen teilweise auskristallisierten Blei wie vorher. So wandert das ausgeschöpfte kristallisierte Blei nach der einen Seite, das als Mutterlauge zurückgebliebene nach der anderen. Im letzten Kessel der linken Seite erhält man ein fast entsilbertes Blei, im letzten Kessel der rechten Seite ein Reichblei, welches in der vorstehend geschilderten Weise durch Abtreiben auf Silber verarbeitet wird.

Man kann aus silberarmem Blei auch mit Zink das Silber herausziehen (Parkesprozeß). Fügt man zu dem geschmolzenen silberhaltigen Blei $\frac{1}{20}$ seines Gewichts geschmolzenen Zinks und durchrührt mit eisernen Krücken, so nimmt das Zink das in dem Blei befindliche Silber auf, kristallisiert hiermit zunächst aus und sammelt sich auf der Oberfläche des Bleis. Man hebt die Kristalle heraus und unterwirft sie der Destillation, wobei das Zink sich verflüchtigt, und Silber in den Retorten zurückbleibt.

Um chemisch reines Silber zu gewinnen, fällt man aus silberhaltigen Lösungen das Silber als Chlorid mit Salzsäure oder Natriumchlorid, wäscht den Niederschlag mit Wasser und schmilzt ihn nach dem Trocknen mit Natriumkarbonat oder behandelt ihn mit Zink und verdünnter Schwefelsäure.

Eigenschaften. Rein weißes, glänzendes Metall von hellem Klange und großer Politurfähigkeit, sehr dehnbar und zu dem feinsten Draht

ausziehbar, auch läßt es sich zu äußerst dünnen Blättchen ausschlagen (Blattsilber, *Argentum foliatum*). Spez. Gew. 10,6, Schmelzpunkt 962°. An der Luft oxydiert sich Silber auch in der Glühhitze nicht, hingegen nimmt es beim Schmelzen reichlich Sauerstoff auf, den es beim Erstarren unter Spratzen wieder abgibt. An schwefelwasserstoffhaltiger Luft schwärzt es sich unter Bildung von Schwefelsilber.

Da das Silber ein verhältnismäßig weiches Metall ist, legiert man es zur Herstellung von Gebrauchsgegenständen mit Kupfer. Zur Herstellung von Münzen pflegt man dem Silber 10% Kupfer zuzusetzen. Gegenstände aus Kupfer, Neusilber, Messing und ähnlichen Legierungen werden häufig versilbert, d. h. mit einer dünnen Silberschicht überzogen, um ihnen das Ansehen und die Eigenschaften des Silbers zu geben. Die Versilberung kann geschehen 1. durch Plattieren, 2. durch Feuerversilberung, 3. durch kalte Versilberung, 4. Versilberung auf nassem Wege, 5. galvanische Versilberung.

Zum „Versilbern“ von Glas, Papier und Karton benutzt man heute nicht mehr das Blattsilber, sondern das Blattaluminium.

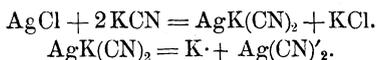
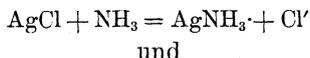
Zur Herstellung von Glasspiegeln verwendet man in der Neuzeit nur noch in beschränktem Maße das giftige Zinnamalgam, dagegen meist Silber, indem man eine ammoniakalische und mit reduzierender organischer Substanz (Milchzucker, Aldehydammoniak, weinsaurem Natrium) versetzte Silbernitratlösung auf eine von Fett und Staub sorgfältig gereinigte Glasplatte ausgießt. Das metallische Silber scheidet sich hierbei langsam in glänzender spiegelnder Form aus.

Erhitzt man zitronensaures Silber, so wird metallisches Silber in Form eines braunschwarzen Pulvers erhalten, das beim Schütteln mit Wasser darin suspendiert bleibt und eine tiefrot gefärbte Flüssigkeit darbietet. Man nennt diese Form des metallischen Silbers kolloidales Silber, *Argentum colloidal*, *Collargolum*. Es findet eine äußerliche medizinische Anwendung bei septischen Erkrankungen.

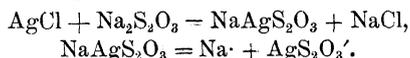
Von verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure wird Silber nicht angegriffen, von Salpetersäure und heißer starker Schwefelsäure aber leicht gelöst. Die Haloidsäuren (Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure) rufen noch in sehr verdünnten Silbersalzlösungen Niederschläge hervor.

Verbindungen des Silbers mit den Halogenen.

Silberchlorid, AgCl , fällt aus einer Lösung von Silbernitrat durch Salzsäure oder Natriumchlorid als weißer, käsiger Niederschlag aus, der sich am Licht violett bis schwarz färbt; er wird von Ammoniak und Kaliumcyanid zu komplexen Verbindungen gelöst. Diese Vorgänge lassen sich durch die Ionengleichungen veranschaulichen:



In Natriumthiosulfat löst sich Silberchlorid unter Bildung des komplexen Anions $\text{AgS}_2\text{O}_3'$ auf:



Silberbromid, AgBr , ist ein gelblich-weißer, am Licht sich schwärzender Niederschlag, welcher von Ammoniak schwer, von Kaliumcyanidlösung aber leicht aufgenommen wird.

Silberjodid, AgJ , wird als gelber, am Licht sich langsam verändernder Niederschlag gefällt, der in verdünntem Ammoniak unlöslich ist, von Kaliumcyanidlösung aber leicht gelöst wird.

Auch Silberbromid und Silberjodid sind in Natriumthiosulfat löslich.

Der großen Lichtempfindlichkeit des Silberbromids verdankt dieses seine Anwendung in der Photographie.

Man verwendet in der Photographie „Trockenplatten“ zur Erzeugung der sog. Negative. Glasplatten werden mit einer dünnen Schicht Gelatine überzogen, in welcher Bromsilber fein verteilt ist. Man nennt diese Bromsilber-Gelatine „Emulsion“. Bei gelinder Wärme läßt man die Emulsion an den Glasplatten antrocknen. Setzt man die Platten der Lichtwirkung aus, so entsteht Silbersubbromid, welches durch alkalische Pyrogalllösung oder durch Hydrochinon, durch Kaliumferrooxalat oder Eikonogen (Amido- β -naphthol- β -monosulfosaures Natrium) und andere „Entwickler“ schneller reduziert wird als unverändertes Bromsilber (Entwickeln des Bildes). Das Bromsilber wird durch Natriumthiosulfat fortgenommen (Fixieren des Bildes). Das entstandene Negativ ist an den Stellen, die vom Licht getroffen wurden, mit einer dunklen Silberschicht überzogen. Bedeckt man silbersalzhaltiges lichtempfindliches Papier mit einer solchen Glasplatte, so findet an den Stellen, die mit der dunklen Silberschicht bedeckt sind, keine oder sehr geringe Reduktion durch das Licht statt und umgekehrt. Man erhält so die „Positive“.

Oxyde des Silbers.

Aus den wässrigen Silbersalzlösungen bewirken Kalium- oder Natriumhydroxyd Fällungen von dunkelbraunem Silberoxyd, Ag_2O . Auch bei vorsichtigem Zusatz von Ammoniak zu Silbersalzlösungen entsteht ein solcher Niederschlag, welcher aber durch einen Überschuß des Fällungsmittels zu Silberoxyd-Ammoniak gelöst wird. Diese Lösung findet zum Wäschezeichnen als unauslöschliche Tinte (die Zeuge werden vorher mit Natriumkarbonat- und Gummilösung getränkt und getrocknet), sowie mit anderen Zusätzen als Haarfärbemittel Verwendung.

Die ammoniakalische Silberlösung ist auch ein ausgezeichnetes Mittel, um leicht oxydierbare organische Stoffe zu oxydieren. So entziehen z. B. Aldehyde der Lösung Sauerstoff. Die Lösung scheidet infolgedessen Silber ab und schwärzt sich.

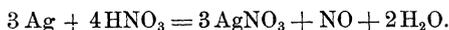
Digiert man Silberoxyd mit starkem Ätzammoniak, so entsteht eine schwarz gefärbte, sehr explosive Substanz, das Berthelotische Knallsilber, wahrscheinlich zum Teil aus Silberamid, AgNH_2 , bestehend.

Ein Silbersuperoxyd, Ag_2O_2 , entsteht bei der Einwirkung von Ozon auf feuchtes metallisches Silber.

Salze des Silbers mit Sauerstoffsäuren.

Silbersulfat, Schwefelsaures Silber, Argentisulfat, Argentum sulfuricum, Ag_2SO_4 , wird durch Auflösen von Silber in heißer konzentrierter Schwefelsäure erhalten und bildet kleine, rhombische Prismen, welche von 90 T. Wasser gelöst werden.

Silbernitrat, Salpetersaures Silber, Argentinitrat, Silbersalpeter, Höllenstein, Argentum nitricum, Lapis infernalis, AgNO_3 , wird erhalten durch Auflösen von reinem Silber in reiner Salpetersäure:



Man verwendet zur Darstellung gewöhnlich kupferhaltiges Silber (z. B. Silbermünzen) und beseitigt durch wiederholtes Umkristallisieren das mit in Lösung gegangene Kupferniträt, welches als leicht lösliches Salz in der Mutterlauge bleibt, während Silbernitrat auskristallisiert.

Eigenschaften und Prüfung. Farblose, rhombische Tafeln, welche von 0,6 T. Wasser zu einer neutralen Flüssigkeit gelöst werden. Es ist löslich in etwa 10 T. Weingeist und in einem Überschuß von Salmiakgeist. Erhitzt man es auf 200° , so schmilzt es und kann dann leicht in Stahlformen (Abb. 41) zu Stangen ausgegossen werden. In dieser Form heißt es Höllenstein und findet medizinisch besonders als Ätzmittel Verwendung. Um die Wirkung desselben zu mildern, schmilzt man 1 T. Silbernitrat und 2 T. Kaliumnitrat zusammen und gießt das Gemisch zu Stangen aus. Diese sind

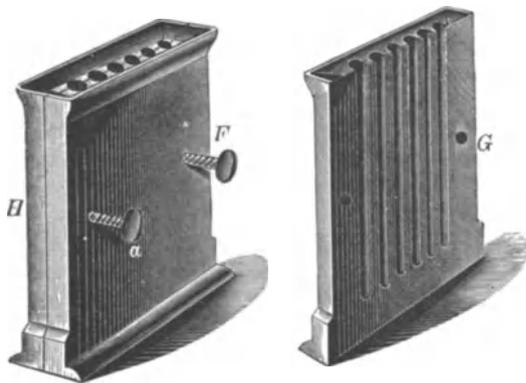


Abb. 41. Höllensteinform aus Stahl.

unter dem Namen Argentum nitricum cum Kalio nitrico oder Lapis mitigatus officinell.

Die Prüfung erstreckt sich auf den Nachweis freier Salpetersäure, Kupfer, Wismut und Alkalisalze (s. Arzneibuch).

Den Gehalt des **Argentum nitricum cum Kalio nitrico**, welcher 32,3 bis 33,1% Silbernitrat (AgNO_3 , Mol.-Gew. 169,89) betragen soll, ermittelt man wie folgt:

Gehaltsbestimmung des Argentum nitricum cum Kalio nitrico. 1 g des Präparates wird in 10 ccm Wasser gelöst und mit 20 ccm Zehntel-Normal-Natriumchloridlösung und einem Tropfen Kaliumchromatlösung gemischt. Es dürfen dann nur 0,5 bis 1 ccm Zehntel-Normal-Silbernitratlösung zur Rötung der Flüssigkeit verbraucht werden.

Zur Bindung des in 20 ccm Zehntel-Normal-Natriumchloridlösung enthaltenen Chlors sind $0,01699 \cdot 20 = 0,3398$ g Silbernitrat erforderlich. Eine solche Menge Silbernitrat muß daher vorhanden sein, ehe bei weiterem Hinzufügen von Silbernitrat die Bildung von rotem Silberchromat erfolgt.

In 1 g des vorschriftsmäßigen Präparates sind 0,3333 . . . g Silbernitrat enthalten; wenn nun das Arzneibuch noch 0,5 bis 1 ccm Zehntel-Normal-Silbernitratlösung hinzuzufügen gestattet, ehe eine Rotfärbung der Flüssigkeit eintritt (je reicher an Silbernitrat das Präparat ist, desto eher wird das Chlor gebunden sein und desto eher wird auch die Rötung bei nachfolgendem Zusatz von

Zehntel-Normal-Silbernitratlösung eintreten), so kann die Grenze des Silbernitratgehalts,

da 1 ccm Lösung	0,01699 g Silbernitrat	
0,5 „	„	$0,01699 \cdot 0,5 = 0,008495$ g AgNO_3
0,339 80	„	0,339 800
0,016 99	„	0,008 495

zwischen $\overline{0,32281}$ g und $\overline{0,331305}$ g in 1 g des Präparates schwanken.

Anwendung des Silbernitrats. Als Ätzmittel bei Wucherungen. Innerlich bei Magengeschwüren, Dosis 0,005 g bis 0,02 g mehrmals täglich. Vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzelgabe 0,03 g; größte Tagesgabe 0,1 g. —

Organische Substanzen reduzieren Silbernitrat, und es werden daher Wäsche und Haut dadurch schwarz gefärbt. Diesem Umstande verdankt der Höllenstein seine Anwendung als „unauslöschliche Tinte“ und als „Haarfärbemittel“. Es wird zu dem Zwecke eine ammoniakalische Silbernitratlösung angewendet (s. oben).

Die schwarzen Silberflecken lassen sich durch Behandeln mit Kaliumcyanidlösung wieder entfernen.

Nachweis der Silberverbindungen.

Beim Glühen der Silberverbindungen mit Soda auf Kohle vor der Lötrohrflamme wird ein weißes, glänzendes Silberkorn erhalten.

Aus Silbersalzlösungen fallen:

Kalium- oder Natriumhydroxyd dunkelbraunes Silberoxyd, Salzsäure oder Natriumchlorid weißes, käsiges Silberchlorid, das von Ammoniumkarbonat oder Ammoniak leicht gelöst wird, Kaliumbromid gelblich weißes Silberbromid, das nicht von Ammoniumkarbonat, wohl aber von Ammoniak gelöst wird, Kaliumjodid gelbes Silberjodid, das in verdünntem Ammoniak unlöslich ist, Kaliumchromat rotes Silberchromat (Ag_2CrO_4), welches sowohl von Ammoniak wie von Salpetersäure leicht gelöst wird.

Gold.

Aurum. Au = 197,2. Ein- und dreiwertig. Das Gold ist seit den ältesten Zeiten bekannt.

Vorkommen. Gold kommt fast ausschließlich gediegen in der Natur vor, meist in Begleitung von Silber, Platin, Kupfer, entweder auf seiner ursprünglichen Lagerstätte in das Gestein eingesprengt (Berggold) oder in den daraus durch Verwitterung entstandenen Ablagerungen in Form von Körnern, Blättchen oder größeren Stücken. Es ist im Sand vieler Flüsse enthalten, sowie gelöst im Meerwasser. In Verbindung mit Tellur kommt Gold in dem seltenen Mineral Schriftez vor und wird auch in den meisten Eisenkiesen, sowie in vielen Silber-, Blei- und Kupfererzen angetroffen.

Die hauptsächlichsten Fundstätten für Gold sind Kalifornien, Mexiko, Südamerika, Australien, Ungarn, Siebenbürgen, der Ural, neuerdings Alaska (am Klondyke).

Die Goldproduktion der Welt hat während der letzten 30 Jahre eine fortwährende Steigerung erfahren.

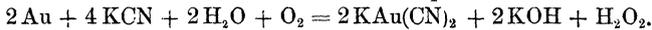
Gewinnung und Eigenschaften. Das gediegen vorkommende Gold wird auf mechanischem Wege von dem begleitenden Gestein durch

Pochen und nachfolgendes Schlämmen abgeschieden; auch aus dem goldführenden Sande der Flüsse wird es durch Waschen (Waschgold) von den spezifisch leichteren Teilen, wie Sand und Erde getrennt.

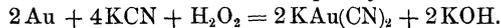
Läßt sich aus dem goldhaltigen Gestein wegen der Kleinheit der Goldteilchen das Metall durch Schlämmen nicht direkt gewinnen, so zieht man es mit Quecksilber aus. Das goldführende Gestein wird unter ein Stampfwerk gebracht. Die Stampfer bewegen sich in einem von reichlichen Mengen Wasser durchflossenen Trog, welches einen feinen goldhaltigen Schlamm mit fortführt. Diesen läßt man über amalgamierte Kupferplatten fließen, von welchen das Gold festgehalten wird. Man schabt nach einiger Zeit das auf den Platten haftende Goldamalgam ab und unterwirft es der Destillation, wobei das Quecksilber sich verflüchtigt, das Gold zurückbleibt.

Da der ablaufende Schlamm (die „Tailings“) immer noch Gold enthält, verarbeitet man ihn besonders nach der Cyanidmethode, um die letzten Anteile Gold zu gewinnen. Zu dem Zweck läßt man den Schlamm mit ca. 3% iger Cyankaliumlösung unter gleichzeitiger Einwirkung des Luftsauerstoffs in Berührung.

Hierdurch löst sich das Gold zu einem komplexen Salz auf:



Das nebenbei entstehende Wasserstoffsperoxyd löst weitere Mengen Gold:



Läßt man die Kaliumgoldcyanurlösung über sehr feine Zinkspäne fließen, so schlägt sich darauf das Gold als schwarzes Pulver nieder. Man kann aus den Lösungen auch auf elektrolytischem Wege das Gold abscheiden. Man verwendet als Anode eine Stahlplatte, als Kathode eine Bleiplatte. An der Anode entsteht Berlinerblau, auf der Kathode schlägt sich das Gold nieder.

Zur Trennung des Goldes von Silber bedient man sich der Salpetersäure, des „Scheidewassers“, worin sich das Silber löst, das Gold nicht.

Gold ist ein gelbes, stark glänzendes Metall von hoher Politurfähigkeit. In reinem Zustand ist es sehr weich (fast wie Blei). Spezifisches Gewicht 19,32. Es schmilzt bei 1064° zu einer blaugrünen Flüssigkeit und besitzt von allen Metallen die größte Dehnbarkeit. Es läßt sich zu den feinsten Drähten ausziehen und zu den dünnsten Blättchen (bis zu 0,0001 mm Dicke) ausschlagen (Feinblattgold, Aurum foliatum), welche das Licht mit blaugrüner Farbe durchlassen. Ein Gramm Gold läßt sich zu einem 166 Meter langen Drahte ausziehen.

Von trockener oder feuchter Luft oder reinem Sauerstoff wird das Gold auch bei hohen Temperaturen nicht verändert. Ebenso sind Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure ohne Einwirkung auf das Gold, doch wird es leicht gelöst von Königswasser, sowie von Säuregemischen, welche freies Chlor oder freies Brom enthalten.

Zu technischen Zwecken, zur Herstellung von Münzen, Geräten, Schmuckgegenständen wird reines Gold, das beim Gebrauch sehr bald abgenutzt würde, nicht verarbeitet, sondern man legiert es mit anderen Metallen, besonders Silber und Kupfer. Ein Zusatz von letzterem bedingt eine rötliche Farbe (Rotgold), ein Zusatz von Silber eine hellere Farbe (Weißgold). Man bezeichnet die Legierung mit Kupfer auch als rote Karatierung, die Silberlegierung als weiße Karatierung.

Der Gehalt der Legierungen an reinem Gold wird noch vielfach nach Karat und Grän bestimmt. Man teilt eine Mark = 1/2 Pfund in 24 Karat, das Karat in 24 Grän ein. Der Goldgehalt einer Legierung wird durch Nennung

von Karat und Grän bezeichnet, welche in je einer Mark enthalten sind. Die zur Anfertigung von Schmucksachen gebräuchlichste Legierung ist 14karätig, d. h. sie enthält in 24 T. 14 T. Gold und 10 T. Silber und Kupfer; die holländischen und österreichischen Dukaten enthalten 23 Karat und 9 Grän Gold, die deutschen und amerikanischen Goldmünzen, sowie die des lateinischen Münzvereins (Frankreich, Italien, Belgien, Schweiz, Spanien, Portugal) 21 Karat $7\frac{1}{2}$ Grän, die englischen Goldmünzen 22 Karat. Man gibt in der Neuzeit den Gehalt an Feingold aber auch in Tausendteilen an (z. B. 900:1000).

Die Goldarbeiter benutzen zur ungefähren Bestimmung des Goldgehaltes einer Goldlegierung den Probierstein und die Probiernadeln. Letztere bestehen aus Legierungen des Goldes mit anderen Metallen von bekanntem Gehalte. Die mit diesen Nadeln auf dem Probierstein (einem Kieselschiefer) gemachten Striche werden mit dem Strich, welchen die zu prüfende Goldlegierung erzeugt hat, verglichen. Aus der Ähnlichkeit und der Stärke der Farbe, sowie auf Grund ihres Verhaltens zu verdünntem Königswasser wird der Goldgehalt annähernd festgestellt.

In kolloidaler Form erhält man Gold bei der Reduktion von Goldsalzlösungen mit Formaldehyd oder Hydroxylamin. Die Lösungen des kolloidalen Goldes sind hochrot, blau bis tintenschwarz gefärbt.

In seinen Verbindungen ist das Gold entweder einwertig (Oxydul- oder Auroverbindungen) oder dreiwertig (Oxyd- oder Auriverbindungen). Aus den Lösungen wird es durch Eisenvitriol, Eisenchlorür oder Oxalsäure metallisch als rotbraunes Pulver abgeschieden.

Von seinen Verbindungen beansprucht pharmazeutisches Interesse das **Aurichlorid**, Goldchlorid, Aurum chloratum. Zu seiner Darstellung löst man Gold in Königswasser und dampft unter Zuleitung von Chlor, wodurch eine Zersetzung verhindert wird, ein. Das Goldchlorid wird in großen, rotbraunen, blätterigen Kristallen erhalten, welche sehr leicht zerfließlich sind und sich in Wasser mit dunkelbrauner Farbe lösen. Das Goldchlorid kristallisiert aus einer viel Salzsäure enthaltenden Lösung in langen, gelben Nadeln der Zusammensetzung $\text{AuCl}_4\text{H} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Goldchlorid ist ein gutes Fällungsmittel für Alkaloide, mit denen es meist kristallisierende Goldchloriddoppelsalze bildet.

Auch mit den Chloriden der Alkalimetalle geht das Goldchlorid gut kristallisierende Doppelverbindungen ein. Ein Natrium-Aurichlorid, welches einen Überschuß von Natriumchlorid enthält, ist das als Antisyphilitikum, bei Krebsleiden u. s. w., sowie in der Technik zum Vergolden benutzte Auro-Natrium chloratum. Es enthält 30% Gold und wird bereitet, indem man 65 Teile reines Gold in Königswasser löst, die überschüssige Säure verjagt, den Rückstand mit einer Lösung von 100 Teilen Natriumchlorid versetzt und auf dem Wasserbade zur Trockene eindampft. Es bildet ein goldgelbes, in Wasser leicht lösliches, kristallinisches Pulver.

Schwefelgold, Au_2S_3 , bildet sich als schwarzer Niederschlag beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine salzsäurehaltige wässrige Goldchloridlösung. Das sog. Glanzgold, welches durch Auflösen von Goldchlorid in „Schwefelbalsam“ unter Beifügung von Wismutsalz bereitet wird und zum Vergolden von Porzellan, Glas u. s. w. dient, enthält Schwefelgold.

6. Aluminiumgruppe.

Aluminium.

Aluminium. $Al = 27,1$. Dreiwertig. Das Aluminium wurde zuerst im Jahre 1827 von Wöhler aus dem Chloraluminium dargestellt.

Vorkommen. Aluminiumverbindungen finden sich in großer Verbreitung in der Natur. Aus Aluminiumoxyd bestehen die als Edelsteine geschätzten Mineralien Korund, Saphir, Rubin; auch Smirgel ist ein Aluminiumoxyd, welches durch Eisen und andere Stoffe verunreinigt ist.

Aluminiumhydroxyde sind die Mineralien Bauxit ($Al_2O(OH)_4$) und Diaspor ($AlO \cdot OH$); Federalaun (Alumen plumosum) ist ein wasserhaltiges Aluminiumsulfat, Kryolith ein Aluminium-Natriumfluorid, $AlF_3 \cdot 3NaF$. Im wesentlichen aus Aluminiumsilikat bestehen Kaolin, Ton, weißer und roter Bolus; zu den Aluminium-Doppelsilikaten gehören Feldspat und Glimmer.

Gewinnung. Durch Elektrolyse einer Lösung von Tonerde in geschmolzenem Kryolith und Flußpat. Die Tonerde zerfällt dabei in Aluminium und Sauerstoff. Auch kann es durch Elektrolyse von geschmolzenem Schwefelaluminium, welches dabei in Aluminium und Schwefeldampf zerlegt wird, gewonnen werden.

Die Aluminiumindustrie hat sich besonders dort entwickelt, wo große Wasserkräfte zur Verfügung stehen, so am Rheinflall bei Neuhausen in der Schweiz und Rheinfeldern in Baden, bei Lend-Gastein in Österreich, am Niagarafall in den Vereinigten Staaten.

Eigenschaften. Zinnweißes, glänzendes, geschmeidiges Metall vom spez. Gew. 2,6 bis 2,7. Es schmilzt gegen 660° , läßt sich aber bei höherer Temperatur nicht verflüchtigen. An trockener und an feuchter Luft ist es ziemlich beständig; von kohlenstoffhaltigem Wasser wird es nur wenig angegriffen, mehr von salzhaltigem, besonders aber von alkalischen Flüssigkeiten und von stärkeren Säuren.

Aluminiummetall läßt sich zufolge seiner großen Dehnbarkeit zu dünnem Bleche auswalzen und zu feinen Drähten ausziehen und findet aus diesen Gründen, sowie wegen seines niedrigen spez. Gew. und seiner Haltbarkeit eine vielfache Verwendung zur Herstellung von Eß- und Trinkgeräten und anderen Gegenständen des täglichen Gebrauches, von Trockenöfen u. s. w.

Aluminiumbleche lassen sich bei Glühhitze durch starkes Hämmern aneinander fügen, d. h. dauernd vereinigen. Eine Legierung des Silbers mit dem Aluminium ist leicht schmelzbar und läßt sich zum Löten des Aluminiums benutzen.

Eine schöne goldähnliche Legierung gibt das Metall mit Kupfer; eine solche Legierung mit 10—12% Aluminium heißt Aluminium-bronze.

Aluminium hat große Verwandtschaft zu Sauerstoff und wird daher zur Abscheidung von Metallen aus ihren Oxyden benutzt, bei deren Reduktion große Hitzegrade erforderlich sind. Um z. B. metallisches Chrom oder Mangan zu gewinnen, mischt H. Goldschmidt die Oxyde mit Aluminiumpulver und entzündet das Gemisch mittelst einer „Zündkirsche“, bestehend aus einem Magnesium-

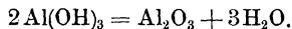
bande, das an dem einen Ende eine Mischung von Aluminium mit Baryum-superoxyd oder chloresurem Kali trägt. Die Reduktion beginnt dann sogleich und geht unter sehr starker Wärmeentwicklung, bis zur hellsten Weißglut (ca. 2500°) von selbst weiter.

Man kann die durch Verbrennen des Aluminiums bewirkten hohen Hitze- grade — man nennt dieses Verfahren das Goldschmidt'sche Thermit-Verfahren — benutzen, um eiserne Bolzen weißglühend zu machen. Um Eisenbahnschienen zu schweißen, umgibt man sie mit einem Gemisch von Eisenoxyd, Sand und Aluminiumpulver, welche durch eine zementartige Masse zusammengekittet werden. Man zündet diese an, wobei ein Erhitzen der Eisenteile bis zur Weißglut erfolgt.

Aluminiumpulver ist bei organisch-chemischen Prozessen als Reduktionsmittel von hervorragender Bedeutung. Um das Aluminium aktiv zu machen, wird es oberflächlich amalgamiert, indem man nach Anätzen mit Natronlauge eine verdünnte Quecksilberchloridlösung kurze Zeit darauf einwirken läßt.

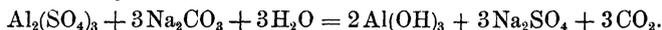
Oxyd und Hydroxyd des Aluminiums.

Aluminiumoxyd, Tonerde, Al_2O_3 . Die in der Natur vorkommenden kristallisierten Aluminiumoxyde sind rot, gelb oder blau gefärbt und führen als Edelsteine die Namen Rubin, Korund, Saphir. Der Smirgel (Lapis Smiridis), ein besonders durch Kieselsäure und Eisenoxyd verunreinigtes Aluminiumoxyd wird als Putzmittel benutzt. Künstlich erhält man Aluminiumoxyd als ein weißes, in Wasser unlösliches Pulver durch Erhitzen von Aluminiumhydroxyd:



Heftig geglühtes Aluminiumoxyd wird auch von Säuren nicht gelöst. Durch Schmelzen von amorphem Aluminiumoxyd im elektrischen Ofen oder bei dem Goldschmidtschen Thermit-Verfahren (s. oben) erhält man Aluminiumoxyd kristallisiert. Fügt man der Schmelze etwas Kaliumdichromat oder etwas Kobaltoxyd hinzu, so gewinnt man rot- bzw. blau gefärbte Aluminiumoxyde von der Beschaffenheit der Rubine bzw. Sapphire.

Aluminiumhydroxyd, Tonerdehydrat, Alumina hydrata, Aluminium hydroxydatum, $\text{Al}(\text{OH})_3$. Die in der Natur vorkommenden Hydroxyde sind auf S. 207 verzeichnet. Auf künstlichem Wege erhält man ein Aluminiumhydroxyd durch Fällen einer Aluminiumsalzlösung mit Ammoniak oder Natriumkarbonat:

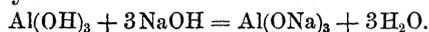


Das frisch gefällte Aluminiumhydroxyd löst sich sowohl in verdünnten Säuren, als auch in Alkalien und zeigt daher sowohl den Charakter einer Base wie einer Säure.

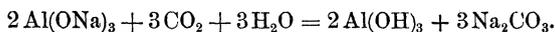
Man nennt solche Stoffe amphotere Elektrolyte (abgeleitet von *ἀμφότερος*, amphótheros, beide, beiderseitig).

Die Lösungen des Aluminiums in Säuren enthalten das dreiwertige Kation Al^{+++} , in Alkalien das dreiwertige Anion AlO_3^{---} .

Die durch Lösen in Ätzalkalien entstehenden Verbindungen des Aluminiumhydroxyds heißen Aluminate:



Schon durch Kohlensäure werden die Aluminate wieder zerlegt, indem sich Aluminiumhydroxyd abscheidet und Natriumkarbonat entsteht:



Aluminiumhydroxyd wird unter dem Namen Alumina hydrata, Argilla pura, Tonerdehydrat als Zusatz zu Pillenmassen (z. B. zu solchen, die Silbernitrat enthalten) benutzt und findet besonders in der Technik Anwendung, da es z. B. die Fähigkeit besitzt, organische Farbstoffe aus Lösungen niederzuschlagen und damit wasserunlösliche Verbindungen zu bilden. Es diente daher, früher mehr als jetzt, als Beizmittel in der Färberei, um Farbstoffe auf der Gewebsfaser haftend zu machen.

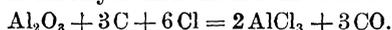
Schon bei schwachem Erhitzen verliert 1 Molekel Aluminiumhydroxyd 1 Molekel Wasser:



und geht in das Monohydroxyd über. Von diesem leiten sich mehrere natürlich vorkommende Aluminate ab, von denen die Spinelle (Magnesiumaluminate) vor allem wichtig sind. Bei stärkerem Erhitzen wird Aluminiumhydroxyd vollständig in Aluminiumoxyd verwandelt.

Salze des Aluminiums.

Aluminiumchlorid, AlCl_3 , bildet sich bei der Einwirkung von Chlor auf erhitztes Aluminium oder auch beim Erhitzen eines Gemisches von Aluminiumoxyd und Kohle in einem Chlorstrom:



Aluminiumchlorid läßt sich durch Sublimation reinigen. Es zieht an der Luft schnell Feuchtigkeit an und zerfließt. Es wird als wasserbindendes Mittel, bzw. als Kondensationsmittel bei vielen organisch-chemischen Prozessen angewandt.

Aluminiumsulfat, Schwefelsaures Aluminium, Aluminiumsulfuricum, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$, wird in reiner Form erhalten durch Lösen von Aluminiumhydroxyd in verdünnter Schwefelsäure und Abdampfen zur Kristallisation.

Es bildet kleine, weiße, atlasglänzende, schuppige Kristalle oder weiße, durchscheinende, kristallinische Massen.

Das rohe Aluminiumsulfat gewinnt man durch Behandeln von Ton (Aluminiumsilikat) mit Schwefelsäure, wobei Kieselsäure abgeschieden wird. Aus der Lösung wird mit Kaliumferrocyanid das Eisen gefällt, und die so vom Eisen befreite Flüssigkeit zur Trockne verdampft, von neuem mit Wasser aufgenommen, filtriert, abermals verdampft, und dieses Verfahren so oft wiederholt, bis eine weiße, kristallinische Masse zurückbleibt.

Eigenschaften und Prüfung. Aluminiumsulfat, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$, Mol.-Gew. 666,7, bildet weiße, kristallinische Stücke, die sich in 1,2 Wasser lösen und in Weingeist fast unlöslich sind. Die wässrige Lösung schmeckt sauer und zusammenziehend. Fügt man zur wässrigen Lösung Natronlauge, so entsteht ein gallertiger, im Überschuß

des Fällungsmittels löslicher Niederschlag, der sich auf genügenden Zusatz von Ammoniumchloridlösung wieder ausscheidet. Man prüft das Präparat auf Schwermetallsalze, freie Schwefelsäure, Eisensalze und Arsenverbindungen (s. Arzneibuch).

Das Aluminiumsulfat bildet mit den Sulfaten der Alkalimetalle sehr schön kristallisierende Doppelsalze, die sog. Alaune, von welchen das Aluminium-Kaliumsulfat besonders wichtig ist.

Aluminium-Kaliumsulfat, Kaliumalaun, Alaun, Alumen, $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$. Alaun findet sich in vulkanischen Gegenden und ist aller Wahrscheinlichkeit nach hier durch Einwirkung von Schwefeldioxyd, beziehentlich daraus gebildeter Schwefelsäure auf Aluminium- und Kaliumverbindungen haltende Gesteine entstanden. Solcher natürlich vorkommende Alaun ist der Aluminiumhydroxyd enthaltende Alaunstein oder Alunit, welcher bei Neapel und auf Sizilien vorkommt und, in kubische Stücke von rötlicher Farbe geformt, früher unter dem Namen römischer Alaun in den Offizinen bekannt war.

Gegenwärtig gewinnt man Alaun aus dem Alaunschiefer (auch Alaunerde genannt). Dieser ist eine erdige, tonhaltige Braunkohle, welche mit Schwefelkies durchsetzt ist. Alaunschiefer wird geröstet, d. h. an der Luft erhitzt und hierauf, mit Wasser befeuchtet, noch längere Zeit der oxydierenden Einwirkung der Luft ausgesetzt. Das aus dem Schwefelkies gebildete Schwefeldioxyd wird durch weitere Oxydation in Schwefelsäure übergeführt und wirkt zerlegend auf das Aluminiumsilikat des Alaunschiefers ein, während das gleichzeitig entstandene schwefelsaure Eisenoxydul durch Übergang in basisches Salz noch weitere Mengen Schwefelsäure bzw. schwefelsaures Aluminium liefert. Man laugt mit Wasser aus, versetzt, nachdem man das mit in Lösung gegangene Eisensalz durch Eindampfen und Auskristallisieren möglichst abgeschieden hat, mit der entsprechenden Menge Kaliumsulfat und dampft zur Kristallisation ein.

Das zur Alaunbildung nötige Aluminiumsulfat kann auch aus dem Ton (s. Aluminiumsulfat) unmittelbar gewonnen werden.

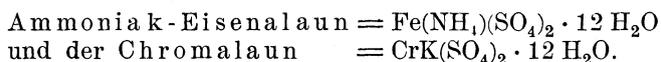
Eigenschaften und Prüfung. Kaliumalaun $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, Mol.-Gew. 474,5, kristallisiert in farblosen, durchscheinenden, harten Oktaedern oder bildet kristallinische Bruchstücke, welche häufig oberflächlich bestäubt sind. Er löst sich in 11 Teilen Wasser und ist in Weingeist unlöslich. Die wässrige Lösung besitzt saure Reaktion und stark zusammenziehenden Geschmack. Beim Erhitzen auf gegen 90° schmilzt der Alaun, gibt bei gegen 112° unter Aufwallen Wasser ab, wird sodann dickflüssig und verliert gegen 300° die letzten Anteile Kristallwasser. Es bleibt eine schwammigporöse Masse zurück, welche den Namen gebrannter Alaun (Alumen ustum) führt und gleich dem kristallwasserhaltigen Alaun als Ätz- und Blutstillungsmittel, sowie zum Gurgeln bei Katarrhen des Kehlkopfs angewendet wird.

Erhitzt man Alaun nach vollständiger Entfernung des Kristallwassers auf 350° und darüber hinaus, so entweicht Schwefelsäure.

und es bleibt ein basischer gebrannter Alaun zurück, der sich nur teilweise in Wasser löst.

Man prüft Alaun auf fremde Metalle und Ammoniumverbindungen (s. Arzneibuch).

Entsprechend dem Kaliumalaun ist auch ein Natriumalaun (dieser kristallisiert nur schwierig) und ein Ammoniumalaun darstellbar. Letzterer hat die Zusammensetzung $\text{Al}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ und findet besonders in der Färberei und Gerberei Anwendung. Das Aluminium in den Alaunen kann durch andere dreiwertige Metalle ersetzt werden, und man erhält Stoffe, die große Übereinstimmung mit dem Kaliumalaun zeigen, u. a. auch wie dieser mit 12 Mol. Wasser kristallisieren. Solche Alaune sind der



Aluminiumsilikat, Kieselsaures Aluminium. Wasserfreie Aluminiumsilikate sind die Mineralien Cyanit, Andalusit, Kolyrit. Die böhmischen Granaten bestehen aus einem Magnesium-Aluminiumsilikat. Als Aluminiumdoppelsilikate sind auch die in großen Mengen natürlich vorkommenden Mineralien Feldspat (Aluminium-Kaliumsilikat) und Glimmer zu nennen. In Vereinigung mit Quarz bilden diese Doppelsilikate den Granit und Gneis. Durch Verwitterung, der zufolge das Kaliumsilikat mit Hilfe von Kohlensäure und Wasser in den löslichen Zustand übergeht und von den Pflanzen aus der Ackererde aufgenommen wird, hinterbleibt Aluminiumsilikat. Dieses bezeichnet man als Ton. Ein noch am Orte seiner Entstehung lagernder, sehr reiner Ton ist der Kaolin oder die Porzellanerde, welche fein verteilt und geschlämmt das Hauptmaterial zur Herstellung des Porzellans liefert.

Zwecks Herstellung des Porzellans wird Kaolin fein geschlämmt, und die knetbare Masse sodann in die verschiedenen Formen gebracht; die bei schwacher Wärme zunächst getrockneten Stücke werden gebrannt, dann in das flüssige Glasurgemisch getaucht und bis zum Schmelzen der Glasur gebrannt. Zur Herstellung der Glasur benutzt man Feldspat als Flussmittel, dem auch wohl Quarz und Gips zugesetzt werden. Zum Bemalen des Porzellans bzw. zum Färben verwendet man

- für Grün: Chromoxyd,
- „ Blau: ein Gemisch aus Kobaltoxyd, Zinkoxyd und Tonerde,
- „ Braun: ein Gemisch aus Eisen-, Mangan-, Chrom- und Nickeloxyd,
- „ Rot: ein Gemisch aus Zinnoxid und Chromoxyd,
- „ Schwarz: ein Gemisch aus Kobalt-, Chrom-, Mangan- und Kupferoxyd.

Der Ton ist durch Verunreinigungen mannigfacher Art meist bläulich, graugrün, auch gelb gefärbt und bildet einen fettig sich anführenden Stoff, der mit Wasser eine plastische Masse gibt. Der Ton dient zur Herstellung von Tonwaren, feinerem Steinzeug, Fayence u. s. w. Ein durch Calciumkarbonat, Magnesiumkarbonat, Sand und andere Stoffe verunreinigter Ton heißt Mergel; unter Lehm oder Ziegelton wird ein gelbgefärbter, sand- und eisenhaltiger Ton verstanden.

Ein nur wenig Sand und nur wenig Calciumkarbonat enthaltender, ziemlich weißer Ton ist der arzneilich verwendete weiße Bolus

(Bolus alba). Roter Bolus (Bolus rubra) und armenischer Bolus (Bolus armena) sind durch Eisenoxyd rot gefärbt.

Das unter dem Namen Lasurstein (Lapis lazuli) bekannte, schön blau gefärbte Mineral wurde früher unter der Bezeichnung Ultramarin als Malerfarbe benutzt. Auf künstlichem Wege wird Ultramarin von prächtig blauer Farbe durch Erhitzen eines Gemenges von reinem Ton, Natriumsulfat und Kohle oder von Ton, Natriumkarbonat, Schwefel und Kohle dargestellt. Zunächst entsteht hierbei ein grüingefärbter Stoff, das Ultramarin grün, welches bei schwachem Glühen mit Schwefel unter Zutritt von Luft eine blaue Farbe annimmt.

Nachweis der Aluminiumverbindungen.

Glüht man Aluminiumsalze vor dem Lötrohre, befeuchtet die weiße, unschmelzbare Masse sodann mit etwas Kobaltnitratlösung und glüht von neuem, so nimmt der Rückstand eine schön blaue Färbung an (Thénards Blau).

Kalium oder Natriumhydroxyd scheiden aus den Lösungen der Aluminiumsalze weißes, gallertiges Aluminiumhydroxyd ab, welches sich im Überschuß des Fällungsmittels wieder löst.

Ammoniak oder Natriumkarbonat rufen in Aluminiumsalzlösungen weiße Niederschläge von Aluminiumhydroxyd hervor, die von einem Überschuß des Fällungsmittels nicht gelöst werden.

7. Gruppe der sog. seltenen Erden und das Thorium.

Zu den „seltenen Erden“ pflegt man eine Reihe verschiedener Elemente, wie das Scandium, Yttrium, Lanthan, Ytterbium, Cerium, Erbium, Praseodym, Neodym, Samarium, Terbium, Thulium, Holmium, zu rechnen. Es besteht noch keineswegs volle Sicherheit darüber, ob sie sämtlich Elemente sind, oder ob Gemenge vorliegen.

An dieser Stelle sei nur des Ceriums gedacht und im Anschluß daran des Thoriums. Ein Gemisch beider Oxyde findet in der Beleuchtungstechnik für das Auer'sche Gasglühlicht Verwendung.

Die genannten Erden lassen sich aus einigen hauptsächlich in Schweden und auf Grönland vorkommenden Mineralien, wie Cerit, Gadolinit, Orthit, Euxenit gewinnen. Der Cerit enthält gegen 60% Cer.

Zur Gewinnung des Thoriums verwendet man den in den Vereinigten Staaten, in Kanada, Brasilien in großen Mengen sich findenden Monazitsand, welcher vorwiegend aus den Phosphaten von Calcium, Lanthan, Didym mit wechselnden Mengen von Thoriumsilikat und Thoriumphosphat besteht.

Man schließt den Monazitsand durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf, löst in Eiswasser, beseitigt die abgeschiedene Kieselsäure durch Filtration und fällt die Metalle mit Oxalsäure. Die Oxalate sind selbst in verdünnten Säuren schwer löslich. Beim Erhitzen werden die Oxalate in Oxyde übergeführt. Die weitere Trennung der Oxyde ist mit großen Schwierigkeiten verknüpft. Ihre Lösung wird entweder fraktioniert gefällt, oder man erhitzt die Nitrate bei verschiedenen Temperaturen; die Nitrate sind dabei verschieden beständig.

Cer und Thoriumoxyd haben die Eigenschaft, schon durch die Temperaturgrade einer Bunsenflamme weißglühend zu werden und damit ein sehr helles Licht auszusenden.

Nach Auer von Welsbach tränkt man ein feinmaschiges Baumwollenspinnt („Strumpfw“) mit einer Lösung von Thorium- und Ceriumnitrat, und zwar in einem solchen Verhältnis, daß nach dem Glühen 98% Thoriumoxyd und 2% Ceriumoxyd hinterbleiben. Die Asche behält die Form des ursprünglichen Strumpfes bei. Das Thorium-Cer-Gerüst wird nun durch eine Bunsenflamme erhitzt. Thoriumoxyd allein oder Ceriumoxyd für sich senden nur wenig leuchtende Lichtstrahlen aus. Daß ein Gemisch beider in dem erwähnten Verhältnis eine starke Lichtemission gibt, wird durch katalytische Wirkung erklärt.

Über das Mesothorium vgl. Radium S. 171.

8. Gruppe des Chroms und Eisens.

Chrom. Molybdän. Wolfram. Uran. Eisen. Mangan. Nickel. Kobalt.

Chrom.

Chromium. Cr = 52,0. Zwei-, drei- und sechswertig. Das Chrom wurde von Vauquelin im Jahre 1797 aus dem Rotbleierz als eigentümliches Metall abgeschieden.

Vorkommen. Chrom findet sich gediegen nicht in der Natur. Das wichtigste Chrommineral ist der Chromeisenstein, $\text{FeCr}_2\text{O}_4 = (\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3)$, welcher besonders im Ural, aber auch in Norwegen, Pennsylvanien und Neu-Kaledonien vorkommt. Seltener Chromerze sind das Rotbleierz, PbCrO_4 und der Chromocker, Cr_2O_3 .

Gewinnung. Die Reduktion von Chromoxyd mittelst Kohle läßt sich nur bei stärkster Weißglut bewirken. Leichter gelingt die Reduktion mit Aluminiumpulver (s. S. 207).

Eigenschaften. Graues, kristallinisches, sehr schwer schmelzbares Metall. Spez. Gew. 6,8. Schmelzp. 1700° . Von Salzsäure wird es unter Wasserstoffentwicklung gelöst, desgleichen von verdünnter Schwefelsäure beim Erwärmen. Salpetersäure wirkt selbst in heißem konzentrierten Zustande nicht auf das Chrom ein. Sie führt Chrom in den „passiven Zustand“ über.

Das Chrom, welches mit Aluminiumpulver aus Chromoxyd abgeschieden ist, dient zur Herstellung des Chromstahls.

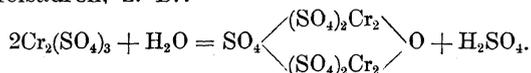
Im sechswertigen Zustand bildet Chrom mit Sauerstoff eine Verbindung, die mit Basen Salzen bildet. Letztere entsprechen in ihrer Zusammensetzung den Sulfaten.

Das Chrom tritt demnach in verschiedener Ionenform auf. In den Chromverbindungen bildet es die Kationen Cr^{2+} , in den Chromverbindungen die Kationen Cr^{3+} , in den chromsauren Salzen, den Chromaten, das Anion CrO_4^{2-} und das komplexe Dichromatanion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

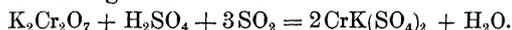
Salze des Chroms mit Sauerstoffsäuren.

Chromisulfat, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, entsteht beim Eindunsten einer Lösung von Chromhydroxyd in verdünnter Schwefelsäure bei

niedriger Temperatur. Violette Kristalle, die sich in Wasser mit violetter Farbe lösen. Erwärmt man die Lösung, so nimmt diese eine grüne Farbe an, und aus dieser Lösung lassen sich dann Kristalle von Chromisulfat nicht mehr erhalten. Es bilden sich komplexe Chromschwefelsäuren, z. B.:

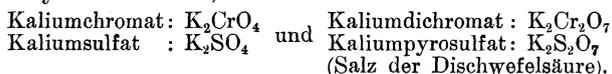


Kaliumchromisulfat, Chromalaun $\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, wird gewonnen durch Einleiten von Schwefeldioxyd in eine mit Schwefelsäure versetzte Lösung von Kaliumdichromat:



Chromate und Chromtrioxyd.

Zur Darstellung von Chromtrioxyd geht man von den Chromaten (den chromsauren Salzen) aus. Die Chromate entsprechen in ihrer Zusammensetzung den schwefelsauren Salzen, die Dichromate den Pyrosulfaten, z. B.:

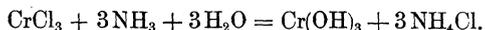


Die Dichromate entstehen durch Abspaltung von Alkali auf Zusatz von Mineralsäure zu den Chromaten.

Kaliumdichromat, Doppeltchromsaures Kalium, Saures chromsaures Kalium, Kalium dichromicum, Kalium chromicum rubrum, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, wird aus dem Chromeisenstein durch Glühen mit Kaliumkarbonat und -nitrat gewonnen.

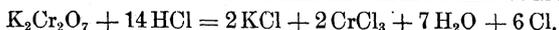
Es bildet große, dunkelorange-rote, wasserfreie, luftbeständige Tafeln oder Säulen, welche erhitzt zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit schmelzen. Löslich in 10 T. Wasser von 15°, bei 100° in 1 $\frac{1}{4}$ T. Wasser.

Durch Reduktionsmittel (Schwefelwasserstoff, organische Stoffe, wie Alkohol u. s. w.) wird es in Chromoxyd, bzw. Chromisalz übergeführt. Säuert man eine verdünnte wässrige Lösung von Kaliumdichromat mit einigen Tropfen Salzsäure an, fügt einige Tropfen Alkohol hinzu und erwärmt, so geht die gelbrote Farbe der Lösung nach und nach in ein schönes Grün über, während sich ein erfrischender Geruch nach Acetaldehyd, dem Oxydationsprodukt des Alkohols, bemerkbar macht. Die grüne Lösung enthält Chromichlorid, aus welcher durch Zusatz von Ammoniak bläulich-grünes Chromihydroxyd gefällt wird:



Man benutzt Kaliumdichromat bei Gegenwart von Schwefelsäure oder Essigsäure als wichtiges Oxydationsmittel, in der organischen Chemie.

Kaliumdichromat entwickelt beim Erwärmen mit Salzsäure Chlor:

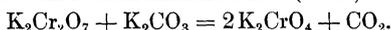


Anwendung. Löst man in einer Gelatine Kaliumdichromat, so wird bei der Einwirkung des Lichtes an den belichteten Stellen die

Gelatine in Wasser unlöslich; an den belichteten Stellen wird Chromsäure zu Chromoxyd reduziert, das mit Gelatine eine unlösliche Verbindung eingeht. Man macht von dieser Eigenschaft der Kaliumchromat-Gelatine Gebrauch zum Lichtdruck. Man belichtet mit „Chromgelatine“ überzogene Platten unter einem Negativ und wäscht mit Wasser aus. An den belichteten Stellen finden sich dann erhabene Stellen, die Druckerschwärze annehmen und beim Abdruck ein positives Bild liefern.

In der Medizin wird Kaliumdichromat äußerlich als Ätzmittel in Substanz oder in 10–20proz. Lösung benutzt; mit Stärkemehl und Talkum vermischt als Streupulver gegen Fußschweiß. Vorsichtig aufzubewahren.

Kaliumchromat, Chromsaures Kalium, Kalium chromicum flavum, K_2CrO_4 , dargestellt durch Auflösen von 2 T. Kaliumdichromat in 4 T. heißem Wasser und Versetzen bis zur schwach alkalischen Reaktion mit Kaliumkarbonat (1 T.):



Die Lösung wird heiß filtriert und zur Kristallisation beiseite gestellt. Das Kaliumchromat kristallisiert in gelben, rhombischen Kristallen, welche sich in 2 T. Wasser zu einer gelb gefärbten Flüssigkeit lösen. Ein Zusatz von Säuren bewirkt Rotfärbung, die Folge der Bildung von Kaliumdichromat.

Fügt man zu der Lösung des Kaliumchromats Baryumsalzlösung, so wird gelbes, in Wasser und Essigsäure unlösliches, in Salz- und Salpetersäure lösliches Baryumchromat, $BaCrO_4$, erhalten, welches unter der Bezeichnung gelbes Ultramarin als Malerfarbe Verwendung findet.

Bleisalze rufen sowohl in den Lösungen des Kaliumchromats wie des Kaliumdichromats einen gelben Niederschlag von Bleichromat, $PbCrO_4$, hervor, welches den Namen Chromgelb führt und gleichfalls als Malerfarbe benutzt wird. Vorsichtig aufzubewahren.

Chromtrioxyd, Chromsäure, Chromsäureanhydrid, Acidum chromicum, CrO_3 .

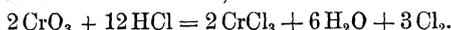
Zur Darstellung des Chromtrioxyds löst man 60 g Kaliumdichromat in 100 ccm Wasser und 85 ccm konz. Schwefelsäure durch Erwärmen und läßt erkalten. Nach 12 Stunden haben sich Kristalle von Kaliumbisulfat abgeschieden:



Man gießt die Flüssigkeit ab, erwärmt auf gegen 80° , versetzt noch mit 30 ccm konz. Schwefelsäure und allmählich mit so viel Wasser, daß etwa sich ausscheidende Chromsäure wieder gelöst wird, und dampft zur Kristallisation ab.

Die Kristalle werden auf fein durchlöchernten Ton- oder Porzellanplatten abgesaugt, mit starker Salpetersäure abgewaschen, nochmals abgesaugt und die letzten Anteile anhängender Salpetersäure durch Erwärmen auf 80° und durch gleichzeitige Einwirkung eines trockenen warmen Luftstroms beseitigt.

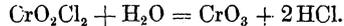
Eigenschaften und Prüfung. Chromsäure bildet braunrote, stahlglänzende Kristalle, welche in Wasser leicht löslich sind, beim Erhitzen schmelzen und bei etwa 300° in Chromoxyd und Sauerstoff zerfallen. Mit Salzsäure erwärmt, entwickelt Chromsäure Chlor:



Wird die wässrige Chromsäurelösung mit Wasserstoffsperoxyd geschüttelt, so entsteht eine tiefblaue Färbung, welche beim Schütteln mit Äther in diesen übergeht.

Wird ein Salz der Mono- oder Dichromsäure mit Natriumchlorid und konz. Schwefelsäure erwärmt, so destilliert eine Flüssigkeit, welche das Chlorid der Chromsäure, Chromylchlorid, CrO_2Cl_2 , ist.

Chromylchlorid bildet eine an der Luft rauchende Flüssigkeit von blutroter Farbe, die von Wasser unter Bildung von Chromsäure und Salzsäure zersetzt wird:



Man prüft Chromsäure, ob sie frei von Schwefelsäure und Kalium- bzw. Natriumsalz ist (s. Arzneibuch).

Anwendung der Chromsäure in der Medizin: Als Ätzmittel. In 3–5%iger Lösung zum Einpinseln bei Diphtherie und gegen Fußschweiß. Vorsichtig aufzubewahren!

Nachweis der Chromverbindungen.

Alle Chromverbindungen sind gefärbt. Sie färben die Phosphorsalz- oder Boraxperle grün und geben beim Schmelzen mit Soda und Salpeter auf dem Platinblech eine gelbe Schmelze (Kaliumchromat), welche sich in Wasser mit gelber Farbe löst. Fügt man zu dieser mit Essigsäure neutralisierten Lösung Bleinitratlösung, so wird gelbes Bleichromat gefällt.

Mit Silbernitratlösung geben die Lösungen der chromsauren Salze einen braunroten Niederschlag von chromsaurem Silber, Ag_2CrO_4 , der von Ammoniak und Salpetersäure leicht gelöst wird.

Molybdän. Mo = 96,0.

Molybdän kommt in der Natur vor als Molybdänglanz, MoS_2 , und als Gelbbleierz, PbMoO_4 . Scheele gewann im Jahre 1778 aus dem mit Graphit bis dahin verwechselten Molybdänglanz durch Oxydation Molybdänsäureanhydrid, MoO_3 . Beim Schmelzen des Anhydrides mit den Hydroxyden oder Karbonaten der Alkalimetalle erhält man Salze von der Formel K_2MoO_4 oder Na_2MoO_4 , teils aber auch Salze, die sich von einer Polysäure ableiten.

Das Ammoniumsalz der Molybdänsäure stellt man dar durch Auflösen von Molybdänsäureanhydrid in konz. Ammoniaklösung. Man benutzt es zur Bereitung der Ammoniummolybdatlösung, welche als Reagens auf Phosphorsäure und Arsensäure Verwendung findet.

Die Ammoniummolybdatlösung bereitet man durch Lösen von 150 g molybdänsaurem Ammonium in wenig Ammoniak, Verdünnen mit Wasser auf 1 Liter und Eingießen unter Umrühren in 1 Liter 25% iger Salpetersäure.

Erwärmt man in salpetersaurer Lösung ein phosphorsaures Salz mit Ammoniummolybdatlösung, so scheidet sich ein kanariengelber Niederschlag ab von der Zusammensetzung $(\text{MoO}_3)_{12}(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Die Verbindung wird von Ammoniak farblos gelöst.

Wolfram. W = 184.

Wolfram kommt vor als Scheelit oder Tungstein (Calciumwolframat CaWO_4), als Wolframit (Ferrowolframat FeWO_4), und als Scheelbleierz (wolframsaures Blei PbWO_4).

Wolfram wird zur Bereitung von Wolframstahl benutzt, der sich durch große Härte auszeichnet.

Uran. U = 238,2.

Uran findet sich hauptsächlich als Uranpfecherz, welches im wesentlichen eine Verbindung von Uranoxyd und Uranoxydul, U_2O_3 , bildet.

In den Uransalzen spielt die Gruppe UO_3 die Rolle eines zweiwertigen Radikals; sie führt den Namen *Uranyl*, z. B. $UO_2(NO_3)_2$ *Uranylnitrat*.

Uranylnitrat stellt man dar durch Auflösen von Pechblende in Salpetersäure. Es kristallisiert mit 6 Mol. H_2O und bildet grünlichgelbe, fluoreszierende Kristalle.

Aus dem Uranpecherz wurden von Becquerel (1896) Präparate dargestellt, die sich durch Radioaktivität auszeichnen. Man bezeichnete die Strahlen, welche den Präparaten eigen sind und die photographische Platte beeinflussen, als Becquerelstrahlen (s. Radium S. 169).

Uransalze sind giftig.

Eisen.

Ferrum. Fe = 55,84. Zwei-, drei- und sechswertig. Das Eisen ist seit den ältesten Zeiten bekannt.

Vorkommen. Gediegen selten in Form kleiner Körnchen oder Blättchen in der Lava, im Basalt von Grönland, in größerer Menge in den Meteorsteinen neben Kobalt, Nickel, Kupfer, Mangan usw. Von den Verbindungen des Eisens sind diejenigen mit Sauerstoff die wichtigsten, weil sie zur Gewinnung des Eisens am besten sich eignen. Eisensauerstoffverbindungen sind die Mineralien Roteisenstein, Fe_2O_3 (im kristallisierten Zustand Eisenglanz genannt), Brauneisenstein, $Fe_2O_3 \cdot 2Fe(OH)_3$, Magnet Eisenstein, Fe_3O_4 . Spateisenstein ist im wesentlichen Ferrokarbonat, Rasen- oder Wiesen Eisenstein enthält Hydroxyd neben Phosphat und Silikat, Schwefelverbindungen sind der Eisen- oder Schwefelkies, FeS_2 , und der Magnetkies, Fe_7S_8 . Andere seltenere Eisenminerale sind Arsenikalkies, $FeAs_2$, Arsenkies, $FeAsS$, Kupferkies, $Cu_2S \cdot Fe_2S_3$, Buntkupfererz, $3Cu_2S \cdot Fe_2S_3$, u. s. w.

Gewinnung. Die Eisengewinnung ist eine hüttenmännische und wird in den sog. Hochofen (Abb. 42) vorgenommen, worin die Eisenoxyde durch Kohle bei hoher Temperatur reduziert werden.

Die Beschickung der Ofen geschieht, indem man Schichten von Kohle (Holz- oder Steinkohle oder Koks), Eisenerz und Zuschlag einschüttet. Der Zuschlag besteht aus einem Gemenge von Kalk, Flußspat, Sand u. s. w. Die Gangart der Eisenerze bildet mit dem Zuschlag eine leicht schmelzbare Masse, in welche die fremden Stoffe übergehen. Sie schützt auch das geschmolzene Eisen vor der Wiederoxydation.

Der aus feuerfesten Steinen aufgeführte hohe Ofen birgt den Hohlraum *edo* (Abb. 42), den sog. Kernschacht, welcher mit der Gicht *roor* ausläuft. Unter dieser erweitert sich der Schacht bis zum Kohlensack, der Stelle, welche den größten Durchmesser hat, und verengt sich sodann zu der Rast. Der unterste Teil *e*, das Gestell, läuft mit dem Herde *n* aus, wo das geschmolzene Eisen sich ansammelt und von den Schlacken bedeckt wird. Der Herd ist auf der einen Seite, der offenen Brust, mit dem Tümpelstein *s* und dem Wallstein *u* versehen. Auf der entgegengesetzten Seite münden in den Herd eine oder zwei Düsen *v*, durch welche vorgewärmte Gebläseluft eingedrückt wird. Hat sich eine hinreichende Menge flüssigen Eisens auf dem Herde angesammelt, so nimmt man den Lehmstein (eine aus Lehm und Kohle bestehende Masse, womit eine Öffnung (Stichöffnung) in dem Herde zwischen Wallstein und den Herdbacken verstopft ist) heraus, und das geschmolzene Eisen fließt in Formen und Rinnen ab. Soll der Ofen in Betrieb gesetzt („angeblasen“) werden, so zündet man an seinem Boden zunächst ein mäßiges Holzfeuer an, schüttet darauf andere Brennstoffe, wie Steinkohlen, Koks usw., und setzt, wenn die Erwärmung weit genug vorgeschritten ist, das Gebläse in Tätigkeit. Durch die Gicht füllt man

noch eine genügende Menge Feuerungsmaterial nach und schichtet abwechselnd Erz und Koks mit Hilfe kleiner Handwagen (Hunde) im Schacht auf. Man hält letzteren in dieser Weise auch gefüllt, während das geschmolzene Eisen mit den Schlacken auf die Sohle des Herdes herabfließt.

Die Reduktion der Eisenoxyde erfolgt im mittleren Teile des Ofens, besonders durch das Verbrennungsprodukt der Kohle, das Kohlenoxyd.

Aus den Hochöfen gewinnt man zunächst das Roh- oder Gußeisen, ein bis gegen 6% Kohlenstoff und wechselnde Mengen

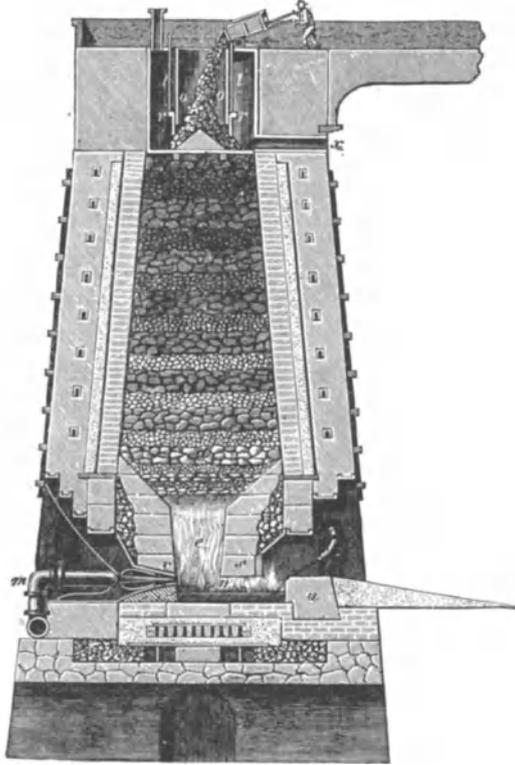


Abb. 42. Hochofen.

Phosphor (bis 3%), Arsen, Schwefel, Silicium (0,1—5%) und Mangan haltendes Eisen. Der Kohlenstoffgehalt des Eisens kann ihm durch den Frischprozeß oder den Puddlingsprozeß, welche beide eine Oxydation des Kohlenstoffs bezwecken, bis auf einen kleinen Prozentsatz entzogen werden. Der Frischprozeß besteht in einem längeren Schmelzen vor dem Gebläse auf offenen vertieften Herden, der Puddlingsprozeß in einem Erhitzen des Roheisens in Flammöfen unter Zusatz von Hochofenschlacke bei stetem Umrühren (Puddeln). Die anfangs dünnflüssige Masse wird nach und nach zähe und teigartig (die Luppe) und läßt sich sodann durch Walzen oder Hämmern zu Stäben ausstrecken (Stabeisen). Das

Stab- oder Schmiedeeisen enthält noch 0,2 bis 0,5 % Kohlenstoff. Es läßt sich bei Rotglühhitze erweichen und durch Hämmern mit einem anderen, gleichfalls durch Rotglühhitze erweichten Stück vereinigen, „schweißen“. Enthält das Stabeisen noch kleine Mengen Phosphor, Schwefel oder Silicium, so ist es bei Phosphorgehalt in der Kälte leicht brüchig (kaltbrüchig), ein Schwefelgehalt bewirkt ein leichtes Zerbröckeln, wenn es rotglühend gehämmert wird (rotbrüchig). Durch einen Siliciumgehalt wird das Eisen schwer schmelzbar und weniger schweißbar, auch Calcium macht es nicht schweißbar.

Hinsichtlich des Kohlenstoffgehaltes steht in der Mitte zwischen Guß- und Stabeisen der **Stahl** mit einem Gehalt von 0,6 bis 1,5 % Kohlenstoff. Mit dem Gußeisen teilt der Stahl die Schmelzbarkeit, mit dem Stabeisen die Schweißbarkeit, von beiden unterscheidet er sich aber durch seine Härte. Die Härte des Stahls wächst mit dem Kohlenstoffgehalt. Zu den weichsten Stahlsorten gehören der Bessemer- und Puddelstahl, zu den kohlenstoffreicheren namentlich der Herdstahl und aus solchem, sowie aus Zementstahl hergestellter Gußstahl. In der Praxis erkennt man die Temperatur, bis zu welcher Stahl erhitzt werden muß, um die für bestimmte Zwecke notwendige Härte oder Elastizität zu erreichen, durch die beim Erwärmen auf der Oberfläche erzeugten Anlauf-farben, die vom blassen Gelb bis in das dunkelste Blau auftreten. Gegenstände, bei welchen nur die Erzielung großer Härte beabsichtigt ist, läßt man gelb anlaufen, blau diejenigen, welche eine größere Zähigkeit und Elastizität als Härte besitzen sollen. Das Härten weicher Stahlsorten geschieht durch plötzliches Abkühlen (Eintauchen in kaltes Wasser) des mehr oder weniger stark erhitzten Stahls.

Früher bereitete man den Stahl vorwiegend aus Stabeisen, welches man in ein pulveriges Gemenge von Kohle, Asche und Kochsalz einbettete und in geschlossenen Kästen mehrere Tage lang zum Rotglühen erhitzte. Der solcherart gewonnene Stahl führt den Namen Zementstahl.

Den **Frischstahl** (oder Puddelstahl) bereitet man aus reinem kohlenstoffreichen Roheisen auf Frischherden oder in Puddelöfen, indem man dem Roheisen durch Oxydation nur so viel Kohlenstoff entzieht, als zur Stahlbildung erforderlich ist. Das Einschmelzen und Rühren wird bei sehr hoher Temperatur vollzogen, weil der hierbei eintretende dünnflüssige Zustand die Entkohlung verzögert.

Auch die **Bereitung des Bessemerstahls**, welcher zur Zeit der geschätzteste ist, beruht auf einer Entkohlung des Roheisens. Nach diesem Verfahren bläst man in geschmolzenes Roheisen unter starkem Druck Luft ein. Die Oxydation der fremden Stoffe und des Kohlenstoffs findet hauptsächlich durch oxydiertes Eisen statt. Zur Ausführung des Bessemerverfahrens schmilzt man Roheisen zunächst in einem Flammofen, läßt das flüssige Roheisen in ein bewegliches birnenförmiges Frischgefäß (Bessemerbirne, Konvertor), s. Abb. 43, ab, setzt den Frischprozeß durch von unten in das Eisen eintretende Gebläseluft bis zur Entstehung von kohlenstoffarmem Eisen fort und fügt hierauf soviel flüssiges Spiegeleisen hinzu, als zur Erzeugung von Stahl erforderlich ist. Unter Spiegeleisen versteht man ein sehr kohlenstoffreiches Gußeisen, das fast silberweiß und von strahlig-kristallinischem Bruch ist.

Nach dem Verfahren von Gilchrist und Thomas kann man aus phosphorhaltigem Roheisen sogleich einen fast phosphorfreen Stahl herstellen, indem man

die Bessemerbirne innen mit „basischem Futter“ (Kalkstein, welchem als Bindemittel Wasserglas hinzugefügt ist) auskleidet. Das hierbei als Abfallprodukt gewonnene basische Calciumphosphat geht in die Schlacken, und diese bilden als „Thomaschlacken“ ein wertvolles Düngemittel.

Eigenschaften. Reines Eisen ist ein fast silberweißes, weiches Metall. Spez. Gewicht 7,86. Graues Gußeisen schmilzt bei 1100—1200°, weißes Gußeisen bei 1050—1100°, Stahl bei 1300—1400°, Schmiedeeisen bei 1600°. Trockene Luft, sauerstoff- und kohlenstofffreies Wasser sind ohne Einwirkung auf das Metall. An feuchter Luft überzieht es sich mit einer braunen Eisenhydroxydschicht, dem „Rost“. Man spricht, das Eisen rostet. Beim Erhitzen des Eisens an der Luft bildet sich eine schwarze Schicht, welche sich mit dem Hammer abklopfen läßt und daher

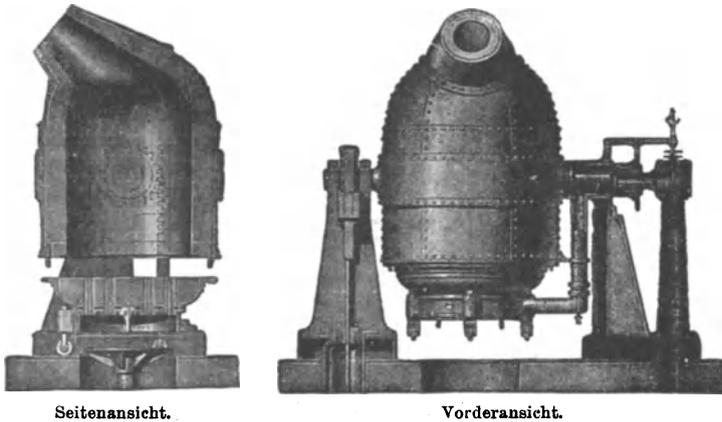


Abb. 43. Bessemerbirne.

Eisenhammerschlag heißt. Dieser Stoff besteht aus Eisenoxyduloxyd, Fe_3O_4 . Die gleiche Verbindung wird beim Verbrennen von Eisen in reinem Sauerstoffgas, wobei lebhaftes Funkensprühen stattfindet, erhalten. Durch den Magneten wird das Eisen angezogen und kann bei längerer Berührung damit selbst zum Magneten werden. Vor allem hierzu geeignet ist der Stahl; Schmiede- und Gußeisen hören mit der Entfernung vom Magneten auf, magnetische Wirkungen zu äußern.

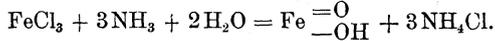
Das Deutsche Arzneibuch läßt ein *Ferrum pulveratum* und *Ferrum reductum* verwenden.

Ferrum pulveratum, Eisenpulver; *Limatura Martis preparata*, soll aus bestem Stabeisen oder Stahldraht hergestellt werden. Zunächst wird daraus mittelst großer Feilen eine „Eisenfeile“ bereitet, welche in Stahlmörsern zu einem feinen Pulver zerstoßen wird. Das medizinisch verwendete Eisenpulver soll nach dem Deutschen Arzneibuch mindestens 98 T. Eisen enthalten und muß von Blei und Zink frei sein.

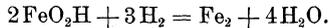
Ferrum reductum, *Ferrum hydrogenio reductum*, reduziertes Eisen, ist ein durch Reduktion von hydratischem Eisen-

oxyd mittelst Wasserstoffs erhaltenes Eisen, welches sehr fein verteilt ist und kleine Mengen Eisenoxyduloxyd enthält.

Das hydratische Eisenoxyd (Ferrimonohydroxyd) bereitet man durch Fällen einer warmen Ferrichloridlösung mit verdünntem Salmiakgeist:



Man bringt trockenes Ferrimonohydroxyd in dünner Schicht in eine Röhre von schwer schmelzbarem Glase und erhitzt bis zur Rotglut (gegen 500°) in einem Strome durch Calciumchlorid getrockneten Wasserstoffgases:



Tritt aus der Röhre kein Wasserdampf mehr aus, so ist die Reduktion beendet, und man läßt im Wasserstoffstrom erkalten. Bleibt bei der Reduktion die Temperatur unter Rotglut, so verbrennt das Eisen wieder zu Oxyd, wenn es mit der Luft in Berührung kommt: es ist pyrophorisches Eisen entstanden. Geht man bei der Reduktion weit über 500° hinaus, so sintert das reduzierte Eisen zusammen und man erhält dann nicht das vom Arzneibuch verlangte feine Pulver. Die Darstellung des reduzierten Eisens erfordert daher große Übung. Man hat auch dafür Sorge zu tragen, daß das zur Reduktion verwendete Wasserstoffgas völlig frei von Schwefelwasserstoff und Arsenwasserstoff ist.

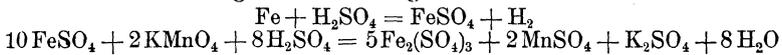
Metallisches Eisen wird von verdünnter Salz-, Schwefel- und Salpetersäure leicht gelöst. Von sehr konz. Salpetersäure wird Eisen nicht angegriffen.

Prüfung und Wertbestimmung von Ferrum pulv. und Ferrum reductum. Man prüft die Löslichkeit in Säure und auf Verunreinigungen durch Schwefel, Arsen und Metalle (s. Arzneibuch).

1. Bestimmung des Eisengehaltes des Ferrum pulveratum.

1 g gepulvertes Eisen wird in etwa 50 ccm verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Lösung auf 100 ccm verdünnt. 10 ccm dieser Lösung werden mit Kaliumpermanganatlösung (5 auf 1000 Wasser) bis zur schwachen Rötung und nach eingetretener Entfärbung, welche nötigenfalls durch Zusatz von Weinsäurelösung zu bewirken ist, mit 2 g Kaliumjodid versetzt. Diese Mischung läßt man eine Stunde lang bei gewöhnlicher Temperatur im geschlossenen Gefäße stehen und titriert sie darauf mit Zehntel-Normal-Thiosulfat; zur Bindung des ausgeschiedenen Jods müssen mindestens 17,5 ccm Zehntel-Normal-Thiosulfat erforderlich sein.

Die nach vorstehendem Verfahren sich abspielenden chemischen Vorgänge lassen sich durch die folgenden Gleichungen veranschaulichen:



Nach diesen Gleichungen entspricht also 1 Atom Jod 1 Atom Eisen

1 ccm Zehntel-Normal-Thiosulfat zeigt daher $\frac{\text{Fe}}{10000} = \frac{55,85}{10000} = 0,005585$ g Fe an, 17,5 ccm Zehntel-Normal-Thiosulfat daher $0,005585 \cdot 17,5 = 0,0977375$ g Fe.

Zur Titration gelangten 10 ccm der auf 100 ccm verdünnten Lösung von 1 g Eisen, also der zehnte Teil hiervon.

$$\begin{array}{l} 0,1 : 0,0977375 = 100 : x \\ x = \frac{0,0977375 \cdot 100}{0,1} = \text{rund } 97,7\%. \end{array}$$

2. Bestimmung des Gehaltes an metallischem Eisen im Ferrum reductum.

Wird in gleicher Weise wie beim vorigen Präparat bestimmt, doch verlangt das Arzneibuch nur einen Eisengehalt von mindestens 96,6%, demzufolge werden zur Bindung des ausgeschiedenen Jods auch nur 17,3 ccm Zehntel-Normal-Thioisulfatlösung benötigt, denn $0,005585 \cdot 17,3 = 0,0966205$, das sind rund 96,6%.

Eisen und Stahl sind die wichtigsten Metalle, ohne welche die gesamte Industrie, der Maschinenbau, das Wirtschaftsleben im weitesten Sinne des Wortes gar nicht mehr denkbar sind. Eisenverbindungen beanspruchen auch in biologischer Hinsicht das weitgehendste Interesse. Menschen und Tiere bedürfen des Eisens für den Assimilationsprozeß. Im Blutfarbstoff ist Eisen enthalten. Die therapeutische Verwendung von Eisenpräparaten bei Blutarmut steht damit im Zusammenhang.

Das Eisen bildet zwei Reihen von Verbindungen: Eisenoxydul- oder Ferroverbindungen und Eisenoxyd- oder Ferriverbindungen. In der Molekel der Ferroverbindungen ist das Eisen zweiwertig, in der Molekel der Ferriverbindungen dreiwertig.

Verbindungen des Eisens mit den Halogenen.

Ferrochlorid, Eisenchlorür, Ferrum chloratum, FeCl_2 . Beim gelinden Glühen von Eisen in trockenem Chlorwasserstoff oder beim Leiten von Wasserstoff über erhitztes wasserfreies Ferrichlorid bildet sich Ferrochlorid als weiße, blätterig-kristallinische Masse, welche bei Rotglut schmilzt und unzersetzt sublimiert. Verdampft man die durch Behandeln von Eisen mit wässriger Salzsäure erhaltene Lösung von Ferrochlorid, so kristallisiert das Salz aus dieser Lösung mit 4 Mol. Wasser in schön grünen, leicht zerfließlichen Kristallen, die vom Sauerstoff der Luft leicht oxydiert werden. Beim Erhitzen entweicht Wasser, und es hinterbleibt Ferrochlorid als schwach grünliches Pulver.

Ferrobromid, Eisenbromür, Ferrum bromatum, FeBr_2 . Fügt man Brom zu überschüssigem, mit Wasser überschichtetem Eisen, so bildet sich schon bei normaler Temperatur eine Lösung von Ferrobromid, aus welcher das Salz mit 6 Mol. Wasser, $\text{FeBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, in Form blaugrüner, rhombischer Tafeln kristallisiert.

Ferrojodid, Eisenjodür, Ferrum jodatum, FeJ_2 , bildet sich leicht beim Behandeln von in Wasser vertheiltem überschüssigen Eisenpulver mit Jod. Schwaches Erwärmen beschleunigt die Reaktion.

Der Liquor ferri jodati des Deutschen Arzneibuchs soll, wie folgt, frisch bereitet werden: 12 T. gepulvertes Eisen werden mit 50 T. Wasser übergossen, und in die Mischung wird unter Umrühren bei guter Kühlung nach und nach das Jod eingetragen. Wenn die Flüssigkeit eine blaßgrüne Färbung angenommen hat, wird sie durch ein möglichst kleines Filter filtriert und der Filterrückstand mit so viel Wasser nachgewaschen, daß das Gewicht des Filtrates 100 T. beträgt.

Ferrichlorid, Eisenchlorid, Ferrum sesquichloratum, FeCl_3 , wird wasserfrei erhalten durch Erhitzen von Eisen in einem Strom trockenen Chlorgases und bildet metallglänzende Blättchen, welche sehr hygroskopisch sind und sich in Wasser, Alkohol und Äther lösen. Sie lassen sich unzersetzt sublimieren.

Eine wässrige Lösung des Ferrichlorids mit 10^o/_o Eisengehalt, welche das spez. Gew. 1,280 bis 1,282 hat, wird von dem Deutschen Arzneibuch als *Liquor ferri sesquichlorati* bezeichnet.

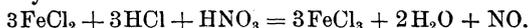
Zu seiner Darstellung erwärmt man 1 T. Schmiedeeisen (in Form von Draht oder Nägeln) mit 4 T. Salzsäure vom spez. Gew. 1,124 in einem geräumigen Kolben unter möglichster Vermeidung eines Verlustes so lange, bis eine Einwirkung nicht mehr stattfindet. Die Lösung wird alsdann noch warm auf ein zuvor gewogenes Filter gebracht, der Filterrückstand mit Wasser nachgewaschen, getrocknet und gewogen. Aus dem Gewichtsunterschied zwischen dem ursprünglich angewendeten Eisen und dem Rückstand kann die Menge des in Lösung gegangenen Eisens ermittelt werden.

Man fügt für je 100 T. aufgelösten Eisens der Lösung 260 T. Salzsäure und 135 T. Salpetersäure hinzu und erhitzt die Mischung in einem Glaskolben oder einer Flasche auf dem Wasserbade, bis sie eine rötlichbraune Farbe angenommen hat, und 1 Tropfen, mit Wasser verdünnt, durch Kaliumferricyanidlösung nicht mehr blau gefärbt wird (ein Zeichen, daß kein Oxydulsalz, Eisenchlorür, mehr vorhanden ist). Die Flüssigkeit wird dann in einer gewogenen Porzellanschale auf dem Wasserbade abgedampft, bis das Gewicht des Rückstandes für je 100 T. darin enthaltenen Eisens 483 T. beträgt. Der Rückstand ist so oft mit Wasser zu verdünnen und wieder auf 483 T. einzudampfen, bis die Salpetersäure entfernt ist. Hierauf verdünnt man die Flüssigkeit vor dem Erkalten mit so viel Wasser, daß sie alsdann zehnmal so viel wiegt wie das darin aufgelöste Eisen.

Beim Behandeln des Eisens mit Salzsäure wird zunächst Ferrochlorid gebildet:



welches bei Gegenwart von Salzsäure durch die Salpetersäure im Sinne folgender Gleichung oxydiert wird:



Das Stickoxyd löst sich zunächst in der Eisenoxydulsalzlösung mit dunkelbrauner Färbung und wird durch andauerndes Erhitzen ausgetrieben.

Dampft man im Wasserbade 1000 T. des *Liq. ferri sesquichlorati* auf 483 T. ein, so erstarrt der Rückstand beim Erkalten zu einer gelben, kristallinischen Masse, welche der Zusammensetzung $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ entspricht und als *Ferrum sesquichloratum* vom Deutschen Arzneibuch bezeichnet wird.

Unter dem Namen *Ammonium chloratum ferratum* oder *Eisensalmiak* wird ein inniges Gemisch aus Ammoniumchlorid und Ferrichlorid verstanden. Man erhält den Eisensalmiak als rotgelbes, an der Luft feucht werdendes, in Wasser leicht lösliches Pulver, indem man 32 T. gepulvertes Ammoniumchlorid in einer Porzellanschale mit 9 T. Eisenchloridlösung von obiger Stärke mischt und unter fortwährendem Umrühren im Dampfbade zur Trockene verdampft. In 100 T. des Eisensalmiaks sind 2,5 T. Eisen enthalten.

Die Ferrichloridlösung, sowie der Eisensalmiak müssen wegen der reduzierend wirkenden Lichtstrahlen geschützt vor Licht aufbewahrt werden.

Man prüft den *Liquor ferri sesquichlorati* auf einen Gehalt an freier Salzsäure, freiem Chlor, Arsen, Ferrioxychlorid, Ferrosalz, Kupfer, Alkalisalzen, Salpetersäure.

Zur Prüfung auf Ferrioxychlorid werden 3 Tropfen Eisenchloridlösung mit 10 ccm Zehntel-Normal-Thiosulfatlösung langsam zum Sieden erhitzt. Es sollen sich beim Erkalten einige Flöckchen Ferrihydroxyd abscheiden. Das geschieht nur, wenn die Flüssigkeit

Ferrioxychlorid enthält; die Anwesenheit einer kleinen Menge desselben ist also geradezu verlangt. Die Reaktion beruht darauf, daß zunächst Ferrithiosulfat entsteht, welches beim Erwärmen zunächst Ferrothiosulfat, dann Ferrotetrathionat bildet, wobei sich braunes Ferrihydroxyd aus dem vorhandenen Oxychlorid abscheidet.

Gehaltsbestimmung. 5 g Eisenchloridlösung werden mit Wasser auf 100 ccm verdünnt. 20 ccm dieser Mischung werden mit 2 ccm Salzsäure und 2 g Kaliumjodid versetzt und in einem verschlossenen Glase 1 Stunde lang stehen gelassen. Zur Bindung des ausgeschiedenen Jods müssen 18 ccm Zehntel-Normal-Thiosulfatlösung erforderlich sein. 1 ccm letzterer entspricht 0,005585 g Eisen (Stärkelösung als Indikator). 18 ccm entsprechen daher

$$0,005585 \cdot 18 = 0,10053 \text{ g Fe,}$$

Zur Eisenbestimmung verwendet wurde $\frac{5 \cdot 20}{100} = 1 \text{ g Eisenchloridlösung.}$ Es werden darin also festgestellt $0,10053 \cdot 100 = \text{rund } 10\% \text{ Fe.}$

Anwendung. Äußerlich als Blutstillungsmittel (in Form 10 proz. Eisenchloridwatte oder mit Wasser verdünnt in Lösung). Innerlich bei Blutungen 0,3 g bis 0,5 g mehrmals täglich in Mixturen oder Tropfen.

Vor Licht geschützt aufzubewahren!

Bringt man Ferrichloridlösung mit frisch gefälltem Ferrihydroxyd zusammen, so wird dieses gelöst, und es entsteht ein basisches Ferrichlorid. Ein solches ist unter dem Namen *Liquor ferri oxychlorati* bekannt. Man kann dieses Präparat auch durch Dialyse einer Lösung von Ferrihydroxyd in Ferrichloridlösung erhalten, und zur Darstellung eines solchen Präparates, des *Liquor ferri oxychlorati dialysati*, läßt das Deutsche Arzneibuch wie folgt verfahren:

Zu 50 Teilen durch Eiswasser gekühlter Eisenchloridlösung werden unter stetigem Umrühren 33 Teile Ammoniakflüssigkeit in kleinen Teilen in der Weise hinzugesetzt, daß die entstehende Fällung vor erneutem Zusatz von Ammoniakflüssigkeit wieder in Lösung gebracht wird. Ist der letzte Anteil Ammoniakflüssigkeit zugesetzt, so wird noch so lange gerührt, bis eine vollständig klare Lösung entstanden ist. Diese wird so lange dialysiert, bis eine Probe des umgebenden Wassers nach dem Ansäuern mit Salpetersäure durch Silbernitratlösung sofort nur noch schwach opalisierend getrübt wird. Das Dialysat wird sodann entweder durch Wasserzusatz oder durch Abdampfen in flachen Porzellan- oder Glasgefäßen bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur auf das spezifische Gewicht von 1,043 bis 1,047 gebracht.

Die Eisenoxychloridlösung bildet eine braunrote, klare Flüssigkeit, welche in 100 T. 3,3 bis 3,6 T. Eisen enthält. Prüfung und Wertbestimmung dieses Präparates sind ähnlich dem des Eisenchlorids (s. Arzneibuch).

Oxyde und Hydroxyde des Eisens.

Ferrooxyd, Eisenoxydul, FeO, wird als schwarzes Pulver erhalten beim Glühen von Ferrioxyd im Kohlenoxydstrom:



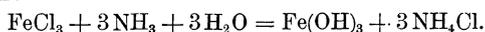
Wird Ferrooxyd an der Luft erhitzt, so geht es zunächst in Ferroferrioxyd über, dann vollends in Ferrioxyd.

Ferrohydroxyd, Eisenhydroxydul, Eisenoxydulhydrat, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, entsteht beim Versetzen einer luftfreien Ferrosalzlösung mit ausgekochter Kali- oder Natronlauge als flockiger, weißer Niederschlag, welcher durch Einwirkung der Luft schnell oxydiert wird und eine schmutzig grüne Farbe annimmt.

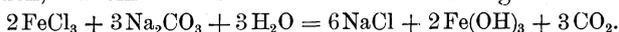
Ferrioxyd, Eisenoxyd, Fe_2O_3 , findet sich in der Natur in metallisch glänzenden Kristallen als Eisenglanz, in roten oder stahlgrauen Massen mit faserigem Gefüge als Roteisenstein, roter Glaskopf oder Blutstein (Lapis haematitis). Das bei der Darstellung der rauchenden Schwefelsäure nach dem sog. Nordhäuser Verfahren in den Retorten hinterbleibende unreine Ferrioxyd führt den Namen Totenkopf, Caput mortuum oder Colcothar, auch Englisch Rot, Pariser Rot und Polierrot.

Das durch Erhitzen von Ferrihydroxyd erhaltene Ferrioxyd (Ferrum oxydatum rubrum) bildet ein rotbraunes Pulver.

Ferrihydroxyd, Eisenhydroxyd, Eisenoxydhydrat, $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Ein Ferrihydroxyd dieser Zusammensetzung wird durch Fällen eines Ferrisalzes mit überschüssigem Ammoniak als rotbrauner Niederschlag erhalten:



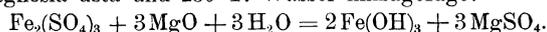
Auch mit Hilfe von Natriumkarbonat kann Ferrihydroxyd gefällt werden, da ein Ferrikarbonat nicht beständig ist:



Ferrihydroxyd löst sich im frisch gefällten, noch feuchten Zustande leicht in verdünnten Säuren. Schon beim Trocknen an der Luft über 25° verliert es Wasser und wird, je mehr der Wassergehalt abnimmt, desto unlöslicher in verdünnten Säuren. Das unter dem Namen Ferrum oxydatum fuscum officinelle Ferrihydroxyd muß unter 25° getrocknet sein, um der Zusammensetzung $\text{Fe}(\text{OH})_3$ zu entsprechen, verliert aber schon bei der Aufbewahrung nach und nach Wasser und geht in die unlösliche Form über. Beim Erhitzen verliert es sämtliches Wasser, und Ferrioxyd hinterbleibt.

Ferrihydroxyd der Zusammensetzung $\text{Fe}(\text{OH})_3$ verbindet sich mit arseniger Säure zu unlöslichem arsenigsauren Eisenoxyd (Ferriarsenit) und wird deshalb als Antidotum (Gegengift) bei Vergiftungen mit arseniger Säure angewendet. Frühere Pharmakopöen verstanden unter Antidotum Arsenici ein frisch gefälltes Ferrihydroxyd, dessen Fällung mit Magnesia aus einer Lösung von Ferrisulfat bewirkt wurde, so daß das sich nebenher bildende Magnesiumsulfat zugleich als Abführmittel wirken konnte (s. Arsen).

Darstellung von Antidotum Arsenici. 100 T. Liquor ferri sulfurici oxydati vom spez. Gew. 1,430 werden mit 250 T. Wasser verdünnt und dieser Lösung unter Umschütteln und bei Vermeidung einer Erwärmung eine Anreibung von 15 T. Magnesia usta und 250 T. Wasser hinzugefügt:



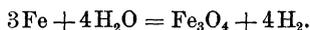
Das frisch gefällte Ferrihydroxyd löst sich bei Gegenwart von Natriumhydroxyd und Zucker in Wasser und bildet ein Ferri-Natrium-Saccharat, den Eisenzucker, Ferrum oxydatum saccharatum.

Darstellung des Eisenzuckers. 30 T. Ferrichloridlösung (spez. Gew. 1,280) werden mit 150 T. Wasser verdünnt und unter Umrühren mit einer Lösung von 26 T. kristallisiertem Natriumkarbonat in 150 T. Wasser versetzt. Anfänglich findet beim Umschütteln eine Wiederauflösung des entstehenden Niederschlags statt. Man wartet daher mit einem neuen Zusatz an Natriumkarbonatlösung, bis sich der Niederschlag wieder gelöst hat. Erst gegen Ende der Fällung gelingt die Wiederauflösung nicht mehr. Der Niederschlag wird nun durch wiederholte Zugabe von Wasser und Abgießen der nach dem Absetzen klar überstehenden Flüssigkeit so lange ausgewaschen, bis das Ablaufende, mit 5 Raumteilen Wasser verdünnt, durch Silbernitratlösung kaum noch getrübt wird. Alsdann wird der Niederschlag auf einem angefeuchteten Tuche gesammelt und nach dem Abtropfen gelinde ausgedrückt.

Er wird noch feucht mit 50 T. mittelfein gepulvertem Zucker und bis zu 5 T. Natronlauge (spez. Gew. 1,170) vermischt, die Mischung im Dampfbade bis zur völligen Klärung erwärmt, darauf unter Umrühren zur Trockene verdampft, zu Pulver zerrieben und diesem so viel Zuckerpulver zugemischt, daß das Gesamtgewicht 100 T. beträgt.

Eisenzucker ist ein rotbraunes, süß schmeckendes, in heißem Wasser klar lösliches Pulver, welches in 100 T. gegen 2,8 bis 3,0 T. Eisen enthält.

Ferrioxyd, Eisenoxduloxyd, Fe_3O_4 oder $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$, kommt in der Natur in glänzenden, schwarzen Kristallen oder in körnig-kristallinen oder derben Massen als Magneteisenstein vor. Man erhält Ferrioxyd beim Leiten von Wasserdampf über glühendes Eisen:



Auch beim Erhitzen des Eisens an der Luft bildet sich Ferrioxyd (Eisenhammerschlag), sowie beim Verbrennen von Eisen in reinem Sauerstoffgas.

Schwefelverbindungen des Eisens.

Ferrosulfid, Einfach-Schwefeleisen, Eisensulfür, Ferrum sulfuratum, FeS , wird als schwere, kristallinische, metallisch glänzende Masse beim Erhitzen äquivalenter Mengen Eisen (Eisenfeile) und Schwefel erhalten und entsteht als schwarzer Niederschlag beim Versetzen von Ferro- oder Ferrisalzlösungen mit Schwefelammon. Schwefeleisen dient zur Bereitung von Schwefelwasserstoff, den es beim Übergießen mit Salzsäure entwickelt:



Ferrisulfid, Anderthalbfach-Schwefeleisen, Eisensulfid, Fe_2S_3 , entsteht als gelbliche Masse beim Erhitzen eines Gemisches von Ferrosulfid und Schwefel bis zur schwachen Rotglut.

Ein Schwefeleisen der Zusammensetzung FeS_2 , Zweifach-Schwefeleisen, kommt in der Natur in messinggelben, würfelförmigen Kristallen als Schwefelkies oder Eisenkies (Pyrit) vor.

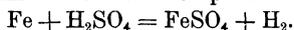
Salze des Eisens mit Sauerstoffsäuren.

Ferrosulfat, Schwefelsaures Eisenoxdul, Eisenvitriol, Ferrum sulfuricum (oxydulatum), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, kommt in verschiedener Form in den Handel.

Der rohe Eisenvitriol, Grüner Vitriol, Kupferwasser, Ferrum sulfuricum crudum, Vitriolum Martis, wird dargestellt, indem man Eisenabfälle in roher verdünnter Schwefelsäure löst und die Lösung nach dem Klären zur Kristallisation abdampft. Auch Eisenkiese werden zur Darstellung des rohen Eisenvitriols benutzt. Man röstet sie in ähnlicher Weise, wie dies beim Alaun mit den Alaunschiefern geschieht. Da Schwefelkiese und Alaunschiefer häufig gemeinsam vorkommen, so ist die Alaunfabrikation meist mit derjenigen des Eisenvitriols verbunden. Die beim Rösten und längeren Liegen an der Luft sich bildenden Sulfate werden mit Wasser ausgelaugt und der beim Eindampfen zunächst auskristallisierende Eisenvitriol gesammelt.

Er enthält meist schwefelsaure Salze des Kupfers, Zinks, Aluminiums, Magnesiums, Mangans, sowie auch schwefelsaures Eisenoxyd und bildet große, grüne, leicht verwitternde Kristalle.

Zur Darstellung des reinen kristallisierten Ferrosulfats trägt man 3 T. Schwefelsäure in 12 Teile destilliertes Wasser ein und bringt die verdünnte Schwefelsäure mit 2 T. Eisendrehspänen zusammen:



Man unterstützt die Einwirkung gegen Ende durch Erwärmen, filtriert die Lösung noch heiß, vermischt mit etwas verdünnter Schwefelsäure und stellt zur Kristallisation beiseite. Die von den ausgeschiedenen Kristallen abgossene Mutterlauge wird eingedampft und von neuem der Kristallisation überlassen. Der Zusatz freier Schwefelsäure zur Lösung beugt der Oxydation durch den Sauerstoff der Luft vor.

Eigenschaften und Prüfung. Das reine kristallisierte Ferrosulfat bildet bläulichgrüne, durchsichtige Kristalle, welche an trockener Luft verwittern und sich mit einem weißen Pulver bedecken, bei 100° getrocknet 6 Molekeln Wasser abgeben und die siebente Molekel erst beim Erhitzen auf 300° verlieren. Das Ferrosulfat schmeckt zusammenziehend und löst sich in 1,8 T. Wasser mit grünlichblauer Farbe. An feuchter Luft geht es unter Gelbfärbung in basisches Oxydsalz über.

An Stelle des großkristallisierten Ferrosulfats wird zu medizinischen Zwecken wegen größerer Haltbarkeit das mit Alkohol niedergeschlagene, feinkristallisierte Salz, das Ferrum sulfuricum alcoholicum praecipitatum, benutzt. Zu seiner Darstellung werden 2 T. Eisen mit einer Mischung aus 3 T. Schwefelsäure und 10 T. Wasser übergossen und die noch warme Lösung, sobald die Gasentwicklung nachgelassen hat, in 6 T. Weingeist filtriert, welchen man in kreisender Bewegung hält. Das Kristallmehl wird sofort auf ein Filter gebracht, mit Weingeist nachgewaschen, dann ausgepreßt und auf Filtrierpapier zum raschen Trocknen ausgebreitet.

Zur Darstellung des Ferrum sulfuricum siccum, des getrockneten Ferrosulfates, werden 100 T. des kristallisierten Ferrosulfats in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade allmählich erwärmt, bis sie 35 bis 36 Teile an Gewicht verloren haben. Man erhält so ein weißes, in Wasser langsam, aber ohne Rückstand lösliches Pulver, welches der Zusammensetzung $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ entspricht.

Gehalt an Eisen mindestens 30,20/0.

Zur Gehaltsbestimmung des Ferr. sulf. siccum versetzt man die Lösung von 0,2 g desselben in 10 ccm verdünnter Schwefelsäure mit $\frac{1}{2}$ prozentiger Kaliumpermanganatlösung bis zur bleibenden Rötung; nach eingetretener Entfärbung, welche nötigenfalls durch Zusatz von einigen Tropfen Weingeist (das Arzneibuch empfiehlt hierzu Weinsäurelösung) bewirkt werden kann, gibt man 2 g Kaliumjodid hinzu und läßt die Mischung im geschlossenen Gefäß eine Stunde lang stehen. Zur Bindung des ausgeschiedenen Jods müssen alsdann mindestens 10,8 ccm Zehntel-Normal-Thiosulfatlösung (Stärke­lösung als Indikator) verbraucht werden. 1 ccm dieser entspricht 0,005585 g Fe, 10,8 ccm daher $0,005585 \cdot 10,8 = 0,060318$ g, welche Menge in 0,2 g des Präparates enthalten ist, das sind $\frac{0,060318 \cdot 100}{0,2} = \text{rund } 30,2\%$.

Anwendung. Eisenvitriol wird äußerlich als Blutstillungsmittel in Streupulvern, zu adstringierenden Umschlägen (5 proz.), innerlich zur Bereitung der Pilulae Blandii, des Ferr. sulf. sicc., zur Herstellung der Pilulae aloëticae ferratae benutzt.

Ferro-Ammoniumsulfat, Schwefelsaures Eisenoxydul-Ammonium, Ferrum sulfuricum ammoniatum, Mohrsches Salz, $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, erhält man durch Auflösen von 10 T. reinem Ferrosulfat und 4,8 T. Ammoniumsulfat in 20 T. heißem Wasser, welches mit Schwefelsäure angesäuert ist, Filtrieren der Lösung und Erkaltenlassen. Es scheiden sich blaßgrüne, luftbeständige, monokline Kristalle aus, welche in der vierfachen Menge kaltem Wasser löslich sind.

Ferrisulfat, Schwefelsaures Eisenoxyd, Ferrum sulfuricum oxydatum, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. In festem Zustand bildet das Ferrisulfat eine schnell Feuchtigkeit anziehende, zu einem rötlichgelben Sirup zerfließende kristallinische Masse. In wässriger Lösung war es früher unter der Bezeichnung Liquor ferri sulfurici oxydati gebräuchlich.

Ferri-Ammoniumsulfat, Ammoniak-Eisenalaun, $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, bildet amethystfarbige oktaëdrische Kristalle. Eine Lösung des Salzes dient als Indikator bei der Silbertitration mit Ammoniumrhodanid (s. Senföf).

Ferrophosphat, Phosphorsaures Eisenoxydul, Ferrum phosphoricum oxydulatum, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$, entsteht als anfangs weißes, durch Oxydation aber schnell bläulich sich färbendes Pulver bei der Fällung einer Eisenoxydulsalzlösung mit Natriumphosphat.

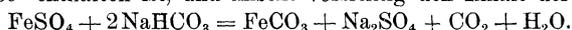
Ferriphosphat, Phosphorsaures Eisenoxyd, FePO_4 , entsteht als weißer, wasserhaltiger Niederschlag durch Fällen einer Ferrichloridlösung mit Dinatriumphosphatlösung.

Ferripyrophosphat, Pyrophosphorsaures Eisenoxyd, Ferrum pyrophosphoricum, $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$, wird durch Fällen von Ferrichlorid mit einer Lösung von Natriumpyrophosphat als weißes Pulver erhalten. Es ist nicht löslich in Wasser, leicht aber in einem Überschuß von Natriumpyrophosphat und bildet damit ein Doppelsalz der Zusammensetzung $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3 \cdot 2 \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, welches zur Herstellung von mit Kohlensäure gesättigtem, pyrophosphorsau­rem Eisenwasser benutzt wird.

Ferrokarbonat, Kohlensaures Eisenoxydul, FeCO_3 , kommt in der Natur in gelben bis gelbbraunen Kristallen als Spateisen-

stein, in sehr unreinem Zustande als Sphärosiderit vor. Spateisenstein enthält in wechselnder Menge Mangankarbonat, Calcium- und Magnesiumkarbonat, sowie Kieselsäure. In natürlichen Eisenwässern wird Ferrokarbonat durch die freie Kohlensäure in Lösung gehalten. Da das auf künstlichem Wege dargestellte kohlen saure Eisenoxydul infolge von Oxydationswirkung alsbald unter Abgabe von Kohlensäure zerlegt wird, versetzt man es, um es haltbar zu machen, mit Zucker. Ein solches medizinisch verwendetes, zuckerhaltiges kohlen saures Eisenoxydul ist das Ferrum carbonicum saccharatum des Arzneibuches.

Darstellung des Ferrum carbonicum saccharatum. Man löst 10 T. Ferrosulfat in 40 T. siedendem Wasser, filtriert in eine geräumige Flasche, in welcher eine klare Lösung von 7 Teilen Natriumbikarbonat in 100 T. Wasser von 50 bis 60° enthalten ist, und mischt vorsichtig den Inhalt der Flasche:



Man sucht möglichst zu verhindern, daß der Sauerstoff der Luft auf das gefällte Ferrokarbonat einwirkt.

Man verwendet daher zur Fällung eine lau warme Natriumbikarbonatlösung, da die sich abspaltende Kohlensäure die letzten Luftblasen austreibt, und wäscht den Niederschlag mit heißem, also luftfreiem Wasser aus. Man füllt die den Niederschlag enthaltende Flasche mit heißem Wasser, verschließt lose und stellt beiseite. Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit wird mit Hilfe eines Hebers abgezogen und die Flasche wiederum mit heißem ausgekochten Wasser gefüllt. Nach dem Absetzen zieht man die Flüssigkeit abermals ab und wiederholt dieses so oft, bis die abgezogene Flüssigkeit durch Baryumnitrat kaum noch getrübt wird. Den von der Flüssigkeit möglichst befreiten Niederschlag bringt man in eine Porzellanschale, welche 2 T. fein gepulverten Milchzucker und 3 T. gewöhnliches Zuckerpulver enthält, verdampft die Mischung im Dampfbade zur Trockene, zerreibt sie zu Pulver und mischt diesem noch so viel gut ausgetrocknetes Zuckerpulver hinzu, daß das Gewicht 20 T. beträgt.

Das solcherart hergestellte, zuckerhaltige Ferrokarbonat bildet ein grünlichgraues, süß und schwach nach Eisen schmeckendes Pulver, das in 100 T. 9,5 bis 10 T. Eisen enthält und von Salzsäure unter reichlicher Kohlensäureentwicklung gelöst wird.

Nachweis der Eisenverbindungen.

Eisenverbindungen geben, mit Soda vor dem Lötrohr auf Kohle in der Reduktionsflamme heftig geglüht, schwarzes, pulveriges Eisen, das sich durch sein Verhalten dem Magneten gegenüber kennzeichnet. Schwefelammon fällt die Ferro- sowie auch die Ferrisalze schwarz (Ferrosulfid); der Niederschlag wird von verdünnten Mineralsäuren leicht gelöst.

Kaliumthiocyanat (Rhodankalium) bewirkt in Ferrisalzlösungen eine blutrote Färbung.

Kaliumferrocyanid (gelbes Blutlaugensalz) ruft in Ferrosalzlösungen einen weißen, sich schnell bläuenden Niederschlag hervor, während in Ferrisalzlösungen sofort ein tiefblauer Niederschlag (von Berlinerblau) entsteht.

Kaliumferricyanid (rotes Blutlaugensalz) bewirkt in Ferrosalzlösungen eine tiefblaue Fällung (von Turnbells Blau),

in Ferrisalzlösungen wird eine braune Färbung, aber kein Niederschlag hervorgerufen.

Gerbsäure veranlaßt in Ferrisalzlösungen einen blauschwarzen Niederschlag (von gerbsaurem Eisenoxyd).

Mangan.

Manganum. $Mn = 54,93$. Zwei-, drei-, sechs- und siebenwertig. Die wichtigste Verbindung des Mangans, der Braunstein, ist seit langer Zeit bekannt und 1774 von Scheele als eigentümliches Mineral beschrieben. Das Mangan selbst wurde später von Gahn metallisch abgeschieden.

Vorkommen. Als Begleiter des Eisens in vielen Erzen. Das wichtigste Manganerz ist der Braunstein oder Pyrolusit, MnO_2 . Ferner sind noch zu nennen der Hausmannit, Mn_3O_4 , der Manganapat, $MnCO_3$, und die Manganblende, MnS .

Gewinnung und Eigenschaften. Die Reduktion des Mangans kann aus seinen Sauerstoffverbindungen durch Kohle bei sehr hoher Temperatur bewirkt werden. Leichter vollzieht sich die Reduktion durch Aluminium nach dem Thermitverfahren (s. Aluminium). Das Mangan ist ein sehr schwer schmelzbares, hartes und sprödes, grauweißes Metall vom spez. Gew. 8. Schmelzpunkt 1350^0 bis 1400^0 .

Zur Herstellung eines Manganstahls verhüttet man Eisen- und Manganerze unter Zuschlag von Kalk in Hochöfen und gewinnt so zunächst ein Ferromangan, das auf Stahl weiter verarbeitet wird. Mit Kupfer legiert bildet Mangan Manganbronzen; ein Manganneusilber besteht aus 80 T. Kupfer, 15 T. Mangan und 5. T. Zink.

Mangan bildet, wie das Eisen, zwei Reihen Salze, die Mangan- und die Manganisalze. Die Manganverbindungen sind die beständigeren. In ihnen ist das Mangan zweiwertig, in den Manganverbindungen dreiwertig.

Von den Halogenverbindungen des Mangans sei Manganochlorid, $MnCl_2$, erwähnt. Es entsteht bei der Chlordarstellung aus Braunstein und Chlorwasserstoffsäure und kristallisiert mit 4 Mol. Wasser in rötlichen, leicht zerfließlichen Tafeln. Löst man Braunstein in konzentrierter Chlorwasserstoffsäure, so entsteht eine dunkelgrüne Lösung von Manganetrachlorid, $MnCl_4$, die beim Erwärmen in Manganochlorid und Chlor zerfällt.

Oxyde und Hydroxyde des Mangans und deren Abkömmlinge.

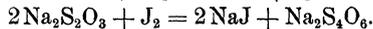
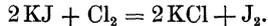
Von den Sauerstoffverbindungen des Mangans ist die wichtigste: **Mangansuperoxyd**, Braunstein, Pyrolusit, Manganum hyperoxydatum, MnO_2 . Braunstein findet sich in größeren Lagern in Thüringen (in der Nähe von Ilmenau), am Harz, an der Lahn, im Erzgebirge, in Mähren, Spanien, im südlichen Kaukasus und bildet schwere, kristallinische oder derbe, schwarze bis schwarzgraue, metallisch glänzende Massen.

Braunstein gibt beim Erhitzen Sauerstoff ab und geht in Manganomanganioxyd über. Auch beim Erwärmen mit Schwefelsäure wird Sauerstoff entwickelt (s. Sauerstoff S. 25).

Der Braunstein des Handels ist kein reines Mangansuperoxyd, sondern je nach seiner Herkunft und der Sorgfalt bei seiner berg-

männischen Gewinnung von verschiedenem Prozentgehalt. Ein 80% Manganperoxyd haltender Braunstein wird für eine gute Handelsorte erachtet.

Gehaltsbestimmung des Braunsteins. Man übergießt eine bestimmte Menge Braunstein mit Salzsäure und erwärmt so lange, bis das sich entwickelnde Chlor vollständig ausgetrieben ist, welches in eine wässrige Lösung von jodsäurefreiem Kaliumjodid geleitet wird. Das sich ausscheidende Jod wird mit Zehntel-Normal-Thiosulfatlösung maßanalytisch bestimmt und hieraus der Manganperoxydgehalt berechnet:



Zufolge vorstehender Reaktionen entspricht 1 ccm der Zehntel-Normal-Thiosulfatlösung 0,0027465 g MnO_2 .

Der in den Chlorkalkfabriken zur Chlordarstellung verwendete Braunstein kann „regeneriert“ werden, indem man nach dem Verfahren von Weldon in die gebildete Manganchlorurlösung nach dem Vermischen mit überschüssiger Kalkmilch Luft einpreßt.

Manganperoxydhydrat, Manganige Säure, $\text{MnO}(\text{OH})_2$, entsteht als brauner Niederschlag von wechselndem Wassergehalt beim Fällen einer Manganchlorurlösung mit Natriumhypochloritlösung:



Manganperoxydhydrat scheidet sich auch ab, wenn organisch-chemische Stoffe mit Kaliumpermanganat in neutraler oder alkalischer Lösung oxydiert werden.

Mangansalze der Sauerstoffsäuren.

Manganosulfat, $\text{MnSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ entsteht beim Erhitzen von Braunstein mit Schwefelsäure unter Entwicklung von Sauerstoff.

Manganoborat, Borsäures Manganoxydul, wird als weißer, nach dem Trocknen bräunlicher Niederschlag erhalten beim Versetzen einer Manganosulfatlösung mit Boraxlösung. Es dient als Sikkativ bei der Ölfarbentrocknung, da es die Eigenschaft hat, die mit Leinöl angeriebenen Bleifarben schnell trocken zu machen. Man erklärt sich diese Wirkung als eine katalytische, derzufolge die Oxydation der trocknenden Öle beschleunigt wird.

Manganokarbonat, MnCO_3 , findet sich als Manganspat in der Natur und wird künstlich durch Fällen einer Manganosulfatlösung mit Soda erhalten. Es bildet ein fleischfarbendes Pulver, das beim Erhitzen Kohlensäure abgibt.

Verbindungen der Mangansäure und Übermangansäure.

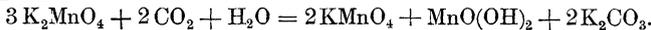
Kaliummanganat, Mangansaures Kalium, Kaliummanganicum, K_2MnO_4 . Die Beobachtung, daß beim Schmelzen von Braunstein mit Salpeter und beim Lösen der Schmelze in Wasser eigentümliche Farbenscheinungen auftreten, reicht bis in das 17. Jahrhundert zurück. Scheele bezeichnete die solcherart erhaltene Manganschmelze dieser Farbenscheinungen wegen als Chamäleon minerale. Heute wird unter dem Namen Chamäleon das aus der Manganschmelze sich bildende übermangansäure Kalium verstanden.

Zur Darstellung des Kaliummanganats mischt man 100 T. trockenes Kaliumhydroxyd, 80 T. Braunstein und 70 T. Kaliumchlorat, feuchtet mit 25 T. Wasser

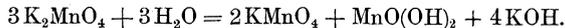
an, trocknet ein und glüht unter öfterem Umrühren in einem hessischen Tiegel bis zur schwachen Rotglut so lange, bis eine herausgenommene Probe sich in Wasser mit dunkelgrüner Farbe löst. Man gießt die Masse auf eine Eisenplatte, zerkleinert nach dem Erkalten und zieht mit Wasser aus. Die durch Glaswolle oder Asbest filtrierte Lösung wird unter Vermeidung von Luftzutritt im Vakuum schnell eingedunstet, worauf sich das Kaliummanganat in dunkelgrünen, rhombischen Kristallen abscheidet.

Läßt man die wässrige Lösung mit Luft in Berührung, so geht die Farbe nach und nach in Blau, Violett und schließlich in Rot über, indem übermangansaures Kalium entsteht.

Kaliumpermanganat, Übermangansaures Kalium, Kalium permanganicum, KMnO_4 . Die nach vorstehendem Verfahren gewonnene Kaliummanganatschmelze wird in der doppelten Menge heißem Wasser gelöst, und in die Lösung wird so lange Kohlensäure geleitet, bis die über dem entstehenden Niederschlag von Mangansuperoxydhydrat befindliche Flüssigkeit eine rotviolette Farbe angenommen hat:



Schon längere Zeit andauerndes Kochen der Kaliummanganatlösung genügt, um eine Überführung in das Permanganat zu bewirken:



Auch Oxydationsmittel, wie Salpetersäure, Chlor, Brom führen das mangansaure in das übermangansaure Salz über, und wird hiervon in der Technik Gebrauch gemacht.

Eigenschaften und Prüfung. Kaliumpermanganat KMnO_4 , Mol.-Gew. 158,03, kristallisiert in metallglänzenden, fast schwarzen, rhombischen Prismen, welche sich in 16 T. Wasser von 15° und in 3 T. siedendem Wasser mit violetter Farbe lösen. Kaliumpermanganat führt Ferro- in Ferrisalze über und gibt auch in Berührung mit einer großen Zahl organischer Stoffe leicht einen Teil seines Sauerstoffes ab; es ist ein kräftiges Oxydationsmittel.

Verläuft diese Oxydation bei Gegenwart einer genügenden Menge Säure, so wird das Permanganat zu Manganoxydulsalz reduziert, und aus 2 Molekeln Permanganat werden 5 Atome Sauerstoff für Oxydationszwecke frei:

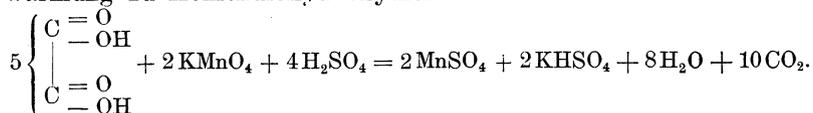


In neutraler oder alkalischer Lösung zersetzt sich das Kaliumpermanganat bei der Oxydation unter Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat, indem aus 2 Molekeln Permanganat 3 Atome Sauerstoff für Oxydationszwecke frei werden:



Bringt man leicht oxydierbare Stoffe, wie Alkohol, Aldehyd u. s. w. mit Permanganat in Berührung, so findet zuweilen Entzündung statt. Durch Zusammenreiben des trockenen Salzes mit Schwefel, Jod u. s. w. entstehen heftige Explosionen. Bringt man eine Kaliumpermanganatlösung an die Hände, auf Holz oder Papier, so ruft sie darauf eine Braunfärbung hervor, welche auf die Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat zurückzuführen ist.

Oxalsäure wird durch Kaliumpermanganat bei Gegenwart verdünnter Schwefelsäure in wässriger Lösung schon bei geringer Erwärmung zu Kohlendioxyd oxydiert:



Man prüft Kaliumpermanganat auf Sulfat, Chlorid und Nitrat (s. Arzneibuch.)

Von dem Kaliumpermanganat wird in der organischen Chemie zu Oxydationen häufig Gebrauch gemacht. Auch als Reagens zur Prüfung verschiedener Arzneimittel wird Kaliumpermanganat benutzt. Medizinisch verwendet man es innerlich gegen ungenügende Menstruation und gegen Opiumvergiftung (Dosis 0,05 g bis 0,1 g) mehrmals täglich in Lösung; äußerlich als Desinfektionsmittel in Form von Gurgelwässern in 1%iger Lösung, in Form von Einspritzungen (1:1000) gegen Gonorrhoe.

Vor Licht geschützt aufzubewahren.

Nachweis der Manganverbindungen.

Manganverbindungen geben beim Schmelzen mit Soda und Salpeter auf dem Platinblech eine grün gefärbte Schmelze (Kaliummanganat), welche sich in Wasser beim Erwärmen und nach kurzem Stehen mit rotvioletter Farbe (Kaliumpermanganat) löst.

Erhitzt man in einem Reagenzglas etwas Bleisuperoxyd (PbO_2) oder etwas Mennige (Pb_3O_4) mit überschüssiger, mäßig verdünnter Salpetersäure, fügt hierzu die salpetersaure, von Salzsäure freie Lösung der auf Mangan zu prüfenden Substanz und erhitzt zum Kochen, so erscheint nach dem Absetzen bei Gegenwart von Mangan die überstehende Flüssigkeit rot gefärbt.

Schwefelammon ruft in den Lösungen der Manganosalze in der Kälte einen fleischfarbenen Niederschlag von Schwefelmangan (Mangansulfür) hervor.

Nickel.

Niccolum. Ni = 58,68. Zwei- und dreiwertig. Nickel wurde 1751 von Cronstedt und Bergmann als Element erkannt.

Vorkommen. In kleiner Menge findet sich Nickel in Meteorsteinen, auf der Erde hauptsächlich in Verbindung mit Arsen und Schwefel. Es kommt meist in Begleitung von Kobalt vor. Die wichtigsten Nickelerze sind der Kupfernichel, NiAs, und der Nickelglanz, NiAsS.

Gewinnung. Die Gewinnung des Nickels fällt mit derjenigen des Kobalts zusammen. Es werden die Nickelerze (Kupfernichel oder Nickelglanz) bzw. die Kobalterze (Speiskobalt) zunächst wiederholt geröstet, wobei sich Schwefel größtenteils als schweflige Säure, Arsen als arsenige Säure verflüchtigt. Der Rückstand wird mit Salzsäure ausgekocht, die Lösung mit Salpetersäure oxydiert und das Eisen unter vorsichtigem Zusatz von Calciumcarbonat oder Natriumcarbonat ausgefällt. Das wieder sauer gemachte Filtrat sättigt man

mit Schwefelwasserstoff, wodurch Kupfer und Wismut abgeschieden werden, verjagt den überschüssigen Schwefelwasserstoff durch Erwärmen und fällt durch vorsichtigen Zusatz von Chlorkalklösung das Kobalt als Kobaltoxyd aus, während aus dem Filtrate das Nickel durch Sodalösung niedergeschlagen wird.

Eigenschaften und Verbindungen. Nickel ist ein grauweißes glänzendes Metall, welches sich an der Luft unverändert hält. Spez. Gew. 8,90. Schmelzp. gegen 1500°. Nickel findet Verwendung zur Herstellung verschiedener Legierungen (Neusilber, Alfénide, Christofle) und zum Vernickeln eiserner oder anderer metallener Gerätschaften, um sie vor der Einwirkung der Luft zu schützen. Neusilber besteht aus 50% Kupfer, 25% Nickel und 25% Zink. Die deutschen Nickelmünzen entalten 75% Kupfer und 25% Nickel. Eine Eisen-Nickellegierung, der Nickelstahl, hat technische Bedeutung; er wird u. a. zur Herstellung von Panzerplatten benutzt. Frisch reduziertes Nickelmetall wird als Katalysator bei Wasserstoffanlagerungen (Hydrierungen) in ungesättigte organische Verbindungen benutzt, z. B. zur Härtung der Fette.

Oxyde und Hydroxyde des Nickels. Natronlauge fällt aus einer Nickelsalzlösung hellgrünes Nickelhydroxydul ($\text{Ni}(\text{OH})_2$), das beim Glühen in dunkelgrünes Nickeloxydul übergeht. Läßt man Natronlauge auf Nickelsalzlösungen bei Gegenwart von Oxydationsmitteln, wie Chlor oder Brom einwirken, so fällt schwarzbraunes Nickelhydroxyd:



Nickelsulfat, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, kristallisiert in grünen rhombischen Prismen. Es bildet mit Ammoniumsulfat ein gut kristallisierendes Salz von der Zusammensetzung $\text{NiSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Man benutzt das Doppelsalz zur galvanischen Vernickelung des Eisens und anderer Metalle. Diese werden als negative Elektroden in eine gesättigte Lösung des Nickelammoniumsulfats eingetaucht, während als positive Elektrode eine Platte aus metallischem Nickel dient. Dieses löst sich in dem Maße auf, wie Nickel aus der Lösung auf der negativen Elektrode niedergeschlagen wird, so daß das Bad stets die gleiche Stärke und Neutralität behält.

Nachweis der Nickelverbindungen.

Nickel wird aus neutraler oder ammoniakalischer Lösung durch Schwefelwasserstoff als schwarzes Nickelsulfid gefällt, das von verdünnter Salzsäure nicht gelöst wird, leicht löslich aber in Königswasser ist. Versetzt man eine Nickelsalzlösung mit Natronlauge, so scheidet sich hellgrünes Nickelhydroxydul ab. Fügt man zu einer Nickelsalzlösung soviel Kaliumcyanidlösung, daß sich der anfänglich entstandene Niederschlag wieder gelöst hat, dann Natriumhypochlorit, so scheidet sich beim Erhitzen schwarzes Nickelhydroxyd ab.

Kobalt.

Cobaltum. Co = 58,97. Zwei- und dreiwertig. Kobalt wurde 1735 von Brandt in Stockholm als Element erkannt.

Vorkommen. Meist in Begleitung von Nickel in der Natur. In sehr kleiner Menge kommt es gediegen im Meteoreisen vor. Die

wichtigsten Kobalterze sind der Speiskobalt, CoAs_2 , und der Glanzkobalt, CoAsS .

Gewinnung s. Nickel!

Eigenschaften und Verbindungen. Kobalt ist ein weißes, glänzendes Metall mit einem schwach rötlichen Schein. Spez. Gew. 8,9. Schmelzpunkt gegen 1500° . Kobalt wird vom Magneten angezogen und von der Luft wenig verändert. Wird es an der Luft erhitzt, so überzieht es sich mit einer Oxydschicht. Die wasserhaltigen Salze des Kobalts sind rot, die wasserfreien violett oder blau gefärbt.

Kobalt bildet zwei Reihen von Verbindungen: In den Kobaltverbindungen ist es zweiwertig, in den Kobaltverbindungen dreiwertig. Letztere sind nur wenig beständig, jedoch haben sie große Neigung, beständige komplexe Salze zu bilden. Von dieser Eigenschaft wird Gebrauch gemacht, um Kobalt von Nickel zu trennen.

Kobaltochlorid, Kobaltchlorür, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, rote Kristalle, die beim Erhitzen in das wasserfreie blau gefärbte Salz übergehen. Diese Eigenschaft des Salzes benutzt man zur Bereitung einer „sympathetischen Tinte“.

Läßt man Schriftzüge, welche mit einer Lösung von Kobaltchlorür hergestellt sind, auf dem Papier eintrocknen, so bemerkt man keine Färbung; wird das Papier jedoch erwärmt, so erscheinen infolge des Verdampfens von Wasser die Schriftzüge mit blauer Farbe.

Kobaltonitrat, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, bildet rote Kristalle (das wasserfreie Salz ist blau gefärbt), deren Lösung in der Lötrohranalyse benutzt wird (s. Nachweis der Aluminium- und der Zinkverbindungen).

Kobaltsilikate. Die Verbindung des Kobalts mit Kieselsäure, das Kobaltosilikat, bildet in Vereinigung mit Kaliumsilikat den unter der Bezeichnung Smalte bekannten blauen Farbstoff, welcher gewöhnlich durch Zusammenschmelzen gerösteter Kobalterze mit Glasmasse bereitet wird. Unter dem Namen Kobaltultramarin oder Thénards Blau wird ein als Malerfarbe benutzter Stoff verstanden, welcher durch Fällen einer Lösung von Alaun und Kobaltonitrat mit Soda und Glühen des mit Wasser gewaschenen Niederschlags bereitet wird. Kobaltultramarin ist eine Kobaltaluminiumverbindung.

Nachweis der Kobaltverbindungen.

Die Kobaltverbindungen färben die Phosphorsalzprobe schön blau. Durch Schwefelwasserstoff wird aus neutraler oder ammoniakalischer Kobaltsalzlösung schwarzes Kobaltosulfid, CoS , gefällt, das von verdünnter Salzsäure nicht gelöst wird, leicht löslich aber in Königswasser ist. Aus essigsaurer Lösung fällt Kaliumnitrit ein komplexes Salz: gelbes, kristallinisches Kaliumkobaltnitrit, $\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$.

9. Platinmetalle.

Platin. Iridium. Osmium. Palladium. Rhodium. Ruthenium.

Platin.

Platinum. $\text{Pt} = 195,2$. Zwei- und vierwertig. Das Platin gelangte um die Mitte des vorigen Jahrhunderts aus Südamerika nach Europa und wurde

von Wollaston und Scheffer als eigentümliches Metall erkannt. Der Name leitet sich ab vom spanischen *platinja* = silberähnlich.

Vorkommen. Als Platinerz, das ist eine Legierung des Platins mit den ihm nahestehenden Metallen Iridium, Osmium, Palladium, Rhodium, Ruthenium, auch Blei. Den Platinmetallen sind meist noch beigemengt Gold, Silber, Kupfer und Eisen. Die Hauptfundstätten für das Platinerz sind besonders der Ural, ferner Peru, Brasilien, Kolumbien, Kanada, Kalifornien, Mexiko, Borneo, Sumatra, Neu-Süd-Wales.

Rohplatin enthält 70—85 % Platin, einige Prozent Eisen, häufig etwas Gold; der Rest sind die vorstehend erwähnten sog. Platinbegleitmetalle.

Gewinnung. Das Platinerz wird zunächst auf mechanischem Wege durch Waschen und Schlämmen von Verunreinigungen, wie Sand, erdigen Beimengungen u. s. w. befreit. Osmium und Ruthenium lassen sich dadurch leicht trennen, daß sie von Oxydationsmitteln in flüchtige Sauerstoffverbindungen übergeführt werden können. Hierauf wird der Rückstand mit kaltem Königswasser behandelt. Darin lösen sich Gold, Eisen, Kupfer. Sodann kocht man den Rückstand mit Königswasser aus, wodurch Platin, sowie kleine Mengen Iridium, Palladium, Rhodium und Ruthenium in Lösung gehen. Diese Lösung wird zur Trockene verdampft, und der Rückstand auf etwa 125° erhitzt. Hierbei werden die Chloride des Palladiums und Iridiums zu Chlorüren reduziert. Man nimmt mit salzsäurehaltigem Wasser auf, filtriert von jenen Chlorüren ab und versetzt die stark eingeeengte Lösung mit Ammoniumchlorid, worauf sich ein gelber, kristallinischer Niederschlag, aus Ammonium-Platinchlorid (Platinsalmiak), $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$, bestehend, abscheidet. Beim Erhitzen desselben verflüchtigen sich Ammoniumchlorid und Chlor, und Platin bleibt im schwammförmigen Zustande (Platinschwamm) zurück. Im Kalktiegel kann der Platinschwamm vor dem Knallgasgebläse niedergeschmolzen und in eine zusammenhängende, stark metallglänzende Masse umgewandelt werden. Platinmohr ist ein schwarzes, schweres Pulver, welches Platin in sehr feiner Verteilung darstellt. Man erhält es durch Reduktion von Platinverbindungen auf nassem Wege mittelst Zucker oder Formaldehyd in alkalischer Lösung.

Eigenschaften. Silberweißes, glänzendes Metall mit einem schwachen Stich ins Stahlgraue. Spez. Gew. 21,48. Schmelzpunkt gegen 1750°. Nächst Gold und Silber ist Platin das dehnbarste Metall und läßt sich zu feinstem Draht ausziehen. Durch Verunreinigungen, besonders durch einen Gehalt an Iridium, wird die Dehnbarkeit beeinträchtigt.

An der Luft ist Platin bei jeder Temperatur beständig und wird von Mineralsäuren selbst beim Kochen nicht angegriffen. Durch Königswasser wird es gelöst. Eine Anzahl Metalle, wie Blei, Wismut, Zinn, bilden mit dem Platin Legierungen von niedrigerem Schmelzpunkt. Auch Schwefel, Phosphor, Arsen, Kohlenstoff greifen Platin an.

Platin findet zur Herstellung mancher Gerätschaften für das chemische Laboratorium (Platintiegel, -schalen, -draht, -löffel, -blech) und für chemische Fabriken (Abdampfschalen und Retorten in Schwefelsäurefabriken) vielfache Anwendung. Läßt man Wasserstoffgas auf Platinschwamm aufströmen (Döbereinersches Feuerzeug), so wird durch Kontaktwirkung eine so hohe Reaktionswärme erzeugt, daß Glühen des Platins und Entzündung des Wasserstoffs eintreten. Platinschwamm wird zur Zeit in großem Maßstabe zur Herstellung

von Selbstzündern bei Gasglühlicht benutzt. Platiniertes Asbest dient als Kontaksubstanz bei der Darstellung der Schwefelsäure nach dem Kontaktverfahren (s. dort). Aus der Gruppe der Platinmetalle wirkt besonders auch das Palladium als ausgezeichneter Katalysator für Wasserstoffübertragung an ungesättigte Verbindungen der organischen Reihe.

Das Platin bildet zwei Reihen von Verbindungen, in welchen es entweder zwei- (Platinverbindungen) oder vierwertig (Platinverbindungen) ist.

Von den Verbindungen sind wegen ihrer vielfachen Verwendung als Reagens Platinchlorid und Platinchlorid-Chlorwasserstoff wichtig.

Platinchlorid-Chlorwasserstoff, $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{HCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. 1 T. Platinblech wird in kleine Stücke zerschnitten und zunächst mit warmer Salpetersäure behandelt, um etwa vorhandene fremde Metalle zu entfernen, hierauf mit Wasser abgespült und mit einem Gemisch aus 6 T. Salzsäure (spez. Gew. 1,124) und 2 T. Salpetersäure (spez. Gew. 1,153) bei 30 bis 40° so lange erwärmt, bis das Platin gelöst ist.

Die Lösung wird auf dem Wasserbade zu einem dicken Sirup eingedunstet, mit Salzsäure gelöst, abermals eingedunstet, und dieses Verfahren so oft wiederholt, bis sämtliche Salpetersäure ausgetrieben ist. Hierauf verdampft man zur Trockene.

Platinchlorid-Chlorwasserstoff bildet eine braunrote, kristallinische Masse, welche an der Luft zerfließt, von Wasser, Alkohol und Äther leicht gelöst wird und mit Kaliumchlorid und Ammoniumchlorid (bzw. Kaliumhydroxyd und Ammoniak) schwer lösliche, gelbe, kristallinische Niederschläge liefert, welche der Zusammensetzung K_2PtCl_6 (Kalium-Platinchlorid) und $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ (Ammonium-Platinchlorid, Platinsalmiak) entsprechen.

Organische Chemie.

Chemie der Kohlenstoffverbindungen.

Alle organisch-chemischen Verbindungen enthalten Kohlenstoff; man nennt daher die organische Chemie auch die Chemie der Kohlenstoffverbindungen.

Bereits im anorganischen Teil wurden der Kohlenstoff und einige seiner einfacheren Verbindungen, so das Kohlenoxyd, das Kohlendioxyd und die entsprechenden Schwefelverbindungen des Kohlenstoffs behandelt. Die weitaus größte Mehrzahl der Kohlenstoffverbindungen pflegt zu einem besonderen Abschnitt, dem der organischen Chemie, zusammengefaßt zu werden.

Organisch-chemische Stoffe werden vom Pflanzen- und Tierorganismus gebildet oder auf künstlichem (synthetischem) Wege dargestellt. Die erste Synthese eines organisch-chemischen Stoffes führte 1828 Wöhler aus, welcher die künstliche Darstellung des Harnstoffs, dieses bis dahin nur als tierisches Stoffwechselprodukt bekannten Stoffes, lehrte.

Die Mehrzahl der organischen Verbindungen besteht aus den wenigen Elementen Kohlenstoff und Wasserstoff oder Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Eine kleinere Zahl von Verbindungen enthält Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff, bzw. Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff. Sonstige in organischen Verbindungen vorkommende Elemente sind: Schwefel, Phosphor und die Halogene. Berücksichtigt man aber, daß viele organisch-chemische Gruppierungen sich mit Metallen bzw. Metalloxyden und Metallsalzen vereinigen und auch Nicht-Metalle in organisch-chemische Stoffe auf künstlichem Wege eingeführt werden können, so vergrößert sich die Zahl möglicher organischer Verbindungen ins Ungemessene. Es wird wohl kein Element namhaft gemacht werden können, welches nicht auf geeignete Weise einem organischen Stoff einzuverleiben wäre.

Eine große Zahl organischer Stoffe zersetzt sich beim Erhitzen unter teilweiser Verkohlung. Erhitzt man über einer Flamme in einem Reagenzglas etwas Zucker oder Chinin oder ein Stückchen Holz, so beobachtet man, daß der obere Teil des Reagenzglases mit Wassertropfen beschlägt, während sich gleichzeitig brennbare Dämpfe entwickeln und schließlich schwarze Kohle zurück-

bleibt. Dieser kohlige Rückstand beweist die Anwesenheit von Kohlenstoff in dem betreffenden Stoffe, das Auftreten von Wassertropfen die Anwesenheit von Wasserstoff.

Kohlenstoff und Wasserstoff lassen sich auf die vorstehend beschriebene Weise nur in nicht flüchtigen Stoffen ermitteln, nicht aber, wenn es sich, wie beim Alkohol oder Äther, um unzersetzte flüchtige Substanzen handelt. Will man diese als organische Stoffe erweisen, so führt man den Kohlenstoff in eine gut charakterisierbare Verbindung, nämlich in Kohlendioxyd über, den Wasserstoff in Wasser. Das geschieht, indem man die Stoffe verbrennt und die Verbrennungsprodukte auffängt. Zu dem Zweck leitet man die Dämpfe der flüchtigen Verbindungen über glühend gemachtes Kupferoxyd, das hierdurch Sauerstoff verliert. Dieser dient zur Oxydation von Kohlenstoff und Wasserstoff zu Kohlensäure und Wasser. Kohlensäure kann daran erkannt werden, daß beim Einleiten des Gases in Kalk- oder Barytwasser eine Trübung bzw. Abscheidung von Calcium- oder Baryumkarbonat erfolgt. Die Wassertropfen setzen sich im kälteren Teil des Rohres, in welchem man die Dämpfe über das erhitzte Kupferoxyd geleitet hat, an oder können durch vorgelegtes Chlorcalcium zurückgehalten werden.

Nachweis von Stickstoff. Stickstoff weist man in organischen Stoffen dadurch nach, daß man eine kleine Menge (ca. 0,05 bis 0,1 g) der zu untersuchenden Substanz mit einem Stückchen metallischen Kaliums in einem Glasröhrchen anfangs vorsichtig, später stark glüht. War Stickstoff vorhanden, so hat Cyanbildung stattgefunden. Der Glührückstand wird mit Wasser ausgelaugt, die Lösung filtriert, diese mit einer sehr verdünnten Ferro-Ferrisalzlösung (z. B. Ferrosulfat und Ferrichlorid) versetzt, erwärmt und sodann mit Salzsäure schwach angesäuert. Die Bildung von Berlinerblau, kenntlich an einer Blaufärbung der Flüssigkeit oder an einem entstehenden blauen Niederschlag, beweist die Anwesenheit von Stickstoff in der organischen Verbindung.

Nachweis von Halogenen. Um Chlor, Brom, Jod in organischen Verbindungen nachzuweisen, bringt man diese mit einem vorher ausgeglühten, in einer Platinschlinge befestigten Stückchen Kupferoxyd in die Flamme des Bunsenbrenners. Bei Gegenwart von Halogen wird die Flamme blaugrün bis lebhaft grün gefärbt.

Jodhaltige organische Substanzen (z. B. Jodoform) entwickeln beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure violette Joddämpfe.

Nachweis von Schwefel und Phosphor. Beim Erhitzen von schwefel- und phosphorhaltigen organischen Substanzen mit rauchender Salpetersäure (eventuell im Einschmelzrohr) wird der Schwefel zu Schwefelsäure, der Phosphor zu Phosphorsäure oxydiert. Schwefelsäure gibt sich durch ihre Fällbarkeit mittelst Baryumchlorid zu erkennen, Phosphorsäure kann durch Magnesia-gemisch (s. Anorganischen Teil) als kristallinisches Ammoniummagnesiumphosphat niedergeschlagen werden.

Die quantitative Bestimmung der Elemente organischer Verbindungen bezeichnet man als Elementaranalyse. Man führt sie nach dem Liebig'schen Verfahren aus, indem man in einem Rohr von schwer schmelzbarem Glase die Substanzen mit Kupferoxyd oder Bleichromat verbrennt und die Verbrennungsprodukte Kohlendioxyd (aus dem Kohlenstoff erhalten) und Wasser (aus dem Wasserstoff erhalten) wägt. Bei Gegenwart von Stickstoff, Chlor und anderen Elementen in den organischen Verbindungen sind besondere Verfahren einzuschlagen. Auf eingehendere Angaben hierüber soll in diesem für Apothekereleven bestimmten Buche verzichtet werden, ebenso auf die Methoden zur Bestimmung der Molekulargröße organischer Verbindungen.

Physikalische Eigenschaften organischer Verbindungen.

Zur Charakterisierung organisch-chemischer Verbindungen zieht man ihre physikalischen Eigenschaften häufig zu Hilfe. Zu einer solchen Charakterisierung dienen:

1. Die Kristallform,
2. das spezifische Gewicht,
3. die Löslichkeit in verschiedenen Flüssigkeiten,
4. die optischen Eigenschaften (das optische Drehungsvermögen),
5. das elektrische Leitvermögen,
6. Schmelz- und Siedepunkt.

Durch Temperaturerhöhung wird eine große Zahl organischer Stoffe in ihrem Aggregatzustand verändert: feste Stoffe verflüssigen sich, flüssige gehen in Dampfform über, ohne hierbei eine Zersetzung zu erleiden. Andere organische Stoffe wieder lassen sich zwar durch Wärmezufuhr verflüssigen, können aber bei weiterer Erhitzung nicht unzersetzt in Dampfform übergeführt werden, sondern erleiden häufig unter Verkohlungen eine durchgreifende Zersetzung. Eine dritte Klasse organischer Stoffe läßt sich durch Erhitzen nicht in den flüssigen Zustand überführen, sondern verkohlt bei stärkerer Wärmezufuhr unter Entstehung flüchtiger Verbindungen.

Die Stoffe nun, welche sich unzersetzt schmelzen oder unzersetzt verflüchtigen lassen, können, weil der Eintritt des Schmelzens oder des Siedens bei einem feststehenden Temperaturgrad erfolgt, durch die Bestimmung desselben (Bestimmung des Schmelz- und Siedepunktes) charakterisiert werden. Da begleitende Verunreinigungen solcher Stoffe mit feststehendem Schmelzpunkt diesen erniedrigen, so liegt in der Bestimmung des Schmelzpunktes zugleich eine Reinheitsprüfung für die betreffende organische Verbindung. Der Siedepunkt von Flüssigkeiten erfährt durch Verunreinigungen ebenfalls eine Verschiebung.

Die Bestimmung des Schmelzpunktes.

(Nach dem Deutschen Arzneibuch.)

a) Bei allen Stoffen, ausgenommen Fette und fettähnliche Stoffe, wird die Bestimmung des Schmelzpunktes in einem dünnwandigen,

am unteren Ende zugeschmolzenen Glasröhrchen von höchstens 1 mm lichter Weite ausgeführt. In dieses bringt man so viel von der fein-

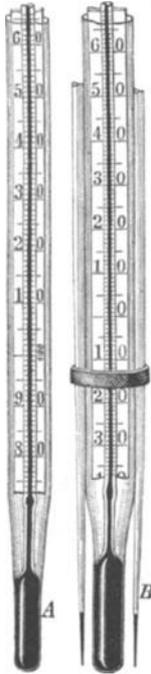


Abb. 44. Thermometer für die Schmelzpunktbestimmung.

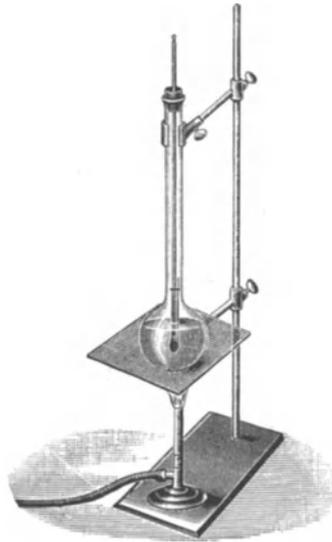


Abb. 45. Schmelzpunktbestimmung im Kölbchen.

gepulverten, vorher in einem Exsikkator über Schwefelsäure und, wenn nichts anderes vorgeschrieben ist, wenigstens 24 Stunden lang getrockneten Substanz, daß sie nach dem Zusammenrütteln eine auf dem Boden des Röhrchens 2 bis höchstens 3 mm hoch stehende Schicht bildet. Das Röhrchen wird hierauf an einem geeigneten Thermometer derart befestigt, daß die Substanz sich in gleicher Höhe mit dem Quecksilbergefaße des Thermometers befindet (s. Abb. 44). Darauf wird das Ganze in ein etwa 15 mm weites und etwa 30 cm langes Probirrohr gebracht, in dem sich eine etwa 5 cm hohe Schwefelsäureschicht befindet. Das obere, offene Ende des Schmelzröhrchens muß aus der Schwefelsäureschicht herausragen. Das Probirrohr setzt man in einen Rundkolben ein, dessen Hals etwa 3 cm weit und etwa 20 cm lang ist, und dessen Kugel einen Rauminhalt von etwa 80 bis 100 ccm hat (s. Abb. 45). Die Kugel enthält so viel Schwefelsäure, daß nach dem Einbringen des Probirrohres die Schwefelsäure etwa zwei Drittel des Halses anfüllt. Die Schwefelsäure wird erwärmt (es

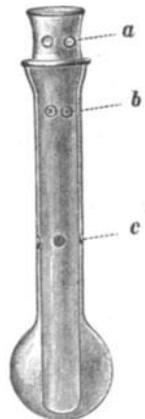


Abb. 46. Schmelzpunktbestimmung im Kölbchen mit Einsatzrohr.

wird dringend empfohlen, ein Drahtnetz zu verwenden, wie in Abb. 45 bei Gebrauch eines Kölbchens ohne Einsatzrohr veranschaulicht ist) und die Temperatur von 10° unterhalb des zu erwartenden Schmelzpunktes ab so langsam gesteigert, daß zur Erhöhung um 1° mindestens $\frac{1}{2}$ Minute erforderlich ist. Die Temperatur, bei der die undurchsichtige Substanz durchsichtig wird und zu durchsichtigen Tröpfchen zusammenfließt, ist als der Schmelzpunkt anzusehen.

Will man die Schmelzpunktbestimmung in einem Luftbade ausführen, so kann man hierzu sich gleichfalls des in Abb. 46 abgebildeten Apparates bedienen. Man bringt in das innere Einsatzrohr, das eine Öffnung bei *a* zum Ausgleich der erwärmten Luft besitzt, das mit der Kapillare verbundene Thermometer. In den Kolben gießt man konz. Schwefelsäure, so daß nach dem Einsetzen des inneren Rohres die Schwefelsäure höher steht als das Quecksilbergefäß des Thermometers. In dem äußeren Gefäß befindet sich bei *b* eine kleine Öffnung, die zum Auslaß der sich ausdehnenden erwärmten Luft dient. Bei *c* hat das Kolbenrohr kleine Einbuchtungen, um zu verhindern, daß das innere Rohr an die Glaswandung sich anlegt.

Das Erwärmen des Kolbens muß mit kleiner Flamme und sehr allmählich geschehen, um mit voller Sicherheit den betreffenden Schmelzpunkt feststellen zu können.

Von ähnlicher Konstruktion sind die Apparate von Roth. In diesen umgibt die Schwefelsäure das Luftbad so weit, daß der Quecksilberfaden des Thermometers im Luftbade das Niveau der Schwefelsäure nicht überragt.

b) Zur Bestimmung des Schmelzpunktes der Fette und fettähnlichen Stoffe wird das geschmolzene Fett in ein an beiden Enden offenes, dünnwandiges Glasröhrchen von $\frac{1}{2}$ bis 1 mm lichter Weite von U-Form aufgesaugt, so daß die Fettschicht in beiden Schenkeln gleich hoch steht. Das mit dem Fett beschickte Glasröhrchen wird 2 Stunden lang auf Eis oder 24 Stunden lang bei 10° liegen gelassen, um das Fett völlig zum Erstarren zu bringen. Darauf wird es an einem geeigneten Thermometer derart befestigt, daß das Fettsäulchen sich in gleicher Höhe mit dem Quecksilbergefäße des Thermometers befindet. Das Ganze wird in ein etwa 3 cm weites Probirrohr, in dem sich die zur Erwärmung dienende Flüssigkeit (ein Gemisch von Glycerin und Wasser zu gleichen Teilen) befindet, hineingebracht und die Flüssigkeit erwärmt. Die oberen, offenen Enden des Schmelzröhrchens müssen aus der Flüssigkeitsschicht herausragen. Das Erwärmen muß, um jedes Überhitzen zu vermeiden, sehr langsam vorgenommen werden. Die Temperatur, bei der das Fettsäulchen vollkommen klar und durchsichtig geworden ist, ist als der Schmelzpunkt anzusehen.

Es gibt viele Stoffe, die hinsichtlich ihrer Zusammensetzung völlig verschieden sind, aber den gleichen Schmelzpunkt besitzen. Mischt man zwei verschiedene Stoffe mit gleichem Schmelzpunkt zu gleichen Teilen und bestimmt nunmehr von neuem den Schmelzpunkt, so wird man ihn erniedrigt finden. Man benutzt dieses Verhalten, um festzustellen, ob zwei Stoffe von gleichem Schmelzpunkt identisch sind

oder nicht. Kennt man den einen Stoff hinsichtlich Zusammensetzung und Konstitution und will man erfahren, ob ein anderer von gleichem Schmelzpunkt ihm identisch ist, so mischt man eine kleine Probe dieser beiden Stoffe und bestimmt den Schmelzpunkt. Sind die Stoffe identisch, so wird eine Schmelzpunkterniedrigung nicht eintreten.

Zur Bestimmung des Siedepunktes kommen zwei verschiedene Verfahren nach dem Deutschen Arzneibuch zur Anwendung.

a) Soll durch die Untersuchung lediglich die Identität eines Arzneimittels festgestellt werden, so bedient man sich des zur Bestimmung des Schmelzpunktes vorstehend beschriebenen Apparates (Abb. 45 oder 46), indem man an dem Thermometer in der gleichen Weise wie oben beschrieben ein dünnwandiges, an einem Ende zugeschmolzenes Glasröhrchen von 3 mm lichter Weite befestigt und in dieses 1 bis 2 Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit sowie — zur Verhütung des Siedeverzugs — ein unten offenes Kapillarröhrchen gibt, das in einer Entfernung von 2 mm vom eintauchenden Ende eine zugeschmolzene Stelle besitzt. Man verfährt alsdann weiter wie bei der Bestimmung des Schmelzpunktes. Die Temperatur, bei der aus der Flüssigkeit eine ununterbrochene Reihe von Bläschen aufzusteigen beginnt, ist als der Siedepunkt anzusehen.

b) Soll durch die Bestimmung des Siedepunktes der Reinheitsgrad eines Stoffes festgestellt werden, so sind wenigstens 50 ccm des Stoffes aus einem Siedekölbchen von 75 bis 80 ccm Rauminhalt zu destillieren (Abb. 47). Das Quecksilbergefäß des Thermometers muß sich 1 cm unterhalb des Abflußrohres befinden. In die Flüssigkeit ist zur Verhütung des Siedeverzugs vor dem Erhitzen ein kleines Stück eines Tonscherbens zu geben; das Erhitzen ist in einem Luftbade vorzunehmen. Fast die gesamte Flüssigkeit muß innerhalb der im Einzelfall aufgestellten Temperaturgrenzen überdestillieren; Vorlauf und Rückstand dürfen nur ganz gering sein.



Abb. 47. Fraktionskölbchen für die Siedepunktbestimmung.

Zur Bestimmung des Erstarrungspunktes

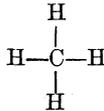
werden etwa 10 g des zu untersuchenden Stoffes in einem Probierrohr, in dem sich ein geeignetes Thermometer befindet, vorsichtig geschmolzen. Durch Eintauchen in Wasser, dessen Temperatur etwa 5° niedriger als der zu erwartende Erstarrungspunkt ist, wird die Schmelze auf etwa 2° unter dem Erstarrungspunkt abgekühlt und darauf durch Rühren mit dem Thermometer, nötigenfalls durch Einimpfen eines kleinen Kristalls des zu untersuchenden Stoffes, zum Erstarren gebracht. Der während des Erstarrens beobachtete höchste Stand der Quecksilbersäule ist als der Erstarrungspunkt anzusehen.

Kohlenstoffbindungen.

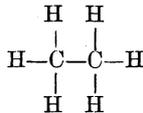
Zufolge der großen Neigung der Kohlenstoffatome, sich untereinander zu verbinden, ist eine außerordentlich große Anzahl von Kohlenstoffverbindungen möglich, obgleich nur wenige Elemente sich an ihnen beteiligen.

Betrachten wir zunächst die Verbindungen, in welchen nur Kohlenstoff- und Wasserstoffatome sich vorfinden und Kohlenstoffatome untereinander nur mit je einer Affinität verbunden sind.

Die Verbindung, in welcher nur ein Kohlenstoffatom vorhanden ist, dessen vier Wertigkeitseinheiten durch Wasserstoff gesättigt sind, ist das Methan:

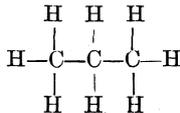


Eine aus 2 Kohlenstoffatomen bestehende Verbindung, in welcher die beiden Kohlenstoffatome mit je einer Wertigkeitseinheit verbunden sind und die freien Wertigkeitseinheiten der Kohlenstoffatome durch Wasserstoffatome, ist das Äthan:



Man kann die Entstehung dieser Verbindung sich so vorstellen, daß ein Wasserstoffatom des Methans durch den Rest einer anderen Molekel Methan — CH₃ ersetzt (substituiert) ist.

Eine aus drei Kohlenstoffatomen bestehende Verbindung kann aus der zwei Kohlenstoffatome enthaltenden hervorgehen durch Ersatz (Substitution) eines Wasserstoffatoms durch die —CH₃ Gruppe. Man erhält dann folgendes Bild:



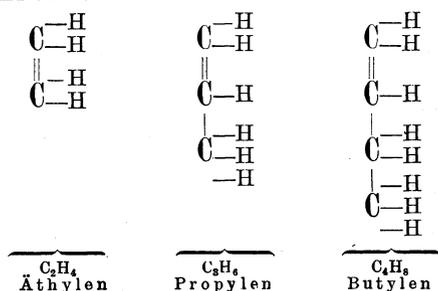
Der auf gleiche Weise entstehende Kohlenwasserstoff mit 4 Atomen Kohlenstoff wird die Zusammensetzung C₄H₁₀, der mit 5 die Zusammensetzung C₅H₁₂ haben.

Stellt man die erhaltenen Verbindungen zu einer Reihe zusammen, so bemerkt man eine Gesetzmäßigkeit derart, daß die benachbarten Glieder durch eine bestimmte, in der ganzen Reihe sich gleichbleibende Differenz voneinander unterschieden sind.

Diese Reihe, welche nach ihrem Anfangsglied, dem Methan, Methanreihe genannt wird, läßt sich durch die allgemeine Formel C_nH_{2n+2} ausdrücken. Die benachbarten Glieder dieser Reihe sind durch die Differenz CH₂ voneinander unterschieden. Die Stoffe bilden eine homologe oder isologe Reihe.

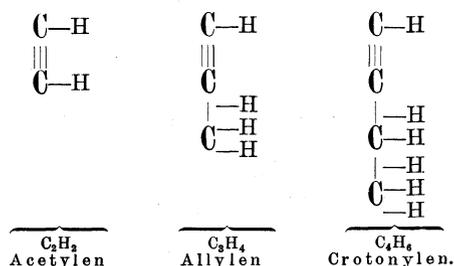
Während bei den Gliedern der Methanreihe je zwei Kohlenstoffatome nur mit einer Wertigkeitseinheit aneinander gekettet sind, gibt es auch Kohlenwasserstoffverbindungen, in welchen Kohlenstoffatome mit zwei oder drei Wertigkeitseinheiten untereinander verknüpft sind.

Mit zwei Wertigkeitseinheiten gebunden sind Kohlenstoffatome in der Äthylenreihe:



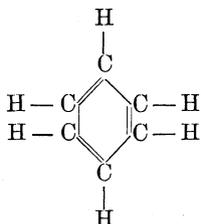
Die Äthylenreihe, welche der allgemeinen Formel C_nH_{2n} entspricht, ist ebenfalls eine homologe Reihe, da die benachbarten Glieder sich durch die feststehende Differenz (CH_2) unterscheiden.

Mit drei Wertigkeitseinheiten gebunden sind Kohlenstoffatome in der Acetylenreihe:



Für die Acetylenreihe gilt die allgemeine Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

Die Zahl der Kohlenstoff-Wasserstoffverbindungen und ihrer Abkömmlinge erfährt noch dadurch eine bedeutende Vermehrung, daß die untereinander verbundenen Kohlenstoffatome sich ringförmig zu schließen vermögen. Ein solcher Kohlenstoffring liegt in einem Stoffe vor, von welchem wiederum sich eine große Anzahl Abkömmlinge ableitet. Dieser Stoff ist das Benzol:



Die ringförmig miteinander verbundenen sechs Kohlenstoffatome bilden den Kern (Benzolkern), um welchen sich andere Elemente oder Gruppen von Elementen lagern.

In den Bindungsverhältnissen der Kohlenstoffatome untereinander zu einer offenen Kette oder zu einem Ringe ist ein Einteilungsgrund für die organischen Verbindungen in zwei große Klassen gefunden worden.

Die organischen Verbindungen mit offener, d. h. nicht in sich geschlossener Kohlenstoffkette können vom Methan, CH_4 , abgeleitet werden, indem Wasserstoffatome desselben durch andere Elemente oder Gruppen von Elementen ersetzt werden. Man nennt diese organischen Verbindungen daher Methanderivate, und weil zu ihnen die bekannte und wichtige Gruppe der Fette und Öle gehört, bezeichnet man die ganze Reihe als Fettr \ddot{u} he oder Aliphatische Reihe.

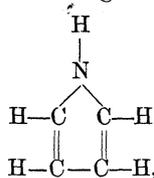
Die organischen Verbindungen, welchen ein geschlossener sechsgliedriger Kohlenstoffring, der Benzolkern, zugrunde liegt, heißen Benzolderivate, und da zu ihnen viele aromatisch riechende Verbindungen, wie Bittermandelöl, Vanillin, Cumarin u. a. gehören, bezeichnet man die ganze Reihe auch als Aromatische Reihe.

Neben den sechsgliedrigen Ringen sind noch andere „Ringe“ bekannt geworden, z. B. Drei-, Vier-, Fünf-, Sieben- und Acht-Ringe. Mit Rücksicht hierauf hat man die alte Einteilung der organisch-chemischen Stoffe in solche der Fettr \ddot{u} he und solche, die sich vom Benzol ableiten und als aromatische Stoffe bezeichnet wurden, aufgegeben. Man spricht heute von Kohlenstoffverbindungen mit offener Kette und solchen mit geschlossener Kette.

Letztere werden auch cykliche Verbindungen genannt. Wird der Ring nur von Kohlenstoffatomen gebildet, wie z. B. beim Benzol, so heißen die Verbindungen carbocyclische Verbindungen.

Nehmen an der Ringbildung aber außer Kohlenstoff auch andere Elemente teil, so bezeichnet man diese Verbindungen als heterocyclische.

Eine heterocyclische Verbindung ist z. B. das Pyrrrol:

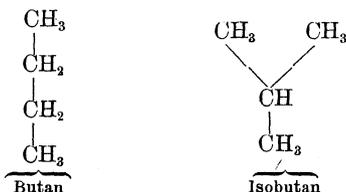


weil in dem Ringe die Kohlenstoffkette durch ein Stickstoffatom unterbrochen ist.

Isomerie. Je nach der verschiedenen Anordnung der einzelnen Atome in der Molekel einer organischen Verbindung können Stoffe bei gleicher procentischer Zusammensetzung und gleicher empirischer Formel verschiedene physikalische und

chemische Eigenschaften besitzen. Man nennt solche Stoffe isomer und spricht von einer Isomerie chemischer Stoffe.

Ein Beispiel der Isomerie liegt in dem Butan und Isobutan vor, deren verschiedenes physikalisches und chemisches Verhalten durch die in folgendem Bilde ausgedrückte verschiedene Anordnung der einzelnen Kohlenwasserstoffreste erklärt wird:



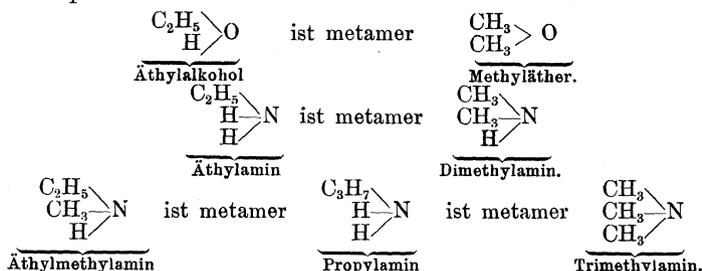
Isomerie bei Stoffen von verschieden großem Molekulargewicht heißt Polymerie.

Bei polymeren Stoffen unterscheiden sich die Verbindungen um ein Vielfaches voneinander:

Formaldehyd	hat die Molekularformel	$\text{C H}_2 \text{O}$	(n)
Essigsäure	" "	$\text{C}_2 \text{H}_4 \text{O}_2$	(2n)
Milchsäure	" "	$\text{C}_3 \text{H}_6 \text{O}_3$	(3n)
Traubenzucker	" "	$\text{C}_6 \text{H}_{12} \text{O}_6$	(6n).

Unter Metamerie versteht man insbesondere die Art der Isomerie, bei welcher Stoffe von gleicher prozentischer Zusammensetzung, gleicher empirischer Formel und gleicher Molekulargröße dadurch voneinander unterschieden sind, daß polyvalente Atome homologe Radikale verknüpft halten.

Beispiele:



Manche Stoffe zeigen in Lösungen und bei der Reaktion mit anderen Stoffen zwei isomere Formen, während sie im festen Zustand nur in einer Form bekannt sind. Man nennt solche Stoffe tautomer und die Erscheinung selbst Tautomerie.

Einteilung der Kohlenstoffverbindungen.

In den nachfolgenden Kapiteln ist eine Einteilung der Kohlenstoffverbindungen nach den drei großen Gruppen vorgenommen:

A. Verbindungen mit offener Kohlenstoffkette oder Fettreihe,

B. Carbocyclische Verbindungen,

C. Heterocyclische Verbindungen.

Unterabteilungen der carbocyclischen Verbindungen sind:

I. die Tri-, Tetra-, Penta- und Heptacarbocyclischen und

II. die Hexacarbocyclischen Verbindungen.

Zu der Gruppe II gehören die Benzolderivate oder aromatischen Verbindungen.

III. Mehrkernige Kohlenstoffverbindungen.

Von den heterocyclischen Verbindungen werden

I. fünfgliedrige Ringe,

II. sechsgliedrige Ringe

betrachtet.

A. Verbindungen mit offener Kohlenstoffkette oder Fettreihe (aliphatische Reihe).

I. Kohlenwasserstoffe.

a) Gesättigte Kohlenwasserstoffe.

(Grenzkohlenwasserstoffe, Paraffine, Äthane.)

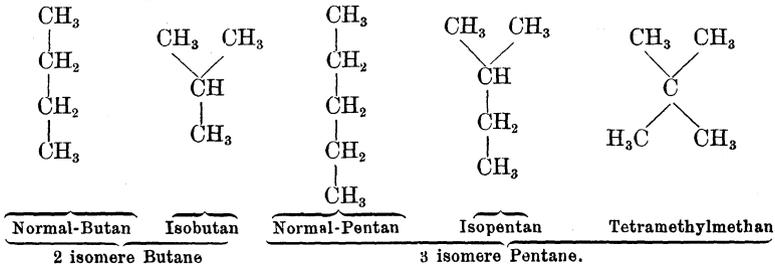
Die gesättigten Kohlenwasserstoffe sind Abkömmlinge des Methans, in welchen Kohlenstoffatome stets nur mit je einer Wertigkeitseinheit untereinander verbunden sind. Da diese Verbindungen somit als vollständig gesättigt bezeichnet werden können, also die Grenze der Sättigung erreicht haben, heißen sie auch Grenzkohlenwasserstoffe. Die Bezeichnung Paraffine leitet sich ab von „parum affinis“ (zu wenig verwandt), weil sie im allgemeinen durch sonst stark wirkende Stoffe gar nicht oder nur wenig angegriffen werden.

Gesättigte Kohlenwasserstoffe finden sich in der Natur weit verbreitet; ihre Bildung wird erklärt durch Zersetzung kohlenstoffreicher organischer Verbindungen bei Luftabschluß. Sie sind unter den bei der Fäulnis und Verwesung organischer Stoffe sich bildenden Zersetzungsprodukten beobachtet worden; sie entstehen bei der trockenen Destillation von Holz, Steinkohlen, Braunkohlen und bilden auch die Hauptbestandteile des Erdöls oder Petroleums.

Die gesättigten Kohlenwasserstoffe lassen sich in einer homologen Reihe zusammenstellen, deren Anfangsglied das Methan, CH_4 , ist:

Methan	C_1H_4	Heptan	C_7H_{16}
Äthan	C_2H_6	Oktan	C_8H_{18}
Propan	C_3H_8	Nonan	C_9H_{20}
Butan	C_4H_{10}	Dekan	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$
Pentan	C_5H_{12}	Undekan	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$
Hexan	C_6H_{14}	Dodekan	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ u. s. w.

Jedes nächstfolgende Glied dieser Reihe ist von dem vorhergehenden durch ein Plus von CH_2 unterschieden und kann entstanden gedacht werden durch Ersatz eines Wasserstoffatoms des vorhergehenden Gliedes durch die Methylgruppe CH_3 . Findet dieser Ersatz eines an ein Endkohlenstoffatom gebundenen Wasserstoffatoms statt, so entstehen die normalen, im anderen Falle werden isomere Äthane gebildet. Während von den gesättigten Kohlenwasserstoffen C_2H_6 und C_3H_8 nur je eine Verbindung möglich ist, gibt es vom Butan bereits 2 Isomere, vom Pentan 3 Isomere und so fort in steigender Mehrheit.



Die Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe der Methanreihe entspricht der allgemeinen Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. Die vier ersten Glieder der Methanreihe sind bei mittlerer Temperatur gasförmig, das fünfte bis zum sechzehnten Glied (C_5H_{12} bis $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$) leicht bewegliche Flüssigkeiten, die mit zunehmender Molekulargröße dickflüssiger werden. Die höheren Glieder der Reihe sind feste Stoffe.

Methan, Sumpfgas, Grubengas, leichter Kohlenwasserstoff, CH_4 , entströmt an verschiedenen Stellen dem Erdboden; die heiligen Feuer von Baku am Kaspischen Meere sind brennendes Sumpfgas, dem andere Stoffe, wie Stickstoff, Kohlendioxyd, Dämpfe von Steinöl u. s. w. beigemischt sind. Im Leuchtgas ist Methan enthalten. In Stein- und Braunkohlengruben entsteht es infolge der langsamen Zersetzung der Kohlen und bildet, mit Luft gemengt, ein sehr explosives Gemisch, welches, durch Grubenlichter entzündet, die gefürchteten schlagenden Wetter oder feurigen Schwaden in Bergwerken hervorruft. Zur Abwendung der Gefahr der Entzündung solcher Grubengemische benutzt man in Bergwerken die Davysche Sicherheitslampe (Abb. 48) eine mit feinem Drahtgeflecht umgebene Lampe.

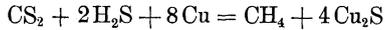


Abb. 48. Davysche Sicherheitslampe.

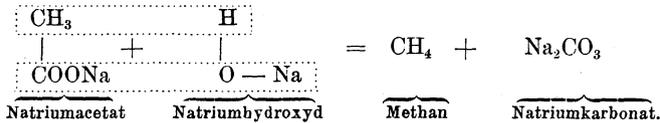
Treten explosive Gasmische durch das Drahtgeflecht zu der Flamme, so findet innerhalb des von dem Drahtnetz umgebenen Teiles der Lampe eine kleine Explosion statt, der zufolge die Lampe erlischt: Der Bergmann ist hierdurch gewarnt. Das feinmaschige Drahtgewebe verhindert, daß die Flamme nach außen hindurch schlägt.

Reines Methan läßt sich auf künstlichem Wege darstellen:

1. indem man ein Gemenge von Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff über glühendes Kupfer leitet:



2. indem man ein Gemenge von Natriumacetat und Natriumhydroxyd (man verwendet am besten Natronkalk, ein Gemisch von $2\text{NaOH} + \text{Ca}(\text{OH})_2$) erhitzt:



Methan ist ein farb- und geruchloses Gas, das mit schwach leuchtender Flamme brennt. Spez. Gew. 0,559 (Luft = 1).

Äthan, C_2H_6 , ist ein Bestandteil des Leuchtgases und findet sich unter den aus Steinölquellen entweichenden gasförmigen Stoffen. Es bildet ein farbloses, mit bläulicher, schwach leuchtender Flamme brennendes Gas.

Propan, C_3H_8 , kommt im rohen amerikanischen Erdöl vor und bildet ein farbloses brennbares Gas, das sich durch hohen Druck verflüssigen läßt. Sdp. = -37° .

Aus höheren Homologen der Methanreihe setzt sich im wesentlichen das Erdöl oder Petroleum zusammen.

Petroleum, Erdöl, Steinöl, Mineralöl, Bergöl, Naphtha, Oleum Petrae, bildet eine leicht brennbare Flüssigkeit, die in verschiedenen Ländern des Erdballs in verschiedenen Gesteinsschichten sich findet. Die bedeutendsten Petroleumgebiete sind Pennsylvanien, welches den Handelsmarkt mit amerikanischem Petroleum hauptsächlich versorgt, und Baku nebst seiner Umgebung, wo das kaukasische Petroleum gewonnen wird. Neuerdings werden auch in Rumänien nicht unerhebliche Mengen Erdöl gefördert und zur Gewinnung von Leuchtpetroleum und Maschinenölen benutzt. Die Provinz Hannover liefert nur bescheidene Mengen Erdöl.

Das rohe Erdöl wird durch die Gesteinsschichten hindurch, von welchen es eingeschlossen wird und sich vielfach unter starkem Druck findet, mittelst Bohrlöcher erreicht und fließt aus diesen dann entweder freiwillig aus oder wird durch Pumpen emporgehoben. Nach Engler ist die Bildung des Erdöls auf animalischen Ursprung zurückzuführen, indem Tierleiber, an bestimmten Stellen des Meeres zusammengeschwemmt, mit der Zeit von Kalk- und Tonschlamm bedeckt wurden und hiermit erhärteten. Unterlagen solche Sedimentärschichten späterem Druck, vielleicht verbunden mit Erhöhung der Temperatur, so waren die Bedingungen zur Entstehung des Erdöls gegeben. Die stickstoffhaltige Substanz ist rascher Fäulnis und Verwesung unterworfen, während die Fettbestandteile eine große Beständigkeit besitzen. Daß aus Fetten unter hohem Druck und bei hoher Temperatur Kohlenwasserstoffe als Zersetzungsprodukte gebildet werden, welche mit denen des Petroleums große Übereinstimmung zeigen, hat C. Engler durch den Versuch bestätigt gefunden.

Nach A. F. Stahl, Kraemer und Spilker haben Diatomeen das Material zur Petroleumbildung geliefert. Durch periodische Hebungen und Senkungen der Ufer, bzw. durch das jedesmalige Zurücktreten des Meeres seien eine Anzahl größerer und kleinerer Seen vom Meer abgeschnitten worden, worin sodann Diatomeen wucherten, während das salzige Wasser sich immer mehr und mehr konzentrierte. Durch Regengüsse lösten sich die teilweise ausgeschiedenen Salze wieder auf, und der frisch hinzugekommene Schlamm wurde von Diatomeen durchsetzt, bis so im Laufe von Jahrtausenden die ursprünglichen Seen sich füllten und mit dem Sand der Umgebung ausglich. Erneutes Senken und Heben der Ufer schuf so die Bitumenablagerungen, welche mit ihren Diatomeenresten das Material für die Erdölbildung abgaben.

Das rohe Erdöl wird, bevor es zu Leuchtzwecken in den Verkehr gelangt, einer Reinigung unterworfen und von begleitenden Stoffen befreit, die ihrerseits wiederum eine wichtige Anwendung finden. Die Reinigung des rohen Erdöls geschieht meist durch Behandeln mit konz. Schwefelsäure, Filtration durch ein Aluminiumsilikat (Florida-Ton eignet sich hierzu besonders gut) und nachfolgende fraktionierte Destillation.

Bei der Destillation des Rohpetroleums entweichen zunächst gasförmige Kohlenwasserstoffe, welche in Amerika als Heizmaterial benutzt werden. Die bei den verschiedenen Temperaturen destillierenden Stoffe heißen:

Rhigolen,	zwischen	18°	und	37°	siedend
Canadok,	„	37°	und	50°	„
Petroleumäther,					
Petroleumbenzin,	„	50°	und	75°	„
Ligroin,	„	75°	und	120°	„
Putzöl,	„	120°	und	150°	„
Leuchtpetroleum,	„	150°	bis	270°	„
Schmieröl, Möhrings Öl,	„	270°	bis	310°	„
Paraffin, Vaseline			über	310°	„

Petroleumäther, Petroleumbenzin, Benzinum Petrolei, wird vom deutschen Arzneibuch für die Verwendung zugelassen, wenn er zwischen 50° und 75° bei der Destillation übergeht und eine farblose, leicht bewegliche, nicht fluoreszierende Flüssigkeit vom spez. Gewicht 0,666 bis 0,686 darstellt. Petroleumäther ist leicht entzündlich. Mit absolutem Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, fetten und ätherischen Ölen ist er mischbar. Unter Einwirkung des Lichtes und der Luft nimmt er Sauerstoff auf, wodurch Siedepunkt und spezifisches Gewicht sich erhöhen.

Petroleumäther besteht im wesentlichen aus den Kohlenwasserstoffen Pentan, C_5H_{12} , und Hexan, C_6H_{14} .

Ein gegen 80°—90° siedendes Benzin ist das Brönnersche Fleckwasser, das in seinen Eigenschaften dem Petroleumäther ähnlich ist und im wesentlichen aus den Kohlenwasserstoffen Hexan, C_6H_{14} , und Heptan, C_7H_{16} , besteht.

Benzin findet Anwendung als Fleckwasser (zur „chemischen Wäsche“), zur Erzeugung der Triebkraft für Automobile und zur Entfettung der Knochen.

Auch die nachfolgenden höher siedenden Destillate Ligroin und Putzöl werden zu ähnlichen Zwecken wie das Benzin, das Putzöl auch zum Reinigen von Maschinenteilen, zum Lösen von Asphalt, Kautschuk, zur Herstellung von Lacken u. s. w. gebraucht.

Leuchtpetroleum, Erdöl, Steinöl, raffiniertes Petroleum, wird unter sehr wechselnder Bezeichnung in den Verkehr gebracht und bildet eine farblose oder schwach gelbliche, bläulich fluoreszierende, unangenehm riechende Flüssigkeit, deren Siedepunkt zwischen 150° und 270° liegt, und deren spez. Gew. 0,790 bis 0,810 beträgt.

Es besteht im wesentlichen aus den Kohlenwasserstoffen der Methanreihe C_9H_{20} bis $C_{15}H_{32}$. Das kaukasische und rumänische Erdöl enthalten auch cyclische Kohlenwasserstoffe, sowie sauerstoffhaltige Stoffe. Das Leuchtpetroleum soll von niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen, deren Anwesenheit bei Verwendung zu Leuchtzwecken eine Explosionsgefahr bedingt, frei sein.

Zur Prüfung des Leuchtpetroleum auf einen Gehalt an niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen bedient man sich des Abelschen Petroleumprüfers.

Dieser Apparat gestattet, den Temperaturgrad genau festzustellen, bei welchem das Petroleum an die über ihm befindliche Luft so viel Dämpfe abgibt, daß dieses Gemisch beim Nähern einer kleinen Flamme sich entzündet. Man nennt diesen Temperaturgrad den Entflammungspunkt des Petroleum. Nach der kaiserl. Verordnung vom 24. Febr. 1882 ist das gewerbsmäßige Verkaufen und Feilhalten von Petroleum, welches unter einem Barometerstand von 760 mm schon bei einer Erwärmung auf weniger als 21 Grad des 100teiligen Thermometers entflammbare Dämpfe entweichen läßt, nur in solchen Gefäßen gestattet, welche auf rotem Grunde in deutlichen Buchstaben die nicht verwischbare Inschrift „Feuergefährlich“ tragen.

Schmieröl und Vaseline. Die nach Abdestillieren des Leuchtpetroleum hinterbleibenden Anteile werden durch Destillation in einen bei normaler Temperatur flüssig bleibenden Anteil, der nach dem Entfärben und Desodorieren mit Tonerdesilikat als Maschinenöl benutzt wird, und einen salbenförmig erstarrenden Anteil geschieden. Letzterer führt den Namen Vaseline. Es ist eine gelbe, durchscheinende, zähe Masse von gleichmäßiger, weicher Salbenkonsistenz und schmilzt beim Erwärmen zu einer klaren, gelben, blau fluoreszierenden Flüssigkeit. Vaseline ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Weingeist, leicht löslich in Chloroform und in Äther. Es schmilzt bei 35° bis 40° .

Durch einen Bleichprozeß wird aus gelbem Vaseline (Vaselinum flavum) weißes hergestellt (Vaselinum album). Das gelbe wie das weiße Produkt werden zur Bereitung von Salben, zum Einfetten der Deckel für Exsikkatoren u. s. w. benutzt. Die Vaseline sollen von Säuren und Alkalien, die von der Reinigung herrühren können, frei sein und auch keine verseifbaren Fette oder Harze enthalten (s. Arzneibuch).

Das früher unter dem Namen *Oleum petrae*, *Ol. petrae italicum*, Bergöl, *Bergnaphtha* offizinelle Petroleum kam aus Italien zu uns, neuerdings auch aus Galizien, Siebenbürgen, Rumänien und bildet eine klare, gelbliche oder rötliche, bläulich fluoreszierende Flüssigkeit vom spez. Gew. 0,75 bis 0,85. Es besteht aus verschiedenen Kohlenwasserstoffen der Methanreihe, welchen aromatische Kohlenwasserstoffe und harzartige Stoffe beigemischt sind. Das russische Petroleum (Kaukasisches Erdöl, Erdöl von Baku) besteht aus gegen 80% cyclischen Kohlenwasserstoffen der Formel C_nH_{2n} , den Naphthenen.

Paraffin, kommt in dem Erdöle gelöst vor und wird in fester Form, durch Verdunstung des Erdöls entstanden, als Erdwachs oder Ozokerit in verschiedenen Gegenden (Galizien, in der Moldau, in Siebenbürgen u. s. w.) angetroffen. Auch bei der trockenen Destillation von Braunkohlen oder Torf wird Paraffin erhalten.

Zur Gewinnung des Paraffins aus dem Braunkohlenteer wird dieser unter Hinzufügung einer kleinen Menge Ätzkalk einer nochmaligen Destillation unterworfen und das Destillat je nach dem Siedepunkte in einen paraffinarmen und einen paraffinreichen Anteil zerlegt. Als Vorlauf erhält man hierbei ein leicht siedendes Öl, das Photogen, als Teeröl von mittlerem Siedepunkt rohes Solaröl, sodann hochsiedende Paraffinöle, welche unter Paraffinausscheidung erstarren. In den Retorten bleibt Pech zurück. Die Destillate werden zunächst mit Natronlauge behandelt. Hierdurch werden ihnen Phenole und Säuren entzogen; durch nachfolgendes Behandeln mit konz. Schwefelsäure in den Wäschern werden basische Produkte (Pyridinbasen) abgeschieden, aber auch ein Teil der ungesättigten Kohlenwasserstoffe wird von der Schwefelsäure aufgenommen, ein anderer Teil unter dem Einfluß derselben in höher siedende Kohlenwasserstoffe umgewandelt. Hierauf wird mit Wasser gewaschen und nochmals destilliert.

Das feste Paraffin bildet nach seiner völligen Reinigung einen geruchlosen, durchscheinenden, glänzenden Stoff von bläulichweißer Farbe. Je nach seiner Herkunft schmilzt das Paraffin zwischen 40° und 85°.

Die Paraffinsorten finden eine mannigfache Anwendung (zur Herstellung von Kerzen, zum Durchtränken von Papier, Holz, Gips, als Schmiermittel, als Ersatz des gelben und weißen Waxes, zur Bereitung von Paraffinsalbe des Arzneibuches u. s. w.).

Paraffinum solidum, Festes Paraffin, Ceresin. Hierunter versteht das Arzneibuch einen aus gebleichtem Ozokerit gewonnenen Stoff, welcher bei 68° bis 72° schmelzen soll und eine feste, weiße, mikrokristallinische, geruchlose Masse bildet.

Paraffinum liquidum, Flüssiges Paraffin, wird nach dem Arzneibuch aus den über 360° siedenden Anteilen des Petroleums gewonnen und ist eine farblose, klare, nicht fluoreszierende ölartige Flüssigkeit ohne Geruch und Geschmack, welche mindestens das spez. Gew. 0,885 haben soll. Festes und flüssiges Paraffin sollen frei sein von Säuren und beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure keine organischen Verunreinigungen anzeigen (s. Arzneibuch).

Durch Zusammenschmelzen von 4 T. festem Paraffin, 5 T. flüssigem und 1 T. Wollfett erhält man das Unguentum Paraffini, die Paraffinsalbe, welche zur Bereitung von Salben Verwendung findet.

Ichthyol. Bei der trockenen Destillation bituminöser schwefelhaltiger Schieferöle, wie sich solche bei Seefeld in Tirol und in benachbarten Gebieten finden, wird ein eigenartig riechendes, braunes, teerartiges Öl erhalten, das neben Kohlenwasserstoffen schwefelhaltige Bestandteile enthält. Man nennt dieses Produkt Ichthyolrohöl. Durch Einwirkung von Schwefelsäure wird es sulfonisiert und die so entstandene Ichthyolsulfonsäure durch Basen gesättigt. Das Ammoniumsalz, das Ammonium sulfoichthyolicum, kommt unter dem Namen Ichthyol in den Handel. Es ist von wechselnder Zusammensetzung. Sein Gehalt an zweiwertigem (Sulfid-) Schwefel beträgt ca. 10%.

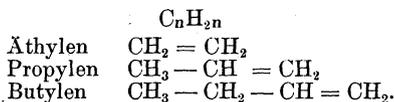
Dem Ichthyol ähnliche Präparate sind das Ichthynat, Isarol, Pisciol, Ichthammon, Bituminol, Ichthyodin, Petrosulfol u. s. w.

Thiol wird dadurch gewonnen, daß Braunkohlenteeröle mit Schwefel, der sich hierbei an die ungesättigten Kohlenwasserstoffe anlagert, gekocht, dann mit Schwefelsäure sulfonisiert und mit Ammoniak gesättigt werden.

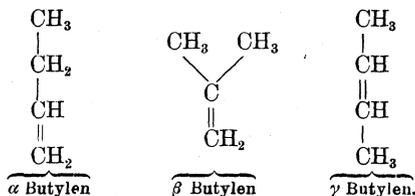
Tumenol wird in ähnlicher Weise wie Ichthyol gewonnen unter Verwendung eines durch Destillation bituminöser Gesteine erhaltenen Mineralöles.

b) Ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

1. Äthylenreihe (Olefine).



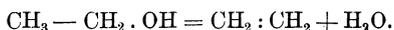
Von dem Butylen sind drei Isomere bekannt, welche als α , β und γ Butylen bezeichnet werden:



Mit den Halogenen geben die Glieder der Äthylenreihe Additionsprodukte von ölartiger Beschaffenheit, weshalb die Äthylene auch Ölbildner oder Olefine heißen.

Äthylen, Ölbildendes Gas, C_2H_4 , ist ein Bestandteil des Leuchtgases (und darin zu 4–5% enthalten); es entsteht bei der trockenen Destillation vieler organischer Verbindungen. Seine praktische Darstellung geschieht durch Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf

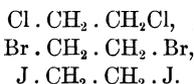
Äthylalkohol in der Wärme. Die Schwefelsäure wirkt hierbei wasserentziehend auf den Äthylalkohol:



Nebenher bilden sich bei dieser Reaktion kleine Mengen Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd. Diese werden in Waschflaschen, die mit Natronlauge beschickt sind, zurückgehalten.

Äthylen ist ein farbloses, schwach ätherisch riechendes Gas, das angezündet mit leuchtender Flamme brennt. Ein Gemisch aus 1 Volum Äthylen und 3 Volumen Sauerstoff ist explosiv.

Läßt man auf das Gas Chlor oder Brom oder Jod einwirken, so lagern sich diese Elemente an die Kohlenstoffatome an, indem sie die doppelte Bindung der letzteren aufheben und Äthylenchlorid, Äthylenbromid oder Äthylenjodid bilden:

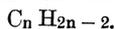


Von diesen Verbindungen finden die beiden ersteren medizinische Verwendung, und zwar das Äthylenchlorid unter dem Namen Elaylum chloratum oder Liquor hollandicus als örtliches Anästhetikum. Es ist eine farblose, ätherisch riechende, süß schmeckende Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,2545 bei 15°. Das Äthylenbromid, Aethylenum bromatum, welches zu äußerlichen Zwecken gebraucht wird, darf nicht verwechselt werden mit dem Äthylbromid oder Aether bromatus des Arzneibuches.

Während die soeben betrachteten Halogenabkömmlinge von Kohlenwasserstoffen durch Anlagerung (Addition) von Halogenatomen an ungesättigte Kohlenwasserstoffe entstanden sind, können auch auf dem Wege der Substitution Halogenabkömmlinge gebildet werden.

Die höheren Homologen des Äthylens werden meist aus den einwertigen Alkoholen durch Destillation mit wasserentziehenden Mitteln, wie Schwefelsäure (analog der Darstellung des Äthylens aus dem Äthylalkohol), Zinkchlorid, Phosphorsäureanhydrid u. s. w. erhalten.

2. Acetylen- und Allylenreihe.



Der Formel $\text{C}_n \text{H}_{2n-2}$ entsprechen zwei Gruppen von Kohlenwasserstoffverbindungen, und zwar solche, in welchen Kohlenstoffatome mit dreifacher Bindung vorhanden sind, und solche, welche zwei doppelte Bindungen von Kohlenstoffatomen enthalten.

Zu der ersten Gruppe gehören

die Acetylene:



zu der zweiten Gruppe

die Diolefine:



Von den Verbindungen dieser Reihen sei des Acetylens gedacht.

Das Acetylen oder Äthin, $\text{CH} \equiv \text{CH}$, wurde von Berthelot dargestellt, indem er einen elektrischen Flammenbogen zwischen zwei Kohlenspitzen in einer Wasserstoffatmosphäre erzeugte.

Eine sehr bequeme Darstellungsweise des Acetylens besteht in der Zersetzung von Erdalkalicarbid durch Wasser. Namentlich benutzt man hierzu das leicht zugängliche Calciumcarbid, das durch Zusammenschmelzen von Kohle und Ätzkalk bei der hohen Temperatur des elektrischen Flammenofens erzeugt wird.

Wasser zersetzt das Calciumcarbid wie folgt:



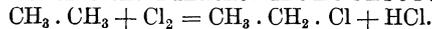
Acetylen ist ein Gas von lauchartigem Geruch, das sich bei $+10^\circ$ unter 48 Atmosphären Druck verflüssigen läßt. Das verflüssigte Acetylen ist explosiv. Acetylen brennt mit stark leuchtender, rußender Flamme und ist für die Beleuchtungstechnik von Wichtigkeit. Mit atmosphärischer Luft (9 Vol.) oder mit Sauerstoff ($2\frac{1}{2}$ Vol.) gemischt, bildet Acetylen Gasmenge, die angezündet äußerst heftig explodieren.

Durch naszierenden Wasserstoff¹⁾ läßt sich Acetylen in Äthylen und Äthan überführen. Mit Chlorwasserstoff und Jodwasserstoff verbindet sich Acetylen zu Äthylidenchlorid $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl}_2$ bzw. Äthylidenjodid $\text{CH}_3 \cdot \text{CHJ}_2$.

Die beiden Wasserstoffatome des Acetylens sind durch Metallatome ersetzbar. Man kennt ein Acetylen Silber C_2Ag_2 , ein Cuproacetylen C_2Cu_2 , ein Acetylenquecksilber C_2Hg u. s. w., Verbindungen, die explosiv sind.

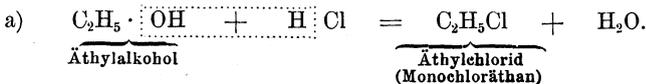
c) Halogenabkömmlinge von Kohlenwasserstoffen der Methanreihe.

Die Substitution von Wasserstoffatomen in den Kohlenwasserstoffen durch Halogenatome geschieht durch Einwirkung der Halogene unter Abspaltung von Halogenwasserstoff. Läßt man auf Äthan Chlor einwirken, so entsteht zunächst Monochloräthan:

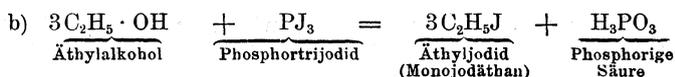


Hierbei wird jedoch meist ein Gemisch mehrerer Substitutionsprodukte erhalten, weshalb man besonders zur Gewinnung einfach halogensubstituierter Stoffe (der Monohalogensubstitutionsprodukte) andere Verfahren wählt.

Die Darstellung der letzteren geschieht am besten, indem man gasförmigen Halogenwasserstoff oder Halogenverbindungen des Phosphors auf einwertige Alkohole einwirken läßt:



¹⁾ Unter naszierendem Wasserstoff oder Wasserstoff in statu nascendi versteht man frisch entwickelten Wasserstoff, dem im Augenblick des Entstehens Gelegenheit geboten ist, auf andere, in dem Wasserstoffentwicklungsgefäß vorhandene Stoffe einzuwirken.



Zur Darstellung von zweifach halogensubstituierten Stoffen (den Dihalogensubstitutionsprodukten) der Methanreihe kann man auf Olefine Halogene einwirken lassen, wobei, wie wir beim Äthylen gesehen haben, die Halogenatome unter Aufhebung der doppelten Bindung der Kohlenstoffatome sich anlagern. Man kann aber auch durch Behandeln von Monohalogensubstitutionsprodukten mit Halogen zweifach halogensubstituierte Stoffe erhalten, denn hat einmal das Halogen substituierend in das Molekül eines Kohlenwasserstoffes eingegriffen, so ist die Substitution anderer Wasserstoffatome erleichtert. Die Einwirkung von freiem Chlor auf die Kohlenwasserstoffe wird durch das Sonnenlicht beschleunigt. Man kann sich aber auch sog. Chlorüberträger bedienen. Als solche dienen kleine Mengen Jod oder Antimonpentachlorid oder auch Eisen. Als Bromüberträger können Aluminiumbromid, als Jodüberträger Jodsäure oder Quecksilberoxyd benutzt werden.

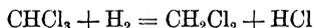
Von Halogenabkömmlingen der Methanreihe, für deren Darstellung besondere Methoden ausgearbeitet sind, kommen folgende medizinisch wichtige in Betracht:

Monochlormethan	CH_3Cl .
Dichlormethan	CH_2Cl_2 .
Trichlormethan	$CHCl_3$.
Tribrommethan	$CHBr_3$.
Monojodmethan	CH_3J .
Trijodmethan	CHJ_3 .
Tetrachlormethan	CCl_4 .
Monochloräthan	C_2H_5Cl .
Monobromäthan	C_2H_5Br .

Monochlormethan. Methylchlorid, wird praktisch dargestellt durch Erwärmen eines Gemisches von 1 Teil Methylalkohol, 2 Teilen Natriumchlorid und 3 Teilen Schwefelsäure oder durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine siedende Lösung von 1 Teil geschmolzenem Zinkchlorid in 2 Teilen Methylalkohol.

Farbloses, ätherartig riechendes Gas, das mit grünesäumter Flamme brennt. Zu einer Flüssigkeit verdichtbar, deren Siedepunkt bei -23° liegt. In der Technik als Kältemittel benutzt, in der Medizin als lokales Anästhetikum.

Dichlormethan, Methylenchlorid, Methylenum chloratum, CH_2Cl_2 . Man gewinnt diesen als Anästhetikum benutzten Stoff aus dem nächst höher chlorierten Methan, dem Trichlormethan (Chloroform), durch Behandeln mit naszierendem Wasserstoff (aus Zink und Salzsäure):



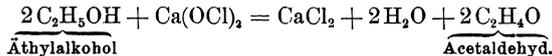
und reinigt das Produkt durch mehrmalige Destillation.

Farblose, eigentümlich süßlich riechende, bei 40° bis 41° siedende Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,351 bei 15° , welche angezündet mit grün gesäumter Flamme brennt.

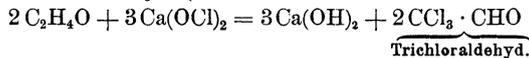
Trichlormethan, Chloroform, Formyltrichlorid, Chloroformium, $CHCl_3$. Zwecks Darstellung unterwirft man Äthylalkohol (oder Aceton) der Destillation mit Chlorkalk.

Darstellung. 50 T. Chlorkalk (mit 30% wirksamem Chlor) werden in eine durch Dampf zu heizende Destillierblase gegeben, welche 200 T. Wasser enthält. Nach sorgfältiger Mischung fügt man 7,5 T. fuselfreien 90%igen Alkohol hinzu, erwärmt auf 45° und sorgt (unter Umständen durch Kühlung) dafür, daß die nunmehr eintretende Selbsterwärmung 60° nicht überschreitet. Hierauf destilliert man bei einer Temperatur von 65°–70° ab, wäscht das destillierte Chloroform mit Wasser, läßt es 24 Stunden mit Ätzkalkstücken an einem dunklen Orte stehen, entwässert es vollständig mit Hilfe von Calciumchlorid und destilliert es bei einer 65° nicht überschreitenden Temperatur.

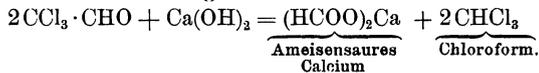
Das Calciumhypochlorit des Chlorkalks wirkt auf den Äthylalkohol oxydierend ein, indem sich vermutlich zunächst Acetaldehyd bildet:



Auf den Aldehyd wirkt weiteres Calciumhypochlorit chlorierend ein, indem Trichloraldehyd (Chloral) entsteht:

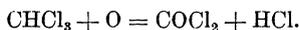


Der Trichloraldehyd wird durch Einwirkung des Calciumhydroxyds in Chloroform übergeführt:



Auch durch Destillation von reinem kristallisierten Chloralhydrat mit Kalium- oder Natriumhydroxyd wird Chloroform (Chloralchloroform) erhalten.

Eigenschaften und Prüfung. Chloroform bildet eine farblose, bewegliche, süßlich riechende Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,502 bei 15°. Der Siedepunkt liegt bei 62,05°. Der Einwirkung des Lichtes und der Luft ausgesetzt, zerfällt das Chloroformmolekül schnell, indem erstickend riechendes Kohlenoxychlorid (Phosgengas) auftritt und nebenher Chlorwasserstoff entsteht:



Um zu verhindern, daß eine solche Zersetzung des Chloroforms bei einem zu medizinischen Zwecken zu verwendenden Präparate eintritt, fügt man diesem eine kleine Menge Alkohol hinzu, welcher die auftretenden Zersetzungsprodukte bindet. Das Deutsche Arzneibuch verlangt ein Chloroform mit einem spez. Gew. von 1,485–1,489, welches durch Zusatz von ca. 1% Alkohol erreicht wird. Der Siedepunkt eines mit 1% Alkohol versetzten Chloroforms liegt zwischen 60° bis 62°.

Chloroform darf nicht erstickend riechen. Filtrierpapier mit Chloroform getränkt, soll nach dem Verdunsten des letzteren keinen Geruch mehr abgeben. — Man prüft das Chloroform auf Salzsäure- und Chlorgehalt, sowie auf Amylverbindungen (s. Arzneibuch).

Anwendung. Als Inhalationsanästhetikum für Narkosen zwecks Vornahme chirurgischer Operationen. Hierfür wird ein besonderes Narkosechloroform von den Apothekern vorrätig gehalten. Es soll in braunen, fast ganz gefüllten und gut verschlossenen Flaschen von höchstens 60 ccm Inhalt abgefüllt und darin aufbewahrt werden.

Innerlich und äußerlich wird Chloroform als schmerzlinderndes und antispasmodisches Mittel benutzt. Vorsichtig und vor Licht geschützt aufzubewahren. Größte Einzelgabe 0,5 g, größte Tagesgabe 1,5 g.

Tribrommethan, Bromoform, Formyltribromid, CHBr_3 .

Darstellung. Kalkmilch (8 T. Ätzkalk und 40 T. Wasser) wird mit 20 T. Brom in der Kälte gesättigt, wobei sich Calciumhypobromit bildet, und nach dem Hinzufügen von 3,5 T. Aceton der Destillation unterworfen.

Eigenschaften und Prüfung. Bromoform bildet eine farblose, dem Chloroform ähnlich riechende, sehr schwere Flüssigkeit. Siedep. 151° . Spez. Gew. 2,904 bei 15° . Das mit 4% absol. Alkohol versetzte medizinisch verwendete Präparat hat das spez. Gewicht 2,829 bis 2,833 und erstarrt bei 5° bis 6° . Man prüft es auf Bromwasserstoffsäure, Brom, Bromkohlenoxyd (s. Arzneibuch).

Anwendung. Mit Wasser geschüttelt tropfenweise bei Keuchhusten verwendet. Als Beruhigungsmittel bei Irren, Dosis 15 Tropfen bis zu 30 Tropfen, Zeitdauer der Medikation 14 Tage. Auch bei Ozaena (Stinknase) äußerlich verwendet. In kleinen gut verschlossenen Flaschen vor Licht geschützt und vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzelgabe 0,5 g, größte Tagesgabe 1,5 g.

Monojodmethan, Methyljodid, CH_3J , wird durch allmähliches Eintragen von 10 Teilen Jod in ein Gemisch aus 1 Teil rotem Phosphor und 4 Teilen Methylalkohol unter Abkühlung und nachfolgender Destillation erhalten und bildet eine farblose, allmählich sich bräunende Flüssigkeit. Siedepunkt $44-45^\circ$. Spez. Gew. 2,295 bei 15° . Wird vielfach zum Methylieren, d. h. zum Einführen von Methylgruppen in organische Verbindungen benutzt.

Trijodmethan, Jodoform, Formyltrijodid, CHJ_3 , wird bei der Einwirkung von Jod auf wässrigen Äthylalkohol bei Gegenwart von ätzenden oder kohlensauren Alkalien gebildet.

Darstellung. Man löst 2 T. kristallisiertes Natriumkarbonat in 8 T. Wasser, fügt 1 T. Äthylalkohol von 90% hinzu, erwärmt im Wasserbade auf 70° und trägt nach und nach 1 T. zerriebenes Jod ein. Die braune Färbung verschwindet allmählich, und nach dem Erkalten der Flüssigkeit hat sich das Jodoform in Kristallen abgeschieden. Diese werden mit wenig kaltem Wasser auf einem Filter abgewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur zwischen Fließpapier getrocknet.

Das Jodoform des Handels wird neuerdings meist durch elektrolitische Zerlegung einer wenig Alkohol enthaltenden wässrigen Lösung von Kaliumjodid und Kaliumkarbonat erhalten.

Eigenschaften und Prüfung. Jodoform bildet kleine, gelbe, glänzende Blättchen, welche bei $119-120^\circ$ schmelzen, aber schon bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten. Es besitzt einen eigentümlichen, an Safran erinnernden Geruch, welcher durch ätherische Öle, auch durch Cumarin verdeckt werden kann. Spez. Gew. = 2,0. Es ist in Wasser fast unlöslich. Gelöst wird es von 70 Teilen Weingeist von 15° , ungefähr 10 Teilen siedendem Weingeist und von 10 Teilen Äther. Mit Wasserdämpfen ist es flüchtig.

Man prüft Jodoform auf Chloride und auf fremde wasserlösliche gelbe Farbstoffe, wie Pikrinsäure oder Auramin, die zum Verfälschen des Jodoforms benutzt werden (s. Arzneibuch).

Anwendung. Zum antiseptischen Wundverband. In 10%iger Lösung in einem Gemisch gleicher Teile Alkohol und Glycerin zur Injektion in Abszesse. Ferner benutzt in Form von Jodoformgaze, Jodoform-Colloidum, Jodoform-Watte. Vor Licht geschützt und vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzelgabe 0,2 g, größte Tagesgabe 0,6 g.

Monochloräthan, Äthylchlorid, Aether chloratus, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$, wird durch Einwirkung von trockenem Salzsäuregas auf gut gekühlten absoluten Alkohol erhalten und bildet eine leicht flüchtige, ätherisch riechende Flüssigkeit, die in Wasser nur wenig, in Weingeist und Äther aber in jedem Verhältnis löslich ist. Äthylchlorid verbrennt mit grünesäumter Flamme. Siedepunkt 12° bis $12,5^\circ$. Man prüft es auf Salzsäure und Phosphorverbindungen (s. Arzneibuch). Es wird in zugeschmolzenen oder mit einem geeigneten Verschluss versehenen (s. Abb. 49) Glasröhren in den Handel gebracht.

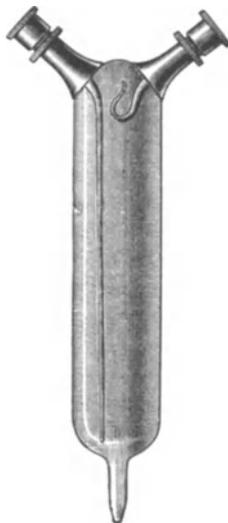


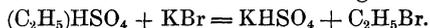
Abb. 49.

Die links befindliche Öffnung des mit abschraubbaren Metallkapseln versehenen Glasgefäßes (Abb. 49) gibt nach Abnahme der Verschraubung einen nach oben gerichteten Strahl. Wendet man das Gefäß um, so gibt die andere Öffnung einen nach unten gerichteten Strahl des Äthylchlorids.

Anwendung. Als lokales Anästhetikum. Kühl und vor Licht geschützt vorsichtig aufzubewahren.

Monobromäthan, Äthylbromid¹⁾, Aether bromatus, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$, erhält man durch Destillation eines Gemisches von Äthylalkohol, Schwefelsäure und Kaliumbromid.

Beim Mischen von Äthylalkohol mit Schwefelsäure entsteht zunächst Äthylschwefelsäure, welche durch Kaliumbromid zu Monobromäthan und saurem schwefelsauren Kalium umgesetzt wird:



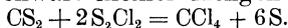
Der besseren Haltbarkeit wegen versetzt man das als Anästhetikum benutzte Monobromäthan mit einer kleinen Menge Alkohol. Das Deutsche Arzneibuch verlangt für Aether bromatus das spez. Gew. 1,453—1,457 und den Siedepunkt $38-40^\circ$. Äthylbromid ist eine angenehm ätherisch riechende, stark lichtbrechende, neutrale, in Wasser unlösliche, in Weingeist und Äther lösliche Flüssigkeit, die bei Narkosen von kürzerer Dauer in Anwendung kommt. In braunen, fast ganz gefüllten Flaschen von höchstens 100 ccm Inhalt, vor Licht geschützt und vorsichtig aufzubewahren.

Man prüft es auf fremde organische Verbindungen, auf Phosphorverbindungen und auf Bromwasserstoffsäure.

Tetrachlormethan, Tetrachlorkohlenstoff, CCl_4 , entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf siedendes Chloroform im Sonnenlicht

¹⁾ Nicht zu verwechseln mit dem giftigen Äthylbromid, $\text{BrCH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$.

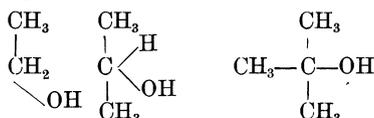
oder bei Gegenwart von kleinen Mengen Jod. Es wird in der Technik erhalten durch Behandeln von Schwefelkohlenstoff mit Chlorschwefel bei Gegenwart kleiner Mengen Eisen:



Eigenschaften. Eine bei 76° siedende, angenehm riechende Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,599 bei 15°. In der Technik, weil nicht feuergefährlich, als ausgezeichnetes Lösungsmittel für viele organische Substanzen benutzt.

II. Alkohole.

Alkohole sind neutral reagierende hydroxylhaltige Kohlenstoffverbindungen. Sie sind dadurch gekennzeichnet, daß die Hydroxylgruppe an einem Kohlenstoffatom sich befindet, welches mit anderen Kohlenstoffatomen nur mit je einer Affinität und mit anderen Sauerstoffatomen überhaupt nicht verbunden ist, z. B.:



Nach der Anzahl der in einer Molekel einer Kohlenstoffverbindung enthaltenen alkoholischen Hydroxylgruppen unterscheidet man einwertige und mehrwertige Alkohole.

Die von den gesättigten oder Grenzkohlenwasserstoffen sich ableitenden Alkohole bezeichnet man als Grenzalkohole, die von den ungesättigten Kohlenwasserstoffen sich ableitenden Alkohole als ungesättigte.

a) Grenzalkohole.

1. Einwertige:

Methylalkohol, $\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$ (Methan, in welchem 1 Wasserstoffatom durch Hydroxyl ersetzt ist).

Äthylalkohol, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$ (abzuleiten vom Äthan).

Propylalkohol, $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{OH}$ (abzuleiten vom Propan).

Butylalkohol, $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{OH}$ (abzuleiten vom Butan).

Amylalkohol, $\text{C}_5\text{H}_{11} \cdot \text{OH}$ (abzuleiten vom Pentan) u. s. w.

2. Zweiwertige:

Glykolalkohol, $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \end{array}$ (abzuleiten vom Äthan, $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$, in welchem zwei Wasserstoffatome durch Hydroxyle ersetzt sind).

3. Dreiwertige:

Glycerin, $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \\ | \\ \text{CH} \cdot \text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \end{array}$ (abzuleiten vom Propan $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$, in welchem drei Wasserstoffatome durch Hydroxyle ersetzt sind).

4. Vierwertige: Erythrit, $\text{CH}_2\text{OH} \cdot (\text{CH} \cdot \text{OH})_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$.

5. Fünfwertige: Arabit, $\text{CH}_2\text{OH} \cdot (\text{CH} \cdot \text{OH})_3 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$.

6. Sechswertige: Mannit, $\text{CH}_2\text{OH} \cdot (\text{CH} \cdot \text{OH})_4 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$.

Die einwertigen Alkohole werden, je nachdem das die Hydroxylgruppe tragende Kohlenstoffatom mit ein oder mehreren Kohlenstoffatomen direkt verbunden ist, in drei verschiedene Klassen eingeteilt, in primäre, sekundäre, tertiäre.

Bei den primären Alkoholen findet sich das Hydroxyl an einem endständigen Kohlenstoffatom. Bei den sekundären Alkoholen ist das die Hydroxylgruppe gebunden haltende Kohlenstoffatom noch mit zwei anderen Kohlenstoffatomen verknüpft. In den tertiären Alkoholen steht das die Hydroxylgruppe bindende Kohlenstoffatom noch mit drei anderen Kohlenstoffatomen in Verbindung:

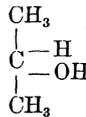
Die primären Alkohole sind daher durch die Gruppe $-\text{C} \begin{matrix} \text{H}_2 \\ \text{OH} \end{matrix}$

die sekundären durch die Gruppe $\begin{matrix} \equiv\text{C} \\ \equiv\text{C} \end{matrix} \text{C} \begin{matrix} -\text{H} \\ -\text{OH} \end{matrix}$,

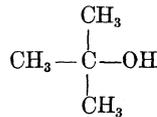
die tertiären durch die Gruppe $\begin{matrix} \equiv\text{C} \\ \equiv\text{C} \\ \equiv\text{C} \end{matrix} \text{C} - \text{OH}$ gekennzeichnet:



Äthylalkohol (primär)

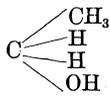
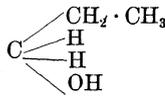
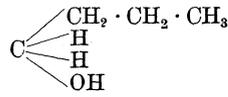


Sekundärer Propylalkohol

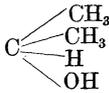
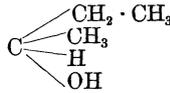
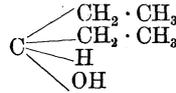


Tertiärer Butylalkohol

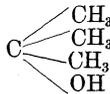
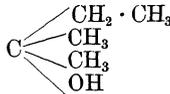
Die Alkohole werden als Derivate des Methylalkohols, welcher als Carbinol bezeichnet wird, aufgefaßt. Durch Ersatz eines Wasserstoffatoms im Carbinol durch Alkyle (das sind einwertige Kohlenwasserstoffreste wie $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{C}_3\text{H}_7$ u. s. w.) entstehen die primären Alkohole, z. B.:

Methylalkohol
oder CarbinolÄthylalkohol
oder MethylcarbinolPropylalkohol
oder ÄthylcarbinolButylalkohol
oder Propylcarbinol

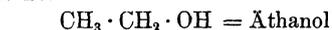
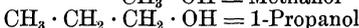
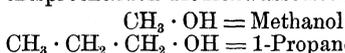
Durch Ersatz von zwei Wasserstoffatomen im Carbinol durch Alkyle entstehen die sekundären Alkohole, z. B.:

Isopropylalkohol
oder DimethylcarbinolIsobutylalkohol
oder Äthyl-MethylcarbinolSekundärer Amylalkohol
oder Diäthylcarbinol.

Durch Ersatz der drei Wasserstoffatome des Carbinols durch Alkyle entstehen die tertiären Alkohole, z. B.:

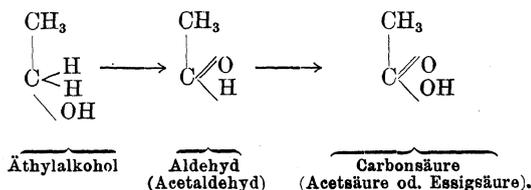
Tertiärer Butylalkohol
TrimethylcarbinolTertiärer Amylalkohol
Dimethyläthylcarbinol

Man bezeichnet die Alkohole auch nach den Kohlenwasserstoffen, aus welchen sie entstanden gedacht werden, durch Anhängung der Silbe ol an den Namen des entsprechenden Kohlenwasserstoffes. z. B.:

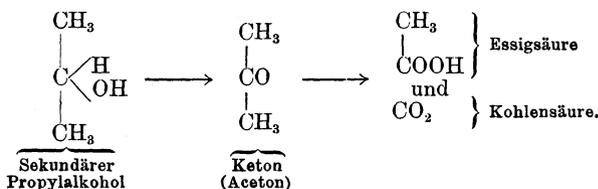


Die primären, sekundären und tertiären Alkohole lassen sich, wie folgt, unterscheiden:

1. Die primären Alkohole gehen bei der Oxydation unter Abspaltung von 2 Wasserstoffatomen zunächst in Aldehyde (durch die Gruppe $-\text{C} \begin{array}{l} \text{---} \text{H} \\ \text{=} \text{O} \end{array}$ gekennzeichnet), bei weiterer Oxydation in Carbonsäuren (durch die Gruppe $-\text{C} \begin{array}{l} \text{=} \text{O} \\ \text{---} \text{OH} \end{array}$ gekennzeichnet) über:



Die sekundären Alkohole gehen bei der Oxydation unter Abspaltung von 2 Wasserstoffatomen zunächst in Ketone (durch die mit zwei Kohlenstoffatomen verbundene Gruppe $\text{CO} \begin{array}{l} \text{---} \text{C} \\ \text{---} \text{C} \end{array}$ gekennzeichnet), bei weiterer Oxydation unter Zerfall der Molekel in zwei Carbonsäuren über, deren Kohlenstoffgehalt selbstverständlich geringer sein muß, als der Kohlenstoffgehalt des Ausgangsstoffes:

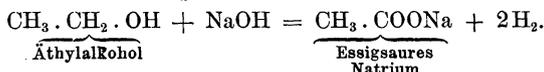


Die tertiären Alkohole geben keine Zwischenprodukte, sondern gehen bei der Oxydation unter Zerfall der Molekel meist in Carbonsäuren über, deren jede eine geringere Kohlenstoffatomzahl besitzt als der Ausgangsstoff.

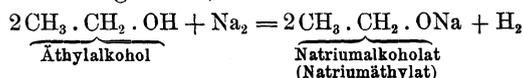
Bei der Einwirkung von Wasserstoff in statu nascendi auf die Aldehyde entstehen primäre Alkohole, auf die Ketone sekundäre Alkohole.

2. Die primären und sekundären Alkohole liefern, mit Essigsäure auf 155° erhitzt, Essigsäureester, die tertiären Alkohole bilden hierbei unter Wasserabspaltung Alkylene (ungesättigte Kohlenwasserstoffe).

3. Beim Erhitzen der primären Alkohole mit Natronkalk werden die denselben entsprechenden Säuren gebildet:



Die Hydroxylwasserstoffatome der Alkohole lassen sich durch Kalium oder Natrium bei der Einwirkung des Metalls auf den betreffenden Alkohol ersetzen. Die entstehenden Verbindungen werden Metallalkoholate genannt, z. B.:



1. Einwertige Alkohole.

Methylalkohol, Carbinol, Methanol, Holzgeist, CH_3OH , kommt im freien Zustande in den Früchten verschiedener Heracleum-

arten vor, sowie im Gaultheriaöl als Salicylsäureester. Er bildet sich bei der trockenen Destillation des Holzes und findet sich daher im Holzeisig, aus welchem er durch fraktionierte Destillation gewonnen werden kann.

Man stumpft die Essigsäure des Holzeisigs mit Kalkmilch ab und destilliert $\frac{1}{10}$ von der Gesamtflüssigkeit ab. Das Destillat wird durch mehrmalige Destillation über Ätzkalk nach und nach entwässert, bis schließlich nur noch Methylalkohol neben Aceton übergeht. Man behandelt dieses Gemisch mit Calciumchlorid, mit welchem der Methylalkohol eine kristallisierende Verbindung eingeht, und bewirkt dadurch eine Trennung vom Aceton. Unterwirft man die Verbindung Calciumchlorid-Methylalkohol einer Destillation mit Wasserdämpfen, so findet eine Zerlegung jener Verbindung statt, und Methylalkohol destilliert, welcher durch wiederholte Destillation über Ätzkalk entwässert wird.

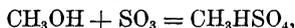
Methylalkohol bildet eine farblose, leicht bewegliche, dem Weingeist ähnlich riechende, brennbare Flüssigkeit von brennendem Geschmack. Der Siedepunkt liegt bei 66° , das spez. Gew. 0,7997 bei 15° . Durch Oxydationsmittel geht der Methylalkohol zunächst in Formaldehyd, dann in Ameisensäure und schließlich in Kohlensäure über.

Der Methylalkohol ist ein starkes Gift; nach innerlicher Darreichung treten heftige Koliken auf, die zum Tode führen können. Vielfach ist nach einer Methylalkoholvergiftung Erblindung beobachtet worden.

Der rohe Holzgeist des Handels ist ein im wesentlichen aus acetonhaltigem Methylalkohol bestehendes Präparat, das zum Denaturieren von Weingeist (Äthylalkohol) Verwendung findet.

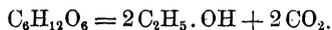
In der Neuzeit kommen für äußerliche Zwecke bestimmte Präparate in den Handel, die unter Verwendung eines mit rohem Holzgeist versetzten Weingeist, also eines solchen, der Methylalkohol enthält, bereitet wurden. Unter den Namen Spritol und Spiritogen sind im wesentlichen aus Methylalkohol bestehende Produkte, die zur Herstellung von sonst mit Äthylalkohol bereiteten Präparaten Verwendung finden sollen, angeboten worden. Auch in Schnaps wurde als Fälschungsmittel Methylalkohol aufgefunden.

Bei der Einwirkung von Schwefeltrioxyd auf absoluten Methylalkohol bei 0° bildet sich Methylschwefelsäure



woraus bei der Destillation im Vakuum Dimethylsulfat $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ entsteht. Dieses wird zum Methylieren organischer Verbindungen vielfach angewendet.

Äthylalkohol, Alkohol, Weingeist, Spiritus Vini, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, kommt im freien Zustande vor in den Früchten von Heracleumarten, von Pastinaca sativa, Anthriscus cerefolium und bildet sich bei der geistigen und alkoholischen Gärung verschiedener Zuckerarten. Die alkoholische Gärung wird durch Hefe (Saccharomyces-Arten) bewirkt. Die Hefepilze erzeugen ein eigentümliches Ferment, die Zymase, welche Traubenzucker und andere direkt gärungsfähige Zuckerarten in Alkohol und Kohlendioxyd zersetzt:



Diese Umsetzung verläuft nicht völlig glatt; gegen 6^o/_o Zucker werden bei der Gärung in andere Stoffe, wie Fuselöl, Glycerin, Bernsteinsäure, übergeführt.

Wenn der Alkohol einer gärenden Flüssigkeit sich so angereichert hat, daß sie 14—16 Gewichtsprozent Alkohol enthält, so kommt die Gärung zum Stillstande, indem der Hefepilz nicht mehr zu wachsen, bzw. die Zymase den Zucker nicht mehr zu zerlegen vermag. Auch beim Erhitzen der Flüssigkeit auf 60^o wird der Hefepilz getötet, bzw. die Zymase unwirksam.

Nicht alle Zuckerarten zerfallen durch die Tätigkeit der Hefe direkt in dem angegebenen Sinne. Direkt gärungsfähig sind z. B. Traubenzucker, Fruchtzucker und Galaktose, nicht direkt (indirekt) gärungsfähig, z. B. Rohrzucker. Man kann diesen aber in gärungsfähigen Zucker umwandeln, invertieren, indem man Rohrzucker mit verdünnten Säuren in der Wärme behandelt. Auch schon durch anhaltendes Kochen der wässerigen Lösung, sowie durch die Einwirkung der Hefe wird Rohrzucker gärungsfähig, indem das von den Hefepilzen ausgeschiedene Enzym Invertin eine Spaltung des Zuckers bewirkt. Dieser nimmt eine Molekel Wasser auf und zerfällt in zwei direkt gärungsfähige Zuckerarten, in Traubenzucker und Fruchtzucker (s. Zucker).

Man kann auch das in vielen Pflanzenteilen vorkommende Stärkemehl zur Alkoholgewinnung benutzen, indem beim Behandeln stärkemehlhaltiger Stoffe bei höherer Temperatur mit einem wässerigen Gerstenmalzauszug ein in diesem enthaltenes eigentümliches Enzym, die Diastase, die Verzuckerung des Stärkemehls (Bildung von Maltose neben Dextrin) bewirkt. Die Maltose wird durch die Hefe in Alkohol und Kohlensäure zerlegt.

Viele zuckerhaltige Pflanzensäfte (von Weintrauben, Stachelbeeren, Johannisbeeren u. s. w.) unterliegen unter geeigneten Bedingungen gleichfalls einer alkoholischen Gärung und liefern die als Wein (Obstweine) bekannten alkoholischen Getränke. Je nach dem Zuckergehalt des der Gärung unterworfenen Saftes wird ein alkoholreicheres oder -ärmeres Produkt erhalten. Der Alkoholgehalt der verschiedenen Weine schwankt bei leichten deutschen Weinen zwischen 6 bis 8 Volum (Raum)prozenten, bei gehaltreicheren deutschen Weinen zwischen 8 bis 12, bei französischen Weinen zwischen 10 und 12 Volumprozenten. Südländische (spanische, italienische, griechische, ungarische) Weine, welche bei hohem Zuckergehalte gleichzeitig einen hohen Alkoholgehalt besitzen (mehr als 16 g in 100 ccm Wein), sind Kunsterzeugnisse. Die südländischen Weine werden in der Weise hergestellt, daß der Traubensaft (Most) nicht unmittelbar der Gärung unterworfen, sondern zuvor durch Eindampfen konzentriert und mit etwas Most oder Reinhefe versetzt wird. Die Ungarweine stellt man dar, indem man Trockenbeeren mit Most auszieht und die so erhaltenen, zuckerreichen Flüssigkeiten vergären läßt.

Eine Vergärung von Gerstenmalzauszügen mit Zusatz von Hopfen liefert das Bier. Man unterscheidet ober- und untergärrige Biere. Bei ersteren verläuft die Gärung bei mittlerer Temperatur und oft

stürmisch, wodurch das Hefegut an die Oberfläche der gärenden Flüssigkeit gerissen wird. Auf diese Weise werden die Weißbiere (Berliner Weißbier, Lichtenhainer) erzeugt. Die untergärigen Biere (Lagerbiere) werden durch Gärung bei niedriger Temperatur (bis ca. $+5^{\circ}$) unter Zusatz von Hopfenauszügen hergestellt. Die Lagerbiere enthalten gegen 3—5 Volumprozent Alkohol.

Unterwirft man Traubenwein der Destillation, so geht im Anfange der Destillation eine alkoholreiche Flüssigkeit über, welche ätherisch riechende Stoffe (Fruchtäther) enthält. Das von vergorenem Traubensaft (Wein) erhaltene Destillat führt den Namen Kognak, enthält gegen 40% Alkohol und wird im Deutschen Arzneibuch als Spiritus e Vino, Weinbranntwein, bezeichnet.

Aus vergorenem Reis oder vergorenem Palmsaft wird in Ostindien der Arrak, aus vergorener Zuckerrohrmelasse der Rum, aus vergorenen reifen Zwetschgen der Zwetschgenbranntwein, aus vergorenen, mit den Kernen zerstoßenen Kirschen das blausäurehaltige Kirschwasser gewonnen.

Man nennt das Verfahren, aus alkoholhaltigen Stoffen durch Destillation alkoholreiche Flüssigkeiten zu gewinnen, das Brennen, und das Produkt selbst Branntwein. Insbesondere wird unter Branntwein die durch Vergären verzuckerter Kartoffelstärke oder der verzuckerten Stärke der Gramineenfrüchte erhaltene alkoholische Flüssigkeit verstanden. Der Alkohol oder Spiritus oder Weingeist, welcher in der Technik, im Haushalt, in der Apotheke zur Herstellung pharmazeutischer Präparate, zu Trinkzwecken u. s. w. vielseitige Verwendung findet, wird meist aus Kartoffeln „gebrannt“. Nur geringe Mengen werden aus Getreide hergestellt und als Kornbranntwein, Korn, fast ausschließlich zu Trinkzwecken benutzt.

Alkoholgewinnung aus Kartoffeln. Die Kartoffeln werden gekocht, zerkleinert, mit Wasser zu einem Brei angerührt und, mit 5% Malz versetzt, bei einer Temperatur von 60° belassen. Neuerdings zieht man vor, die Kartoffeln im „Dämpfer“, d. h. in einem Autoklaven mit Dampf bei 2—3 Atmosphären Druck und einer Temperatur von $140-150^{\circ}$ vorzubereiten. Aus dem „Dämpfer“ kommen die Kartoffeln in Form eines Breies heraus, der sodann mit dem zerquetschten und mit Wasser angerührten Malz versetzt und im Maischeapparat auf gegen 60° erhitzt wird. Die jetzt dünnflüssig gewordene Masse (die Maische) läßt man in Bottichen abkühlen und leitet bei einer Temperatur von $15-20^{\circ}$ mit Hefe die alkoholische Gärung ein. Die vergorene Masse unterwirft man der Destillation und reinigt das Destillat von Nebenstoffen wie Acetaldehyd, Acetal, Fuselöl u. s. w., durch fraktionierte Destillation in sog. Kolonnenapparaten (Dephlegmatoren).

Der in den Handel gelangende Sprit oder rektifizierte Weingeist enthält noch 5 bis 10% Wasser. Um ihn davon zu befreien, wird er über wasserentziehenden Mitteln (Ätzkalk, geglühter Pottasche) wiederholt destilliert. Man erhält so den Alcohol absolutus des Handels mit gewöhnlich noch 0,25 bis 0,5% Wassergehalt.

Der wasserfreie Alkohol ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehm geistigem Geruch und brennendem Geschmack. In wasserfreiem Zustand wirkt der Äthylalkohol giftig, mit Wasser verdünnt anregend. Er ist leicht entzündlich und ver-

brennt angezündet mit bläulicher Flamme zu Wasser und Kohlendioxyd. Mit Wasser, Äther, Chloroform läßt er sich in jedem Verhältnis klar mischen. Beim Verdünnen mit Wasser findet Erwärmung und Kontraktion (Raumverminderung) statt. Die größte Raumverminderung tritt ein beim Vermischen von 53,94 Raumteilen Alkohol mit 49,93 Raumteilen Wasser. Es werden hierbei 100 Raumteile Flüssigkeit erhalten. Das spez. Gew. des Äthylalkohols mit 99,66 bis 99,46 Volumprozent oder 99,44 bis 99,11 Gewichtsprozent Alkohol (Alcohol absolutus) ist 0,796 bis 0,797, der Siedepunkt liegt bei 78,4°. Die Siedepunkte der Gemische von Alkohol und Wasser sind je nach dem darin enthaltenen Alkohol verschieden, liegen niedriger bei hohem Alkoholgehalt und umgekehrt.

Den Alkoholgehalt bestimmt man durch sog. Alkoholometer, das sind gläserne Spindeln, welche durch mehr oder weniger tiefes Eintauchen beim Schwimmen das spez. Gew. des Alkoholgemisches anzeigen. Auf der Skala dieser Spindeln ist aber nicht das spez. Gew., sondern der demselben entsprechende Alkoholgehalt in Prozenten angegeben, und zwar entweder in Gewichtsprozenten (Alkoholometer nach Richter) oder in Volum- oder Raumprozenten (Alkoholometer nach Tralles).

Das Deutsche Arzneibuch schreibt einen Spiritus oder Weingeist von 91,29 bis 90,09 Volumprozent oder 87,35 bis 85,80 Gewichtsprozent Alkohol vor. Das spez. Gew. eines solchen Weingeistes ist 0,830—0,834.

Außerdem ist im Arzneibuch ein Spiritus dilutus aufgeführt, welcher durch Mischen von 7 T. Spiritus mit 3 T. destilliertem Wasser hergestellt werden soll. Eine solche Flüssigkeit entspricht 69—68 Raumprozenten oder 61—60 Gewichtsprozenten an absolutem Alkohol und besitzt das spez. Gew. 0,892—0,896.

Zum Nachweis des Äthylalkohols unterwirft man die zu untersuchende Flüssigkeit der Destillation auf dem Wasserbade und behandelt die ersten Anteile des Destillates, in welchen der Äthylalkohol sich befindet, wie folgt: Man stumpft, wenn das Destillat sauer reagieren sollte, die Säure mit Kaliumkarbonat ab, fügt zu einer kleinen Menge der Flüssigkeit verdünnte Kalilauge, erwärmt das Gemisch auf etwa 50° und setzt unter Umschütteln so viel einer Lösung von Jod in Kaliumjodid hinzu, daß eine schwache Gelbfärbung der Flüssigkeit bestehen bleibt. Beim Vorhandensein von Alkohol scheiden sich nach dem Erkalten der Flüssigkeit kleine gelbe Kristalle von Jodoform ab (Liebensche Jodoformreaktion).

Enthält das Destillat größere Mengen Alkohol, so läßt sich dieser schon durch den Geruch und die Brennbarkeit der Flüssigkeit nachweisen.

Der wasserfreie Alkohol wird fast nur zu wissenschaftlichen Zwecken benutzt, der wasserhaltige Alkohol hingegen findet eine sehr weitgehende Anwendung, vor allem zu Genußzwecken in Form der sog. „alkoholischen Getränke“, zur Herstellung pharmazeutischer Präparate, besonders der Tinkturen und Extrakte, zur Bereitung von

Parfüms, von Lacken, Firnissen, zur Darstellung vieler chemischer Präparate, zu Brennzwecken, zur Konservierung anatomischer Präparate u. s. w.

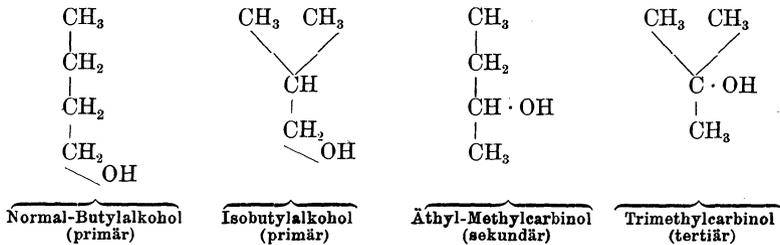
Der zu Genußzwecken benutzte Spiritus ist mit einer hohen Steuer belastet; um den Spiritus für Genußzwecke untauglich zu machen und ihn von der steueramtlichen Kontrolle zu befreien, wird er denaturiert, d. h. mit Stoffen versetzt, die eine Verwendung zu Genußzwecken erschweren. Als Denaturierungsmittel werden roher Holzgeist (s. unter Methylalkohol) und Pyridinbasen (s. später) benutzt. Über die Prüfung des Spiritus s. Arzneibuch.

Propylalkohole, Propanole, $C_3H_7 \cdot OH$.

Der normale, primäre Propylalkohol, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$, ist eine bei $97,4^\circ$ siedende Flüssigkeit, kommt im Fuselöl vor und wird daraus gewonnen. Der sekundäre Propylalkohol, $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} > CH \cdot OH$, siedet bei $82,7^\circ$ und läßt sich aus dem Isopropyljodid durch Kochen mit Wasser und frisch gefälltem Bleihydroxyd am Rückflußkühler gewinnen.

Butylalkohole, Butanole, $C_4H_9 \cdot OH$.

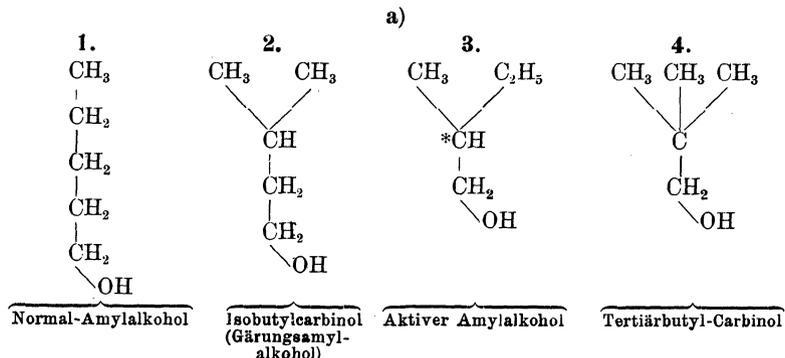
Von den 4 möglichen Isomeren sind 2 primär, 1 sekundär und 1 tertiär:

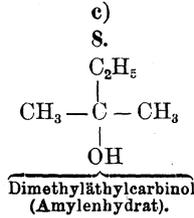
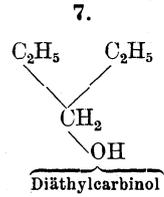
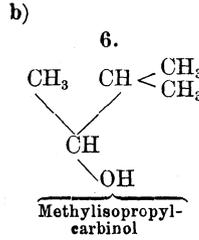
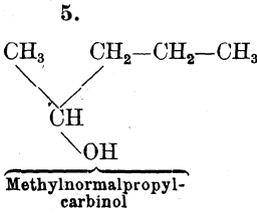


Von diesen Alkoholen findet sich der primäre Isobutylalkohol (Gärungs-butylalkohol) im Fuselöl und wird daraus gewonnen. Isobutylalkohol ist in dem ätherischen Öl von *Anthemis nobilis* mit Isobuttersäure und Angelikasäure verbunden als Ester, s. dort).

Amylalkohole, $C_5H_{11} \cdot OH$. Es sind 8 isomere Alkohole dieser Zusammensetzung möglich und bekannt, und zwar a) vier primäre, b) drei sekundäre, c) ein tertiärer.

Von folgenden Alkoholen sind Nr. 2 und 8, der Gärungsamylalkohol und das Amylenhydrat, von Wichtigkeit.

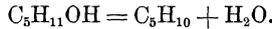




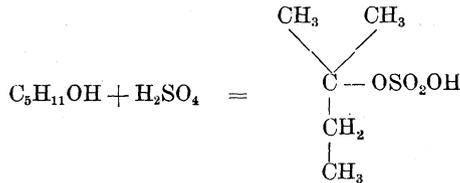
Der Gärungsamylalkohol bildet den Hauptbestandteil des Fuselöls und wird daraus durch fraktionierte Destillation als eine bei 129°—132° siedende, klare, farblose, ölige Flüssigkeit erhalten, die in Wasser fast unlöslich ist.

Das Amylenhydrat oder der tertiäre Amylalkohol, das Dimethyläthylcarbinol, welches als Hypnotikum medizinisch verwendet wird, gewinnt man durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Amylen, Übersättigen mit Natronlauge und nachfolgende Destillation.

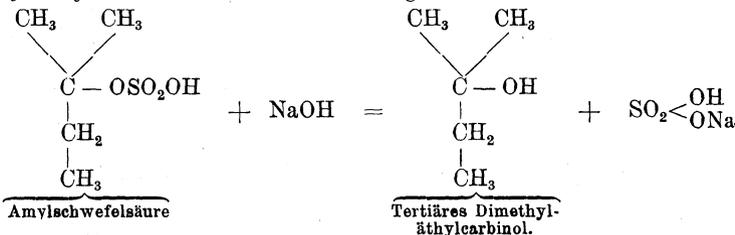
Amylen wird aus Gärungsamylalkohol durch Behandeln mit wasserentziehenden Mitteln (konz. Schwefelsäure, Chlorzink) dargestellt:



Auf das Trimethyläthylen läßt man ein Gemisch gleicher Volumina Schwefelsäure und Wasser einwirken, wobei Amylschwefelsäure gebildet wird:



Aus dieser wird bei der Destillation mit wässrigen Alkalien Amylenhydrat neben Alkalibisulfat gebildet:



Amylenhydrat ist eine zwischen 99° und 103° siedende Flüssigkeit von eigentümlichem, ätherisch-gewürzhaftem Geruch und brennendem Geschmack. Spez. Gew. 0,815—0,820. Amylenhydrat löst sich in 8 Teilen Wasser und ist mit Weingeist, Äther, Chloroform, Petroleumbenzin, Glycerin und fetten Ölen klar mischbar. Amylenhydrat prüft man auf Gärungsamylalkohol, Amylen und Aldehyde (s. Arzneibuch).

Anwendung. Amylenhydrat wird als Hypnotikum in Dosen von 2 bis 4 g in Bier oder Wein oder in wässriger Lösung gebraucht. Auch in Klistier wirkt es hypnotisch. Amylenhydrat kam in Vereinigung mit Chloralhydrat unter dem Namen Dormiol als Schlafmittel in den Verkehr. Vor Licht geschützt und vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzelgabe 4,0 g, größte Tagesgabe 8,0 g.

Von den höher molekularen einsäurigen Grenzkoholen seien noch die folgenden erwähnt:

n-Hexylalkohol, $C_6H_{13}.OH$, und n-Octylalkohol, $C_8H_{17}.OH$, finden sich als Essigsäure- und Buttersäureester im ätherischen Öl der Samen von *Heracleum*-Arten.

Cetylalkohol, Hexadecylalkohol, $C_{16}H_{33}.OH$, ist eine bei 49,5° schmelzende Masse und wird durch Verseifen von Walrat, Cetaceum, das im wesentlichen aus Palmitinsäure-Cetylester besteht, gewonnen (über Ester s. später).

Cerylalkohol, Cerotin, $C_{26}H_{53}.OH$, bildet als Cerotinsäureester das chinesische Wachs. Es ist eine bei 79° schmelzende weiße, kristallinische Masse.

Melissylalkohol, Myricylalkohol, $C_{30}H_{61}.OH$, kommt als Palmitinsäureester im Bienenwachs vor und ist eine bei 85° schmelzende Masse.

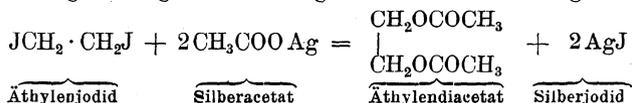
Melissylalkohol mit Cerotinsäure verestert ist der wesentliche Bestandteil des Carnaubawaxes, eines auf der Oberfläche der jungen Blätter der brasilianischen Palme *Corypha cerifera* oder *Copernicia cerifera* sich findenden Ausscheidung.

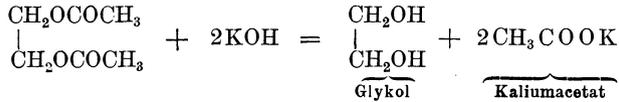
2. Zweiwertige Alkohole.

Die zweiwertigen Grenzkohole führen den Namen Glykole. Je nachdem die beiden Hydroxylgruppen der Glykole in benachbarter oder entfernterer Stellung sich befinden, unterscheidet man α -, β -, γ -, δ -Glykole. Je nachdem die Hydroxylgruppen primären, sekundären oder tertiären Alkoholgruppen angehören, unterscheidet man diprimäre, disekundäre, primärssekundäre u. s. w. Glykole. Man bezeichnet die Glykole auch durch Anhängung der Endung diol an den Namen des Stammkohlenwasserstoffes.

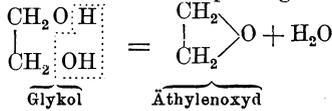
Glykol, $HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$, leitet sich ab vom Äthan. Es heißt daher auch Äthandiol.

Man gewinnt die Glykole durch Erhitzen der Alkylenjodide mit Silberacetat und Zerlegen des gebildeten Essigsäureesters mit Kalilauge:

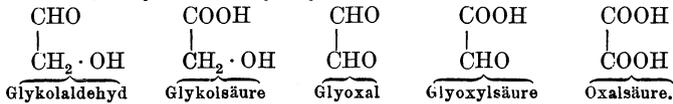




Glykol, Äthylenglykol, Äthandiol ist eine bei $-11,5^\circ$ schmelzende, bei $197,5^\circ$ siedende Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,125, welche mit Wasser und Alkohol mischbar ist, sich aber in Äther nur wenig löst. Durch wasserentziehende Mittel geht es unter Wasserabspaltung über in Äthylenoxyd:



Bei der Oxydation geht das Glykol in Glykolaldehyd über, bei der Einwirkung stärkerer Oxydationsmittel, z. B. Salpetersäure werden gebildet: Glykolsäure, Glyoxal, Glyoxylsäure, Oxalsäure:



3. Dreiwertige Alkohole.

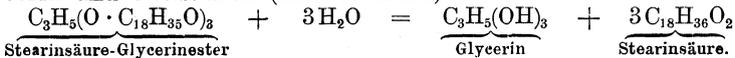
Ein dreiwertiger Grenzalkohol ist das

Glycerin, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ oder $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$. Das Glycerin wurde im Jahre 1799 von Scheele bei der Bereitung von Bleipflaster entdeckt und Ölsüß genannt. Chevreul gab dem Stoffe später den Namen Glycerin (von *γλυκός* = süß). Das Glycerin ist ein Bestandteil der Fette und darin, an Säuren der Fettsäure- und Ölsäurereihe gebunden, in Form von Estern enthalten.

Behandelt man Fette mit wässerigen Ätzalkalien oder Schwermetalloxyden (besonders Bleioxyd) in der Wärme, so findet eine Zerlegung der Ester statt. Die Säuren werden an die Metalle gebunden, bei der Verwendung von Ätzalkalien Seifen, bei der Verwendung von Bleioxyd Pflaster bildend, während das Glycerin in Freiheit gesetzt wird.

Die Hauptmenge des Handelsglycerins wird als Nebenprodukt bei der Stearinkerzenbereitung oder bei der Verseifung der Fette mit überhitztem Wasserdampf dargestellt. Bei der Stearinkerzenbereitung geschieht die Verseifung der Fette mit Kalkmilch in geschlossenen Kesseln (Autoklaven) bei höherer Temperatur, wobei eine etwas Kalk enthaltende Glycerinlösung erhalten wird, welche sich von den darauf schwimmenden Fettsäuren und den Kalkseifen gut trennen läßt.

Die Verseifung der Fette mit Wasserdampf bewirkt man, indem man in die in Destillierblasen befindlichen Fette bis auf 300° und darüber erhitzten Wasserdampf leitet. Dieser zerlegt die Fette in Glycerin und Fettsäuren (bzw. Ölsäure):



Das Glycerin sowohl wie die leicht flüchtigen Fettsäuren (Essigsäure, Buttersäure) destillieren mit den Wasserdämpfen, und im Destillat schwimmen auf dem glycerinhaltigen Wasser die Fettsäuren als feste zusammenhängende Masse.

Das wässrige Glycerin wird entweder durch Raffinieren oder durch Destillation weiter gereinigt. Das Raffinieren, welches nur technisch verwertbare Glycerine liefert, besteht darin, daß man einen etwaigen Säuregehalt durch Abstumpfen mit Kalk beseitigt, die gefärbte Flüssigkeit mit Knochenkohle entfärbt und unter vermindertem Luftdruck (im Vakuum) bis zu dem gewünschten Konzentrationsgrad eindunstet.

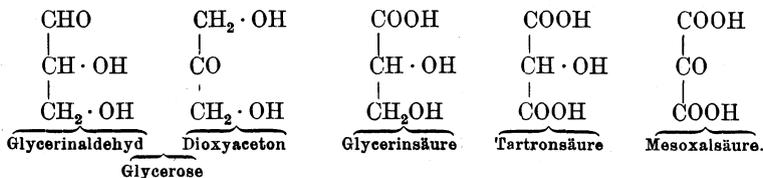
Neuerdings wird Glycerin auch auf biologischem Wege durch Einwirkung einer besonderen Hefeart auf Traubenzucker gewonnen.

Das durch Destillation gereinigte, medizinisch benutzte Glycerin gewinnt man, indem man das Rohglycerin im Vakuum zunächst bis zu einem spez. Gew. von 1,15 eindampft, hierauf mit einem Dampfstrom auf 110° erhitzt, bis das Destillat nicht mehr sauer reagiert, und sodann mit gespannten Wasserdämpfen bei 175° bis 180° destilliert. Man fängt das Destillat in besonders gebauten Vorlagen auf, welche zugleich eine Konzentration in der Weise gestatten, daß durch fraktionierte Abkühlung in dem ersten Verdichtungsraum ein nur noch wenig Wasser enthaltendes Glycerin gesammelt werden kann.

Zwecks weiterer Reinigung kann man das Glycerin auch kristallisieren lassen. Das geschieht, wenn man möglichst wasserfreies Glycerin längere Zeit bei 0° stehen läßt. Haben sich einmal Kristalle gebildet, so kann man mit kleinen Mengen solcher große Mengen Glycerin bei 0° zum Kristallisieren bringen.

Glycerin bildet eine klare, farblose und geruchlose, süß schmeckende, neutrale, sirupartige Flüssigkeit, welche in jedem Verhältnis in Wasser, Weingeist und Ätherweingeist, nicht aber in Äther, Chloroform und fetten Ölen löslich ist. Das Deutsche Arzneibuch verlangt von dem Glycerin das sp. Gew. 1,225 bis 1,235, einem Gehalte von gegen 90 T. reinem Glycerin in 100 T. entsprechend. Glycerin ist sehr hygroskopisch. Alkalien, alkalische Erden und viele Metalloxyde sind darin löslich. Man prüft es auf Arsenverbindungen, Schwermetalle, Schwefelsäure, Salzsäure, Calciumsalze, Oxalsäure, Eisensalze, Akrolein, Ameisensäure, Zuckerarten, Ammoniumverbindungen, Fettsäureester (s. Arzneibuch).

Glycerin liefert bei der Destillation mit wasserentziehenden Mitteln einen Aldehyd, das Akrolein. Bei schwacher Oxydation wird es in Glycerose übergeführt, bei Behandlung mit stärker wirkenden Oxydationsmitteln in Glycerinsäure, Tartronsäure, Mesoxalsäure:



Anwendung. Glycerin findet Anwendung in der Medizin und Pharmazie, zum Füllen von Gasuhren, zur Herstellung einer Buch-

druckerwalzen- und Hektographenmasse, zur Bereitung von säurefesten Kitten (Glycerin-Mennige-Kitt), zur Gewinnung von „Nitroglycerin“.

Als Ersatzmittel für Glycerin wird unter dem Namen Perkalglycerin eine dicke wässrige Lösung von milchsaurem Kalium verwendet, die aber in manchen Mischungen, zu denen Glycerin benutzt wird, nicht brauchbar ist.

4. Vierwertige Alkohole.

Hierzu gehört der Erythrit, $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$, welcher in *Protococcus vulgaris* Lamy, einer Algenart, vorkommt. Er bildet süß schmeckende Kristalle, welche sich leicht in Wasser lösen, schwer löslich in kaltem Alkohol und unlöslich in Äther sind.

5. Fünfwertige Alkohole.

Hierzu gehören der in den verschiedenen Pflanzenteilen von *Adonis vernalis* vorkommende Adonit, $\text{CH}_2\text{OH}-(\text{CH}\cdot\text{OH})_3-\text{CH}_2\text{OH}$, der bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Arabinose gebildete Arabit und endlich der Xylit, der durch die Reduktion des Holzgummis, der Xylose, entsteht.

6. Sechswertige Alkohole.

Hierzu gehört der Mannazucker oder der Mannit, $\text{CH}_2\text{OH}-(\text{CH}\cdot\text{OH})_4-\text{CH}_2\text{OH}$, der im Pflanzenreich sehr verbreitet vorkommt und in reichlicher Menge in der Manna, dem Saft der Manna-Esche, *Fraxinus ornus*, sich findet. Die Röhren-Manna, *Manna canellata*, enthält gegen 40 bis 60% Mannit. Er wird durch Auskochen der Manna mit Alkohol gewonnen und kristallisiert in feinen, weißen, seidenglänzenden Nadeln, aus Wasser in farblosen bei 165° bis 166° schmelzenden Prismen. Mannit schmeckt sehr süß.

Dulcit (Melampyrin, Evonymit) ist ebenfalls ein sechswertiger Alkohol und findet sich in verschiedenen Pflanzen (so in *Melampyrum nemorosum*, *Scrophularia nodosa*, *Evonymus europaeus* u. s. w.).

Er schmilzt bei 110° bis 111° und dreht in wässriger Lösung den polarisierten Lichtstrahl schwach links.

An dieser Stelle mag noch eines cyclischen Alkohols der Formel $\text{C}_6\text{H}_6(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gedacht sein, des Inosits oder Phaseomannits, der ebenfalls in vielen Pflanzen verbreitet ist. Er findet sich darin meist in Form des Calcium- und Magnesiumsalzes einer Inositphosphorsäure. Diese Verbindung führt den Namen Phytin.

b) Ungesättigte Alkohole.

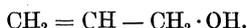
Die ungesättigten Alkohole leiten sich von den ungesättigten Kohlenwasserstoffen, den Olefinen, ab. Zu den dieser Reihe angehörenden ungesättigten Alkoholen gehören der Vinylalkohol und der Allylalkohol.

Vinylalkohol, Vinol, $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{OH}$, ist im Äther enthalten und läßt sich daraus in Form einer Quecksilberoxychloridverbindung

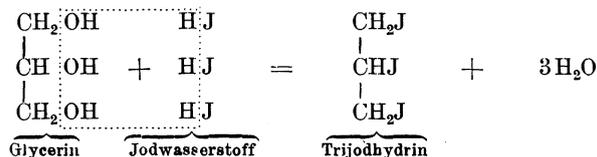
abscheiden. Er entsteht unter gleichzeitiger Bildung von Wasserstoff-superoxyd bei der Oxydation des Äthers durch Luftsauerstoff. Es ist bisher nicht gelungen, den Vinylalkohol in reiner Form abzuscheiden. Bei dahingehenden Versuchen verwandelt er sich in den isomeren Acetaldehyd:



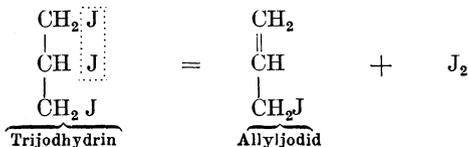
Allylalkohol, Propenol, ist ein Abkömmling des Propylens, $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_3$, in welchem ein Wasserstoffatom der Methylgruppe durch die Hydroxylgruppe ersetzt ist. Die Konstitution des Allylalkohols läßt sich daher durch das Bild wiedergeben:



Man gelangt vom Glycerin zum Allylalkohol, indem man auf ein Gemisch von 4,5 T. Glycerin und 3 T. Jod 1,5 bis 2 T. gelben Phosphor (Jodwasserstoff in statu nascendi) in einer tubulierten, gekühlten Retorte einwirken läßt. Man wäscht das Einwirkungsprodukt mit verdünnter Natronlauge, entwässert mit Chlorcalcium, destilliert das entstandene Allyljodid ab und befreit es durch nochmalige Destillation von mitentstandenen Nebenprodukten:



Das zunächst gebildete Trijodhydrin zerfällt unter Jodabspaltung in Allyljodid:



Das Allyljodid ist eine farblose, bei 10° siedende Flüssigkeit, welche zur Darstellung des künstlichen Senföls (s. dort) Verwendung findet. Behandelt man Allyljodid mit oxalsaurem Silber, so entsteht Oxalsäure-Allylester, welcher durch Kaliumhydroxyd zersetzt wird, indem neben Kaliumoxalat Allylalkohol sich bildet. Auch beim Erhitzen von 4 T. Glycerin und 1 T. kristallisierter Oxalsäure erhält man unter Kohlensäureentwicklung Allylalkohol. Bei der Oxydation des Allylalkohols entsteht Allylaldehyd oder Akrolein, $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C} \begin{array}{l} \text{---H} \\ \text{=O} \end{array}$, derselbe Stoff, welcher auch bei der trockenen Destillation von Glycerin oder Fetten erhalten wird.

III. Äther.

Unter der Bezeichnung „Äther“ faßt man eine Anzahl meist leicht entzündlicher, flüchtiger Verbindungen zusammen, welche durch Vereinigung zweier Molekeln von Alkoholen unter Wasseraustritt entstehen. Findet eine solche Vereinigung zwischen Molekeln eines und desselben Alkohols statt, so nennt man den Äther einen einfachen, besitzen aber die zusammentretenden Alkohole eine verschiedene Molekulargröße, so entsteht ein gemischter Äther:

dämpfe werden neben entweichendem Wasserdampf und kleinen Mengen Äthylalkohol in Kühlern verdichtet. Wegen der Leichtentzündlichkeit der Ätherdämpfe und der dadurch bedingten Feuergefahr vermeidet man bei der Darstellung im großen zum Erhitzen der Ätherschwefelsäure offene Flammen.

Bei mangelndem Alkoholzutritt wird die Äthylschwefelsäure in Äthylen und Schwefelsäure zerlegt.

Steigt die Temperatur über 145° hinaus, so findet Entwicklung von schwefliger Säure und Kohlendioxyd statt.

Da durch Einwirkung des Äthylalkohols auf die Äthylschwefelsäure stetig Schwefelsäure zurückgebildet wird, so liefert diese mit neuen Mengen Äthylalkohol Äthylschwefelsäure. Diese Fähigkeit hört jedoch mit dem Grade, wie die Schwefelsäure wasserhaltiger wird, auf, und man muß sodann neue konzentrierte Säure verwenden. In der Regel vermag 1 T. Schwefelsäure 10 T. Alkohol in Äther überzuführen.

Das wasser- und alkoholhaltige Destillat, welchem Vinylalkohol, $\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{OH}$, schweflige Säure und andere Stoffe als Verunreinigung beigemischt sein können, wird mit Kalkmilch, darauf folgend mit Wasser geschüttelt und durch nochmalige Destillation gereinigt.

Äthyläther ist eine farblose, leicht bewegliche, eigenartig riechende, brennend schmeckende Flüssigkeit vom spez. Gew. 0,720 bei 15°. Der Siedepunkt liegt bei 34,9°. Luft und Licht wirken auf den Äther zersetzend ein; es bilden sich Wasserstoffsperoxyd, Äthylperoxyd und andere Stoffe. Der Äther ist sehr leicht entzündlich und verbrennt mit stark leuchtender Flamme. Er verdampft unter starker Wärmeentziehung; läßt man einige Tropfen Äther auf der Handfläche verdunsten, so macht sich ein Kältegefühl bemerkbar. Die Ätherdämpfe sind schwer und sinken nach unten. Sie bilden mit atmosphärischer Luft ein explosives Gemisch. Man hat daher beim Umgehen mit Äther die größte Vorsicht zu beachten und darf z. B. das Umfüllen des Äthers von einer Flasche in die andere niemals in der Nähe von Flammen vornehmen!

Äthyläther läßt sich mit Alkohol in jedem Verhältnis mischen; von Wasser sind 10 T. zur Lösung erforderlich. Andererseits nehmen 36 T. Äther 1 T. Wasser auf. Schüttelt man daher gleiche Raumteile Wasser und Äther, so erhält man zwei Flüssigkeitsschichten: die untere ist mit Äther gesättigtes Wasser, die obere wasserhaltiger Äther. Der Äther ist ein gutes Lösungsmittel für viele Stoffe, z. B. Öle, Fette, Harze, Alkaloide, und findet deshalb eine weitgehende Anwendung in der Industrie und im chemischen Laboratorium.

Ein über Natrium destillierter Äther wird für verschiedene chemische Operationen, wobei es auf absolut wasserfreien Äther ankommt, sowie zu Narkosen angewendet.

Ein Gemisch von 1 T. Äther und 3 T. Weingeist wird unter der Bezeichnung Spiritus aethereus, Ätherweingeist, Hoffmannstropfen medizinisch benutzt. Auch zur Herstellung

einiger Tinkturen kommt der Äthyläther entweder für sich oder mit Alkohol gemischt in Anwendung.

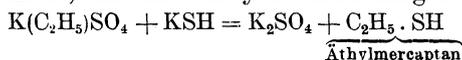
Man prüft den Äther auf freie Säuren, Aldehyd, Vinylalkohol, Wasserstoffsperoxyd, Äthylperoxyd (s. Arzneibuch). Narkoseäther soll in braunen, fast ganz gefüllten und gut verschlossenen Flaschen von höchstens 150 ccm Inhalt aufbewahrt werden.

IV. Mercaptane und Thioäther.

Die Mercaptane und Thioäther sind schwefelhaltige Verbindungen. Sie sind als Alkohole bzw. Äther aufzufassen, in welchen die Sauerstoffatome durch Schwefel ersetzt sind. Die Verbindungen sind giftig.

Sie werden als Alkylsulfhydrate, z. B. $C_2H_5 \cdot SH$, Äthylsulfhydrat (Äthylmercaptan), die Thioäther auch als Alkylsulfide, z. B. $C_2H_5 \cdot S \cdot C_2H_5$, Äthylsulfid, bezeichnet. Der Name „Mercaptan“ leitet sich von der Eigenschaft dieser Stoffe ab, sich mit Quecksilberoxyd leicht zu Verbindungen zu vereinigen (Mercurium captans, Quecksilber aufnehmend).

Die Mercaptane werden durch Destillation ätherschwefelsaurer Salze (s. Ester) mit Kaliumhydrosulfid dargestellt, z. B.



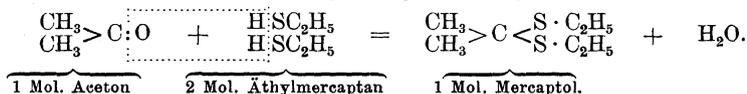
und bilden durchdringend und ekelhaft riechende, farblose Flüssigkeiten.

Auch die Thioäther, die bei der Destillation ätherschwefelsaurer Salze mit Kaliumsulfid entstehen, sind unangenehm riechende Flüssigkeiten.

Von dem Äthylmercaptan leitet sich das als Schlafmittel verwendete

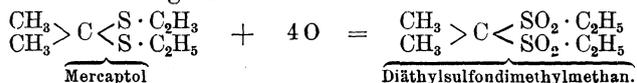
Sulfonal oder Diäthylsulfondimethylmethan ab.

Bringt man Äthylmercaptan und Aceton (s. später) zusammen, so entsteht unter Wasserabspaltung Mercaptol:



Man erleichtert die Wasserabspaltung durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas.

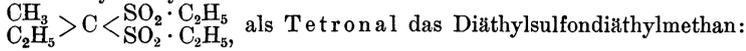
Bei der Oxydation des Mercaptols mit Kaliumpermanganat lagern sich Sauerstoffatome an den Schwefel, und Diäthylsulfondimethylmethan wird gebildet:



Sulfonal stellt farb-, geruch-, geschmacklose, prismatische Kristalle dar, welche in der Wärme vollkommen flüchtig sind und mit 500 T. Wasser von 15°, 15 T. siedendem Wasser, mit 65 T.

kaltem und 2 T. siedendem Weingeist, sowie mit 135 T. Äther neutrale Lösungen geben. Schmelzpunkt 125—126°. Beim Erhitzen mit einem Stückchen Holzkohle erfährt das Sulfonat eine Reduktion, und ein mercaptanähnlicher Geruch tritt auf.

Unter dem Namen Trional oder Methylsulfonal wird das Diäthylsulfonäthylmethylmethan:

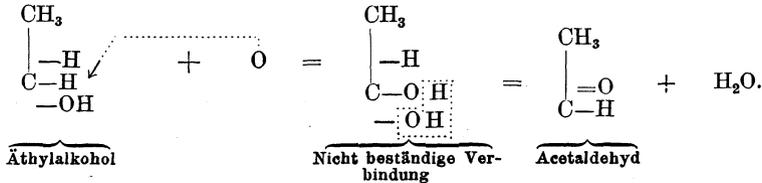


Trional oder Methylsulfonal bildet bei 76° schmelzende Kristalltafeln, die in Äther und Weingeist leicht löslich sind und von 320 T. kaltem Wasser aufgenommen werden.

Sulfonal und Trional (Methylsulfonal) werden auf Mercaptol, Schwefelsäure, Salzsäure geprüft (s. Arzneibuch) und sollen vorsichtig aufbewahrt werden. Die größte Einzeldosis beider ist 2,0 g, die größte Tagesgabe 4,0 g.

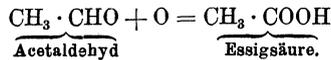
V. Aldehyde.

Der Name „Aldehyde“ ist entstanden durch Zusammenziehung der Worte Alcohol de hydrogenatus und besagt, daß die dieser Klasse angehörenden Stoffe von den Alkoholen sich ableiten, denen Wasserstoffatome entzogen sind. Die Aldehyde entstehen durch Oxydation primärer Alkohole:

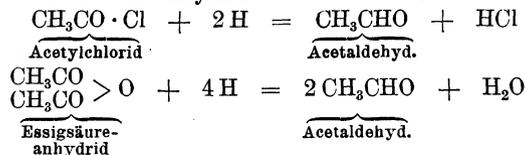


Als Oxydationsmittel für die Darstellung der Aldehyde aus Alkoholen werden vorzugsweise Kaliumdichromat und Schwefelsäure benutzt.

Die Aldehyde sind einer weiteren Oxydation fähig und gehen dabei in Säuren über. So entsteht aus Acetaldehyd Essigsäure:



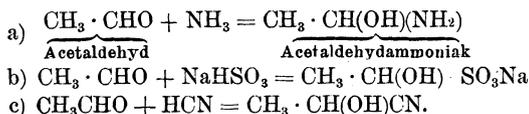
Aldehyde werden auch gebildet bei der Einwirkung von naszierendem Wasserstoff (Natriumamalgam oder Natrium) auf die feuchte ätherische Lösung der Säurechloride oder Säureanhydride:



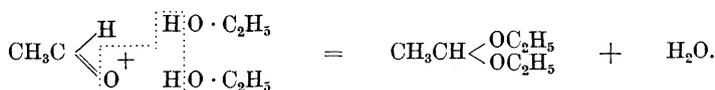
Man pflegt die Aldehyde nach den aus ihnen entstehenden Säuren zu benennen: Formaldehyd (Acidum formicium = Ameisensäure), Acetaldehyd (Acidum aceticum = Essigsäure).

Ihrer leichten Oxydierbarkeit halber wirken die Aldehyde einer großen Anzahl von Verbindungen gegenüber als kräftige Reduktionsmittel: Aus ammoniakalischer Silberlösung scheiden die Aldehyde metallisches Silber in Form eines glänzenden Spiegels (Silberspiegel) ab. Alkalische Kupfertartratlösung (Fehlingsche Lösung) wird von ihnen in der Wärme unter Abscheidung von rotem Kupferoxydul reduziert.

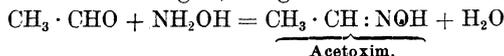
Die Aldehyde sind ferner dadurch gekennzeichnet, daß sie mit verschiedenen Stoffen Additionsreaktionen geben, so mit Ammoniak, mit sauren schwefligsauren Alkalien und mit Cyanwasserstoff:



Mit Wasser vereinigen sich die Aldehyde für gewöhnlich nicht, wohl aber die polyhalogenierten Aldehyde, wie das Chloral, das sich mit Wasser zu Chloralhydrat verbindet (s. Chloral). Auch mit Alkoholen vereinigen sich nur die polyhalogenierten Aldehyde zu Aldehydalkoholaten, z. B. Chloral zu Chloralalkoholat. Erwärmt man hingegen die gewöhnlichen Aldehyde mit Alkoholen auf 100°, so vereinigen sie sich mit 2 Mol. derselben unter Wasseraustritt zu Acetalen:



Wichtig ist die Fähigkeit der Aldehyde, Phenylhydrazin (s. dort und bei Zucker) kristallisierende Verbindungen, die Hydrazone zu bilden. Und endlich sei erwähnt, daß Hydroxylamin mit Aldehyden unter Bildung von Oximen (Aldoximen), meist gut kristallisierenden Verbindungen, reagiert:



Eine bemerkenswerte Eigenschaft der Aldehyde besteht darin, daß sie sich leicht polymerisieren, und zwar wird hierbei die Molekulargröße in der Regel zunächst verdreifacht (s. Paraldehyd).

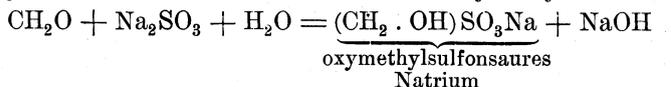
Formaldehyd, $\text{H} \cdot \text{CHO}$ bildet sich beim Leiten eines Gemenges von Methylalkoholdampf und atmosphärischer Luft über glühende Kupfer- oder Platinspiralen. Der Formaldehyd ist bei gewöhnlicher Temperatur ein eigentümlich riechendes Gas, welches von Wasser reichlich gelöst wird. Er gelangt in 35 bis 40% iger wässriger Lösung in den Handel. Der Formaldehyd polymerisiert sich leicht zu Paraformaldehyd $(\text{CH}_2\text{O})_3$, der unter dem Namen Paraform medizinische Verwendung findet. Schon beim Eindampfen der wässrigen Lösung des Formaldehyds auf dem Wasserbade bleibt der polymere Stoff als weißes, amorphes, in Wasser unlösliches Pulver zurück.

Formaldehydlösung ist gegen die oxydierende Einwirkung des Luftsauerstoffs ziemlich beständig. Lichtwirkung beschleunigt die Bildung von Ameisensäure, aus welchem Grunde die Aufbewahrung der Formaldehydlösung unter Lichtschutz erfolgen soll.

Gehaltsbestimmung der Formaldehydlösung (Formaldehyd solutus). Zur vollständigen Entfärbung eines Gemisches von 3 ccm Formaldehydlösung, 50 ccm einer frisch bereiteten Natriumsulfitlösung, die in 100 ccm 25 g kristallisiertes Natriumsulfit enthält, und 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung, müssen nach Abzug der Säuremenge, die eine Mischung von 12 ccm der Natriumsulfitlösung, 80 ccm Wasser und 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung für sich zur Entfärbung verbraucht, mindestens 37,8 ccm Normal-Salzsäure erforderlich sein, was einem Gehalte von 35% Formaldehyd entspricht (1 ccm Normal-HCl = 0,03002 g Formaldehyd).

Diese Gehaltsbestimmung beruht auf folgender Reaktion:

Natriumsulfit und Formaldehyd reagieren unter Bildung von oxymethylsulfonsaurem Natrium und Natriumhydroxyd:



Die hierbei sich abspaltende Natronlauge wird mit Normal-Salzsäure titriert, und zwar entspricht zufolge vorstehender Gleichung 1 Mol. NaOH, und daher auch 1 Mol. HCl einer Molekel CH_2O . Die Molekulargröße des letzteren ist 30,02. Durch 1 ccm Normal-HCl werden daher 0,03002 g Formaldehyd, durch 37,8 ccm = $0,03002 \cdot 37,8 = 1,134756$ g angezeigt, welche Menge in 3 ccm der verwendeten Formaldehydlösung enthalten ist, das sind auf 100 ccm = $\frac{1,134756 \cdot 100}{3} = 37,8252$ g. Um die in **100** g Formaldehydlösung

enthaltene Menge Formaldehyd zu finden, also den Prozentgehalt zu ermitteln, muß man die Zahl 37,8252 durch die Zahl des spez. Gewichtes der Formaldehydlösung dividieren, also durch 1,079, das sind $\frac{37,8252}{1,079} = \text{rund } 35\%$.

Da das verwendete Natriumsulfit eine schwach alkalische Reaktion besitzt, so muß bei der Titration eine Korrektur angebracht werden, indem man in einem Sonderversuch mit Normal-Salzsäure titriert, wie oben angegeben.

Vorsichtig und vor Licht geschützt aufzubewahren.

Anwendung. Formaldehydlösung (auch Formalin oder Formol genannt) findet ihrer stark desinfizierenden Eigenschaften halber häufige medizinische Anwendung. Kieselgur, mit Formaldehyd getränkt, führt den Namen Formalith. Formaldehydlösung wird auch zur Konservierung anatomischer Präparate benutzt, da der Formaldehyd die Eigenschaft zeigt, Eiweißstoffe in eine harte, elastische Masse zu verwandeln, die in Wasser völlig unlöslich ist.

Wird ferner als Konservierungsmittel für Wein, Bier, Fruchtkonserven u. s. w. angewendet: bei Wein 0,0005 g auf 1 Liter, bei Bier

0,001 g, und für je 100 g Fruchtkonserven 0,01 g. Formaldehyd dient in der Chirurgie zum Reinigen der Schwämme (mit 1 proz. Lösungen); zur Herstellung von sterilen Verbandmaterialien; zum Reinigen der Hände (mit 1 proz. Lösungen); zum Desodorieren von Fäkalien, gegen Fußschweiß u. s. w.

Hexamethylen. Wird Formaldehydlösung zuvor mit Salmiakgeist stark alkalisch gemacht und sodann im Wasserbade verdunstet, so verbleibt ein weißer, kristallinischer, in Wasser sehr leicht löslicher Rückstand, das sog. Hexamethylentetramin von der Zusammensetzung $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$.

Der Formaldehyd nimmt unter den Aldehyden eine Sonderstellung ein. Diese zeigt sich u. a. auch in dem Verhalten gegen Ammoniak, das nicht, wie bei anderen Aldehyden, additionell gebunden wird, sondern sich mit dem Formaldehyd zu dem oben genannten cyclischen Stoff vereinigt.

Eigenschaften und Prüfung des Hexamethylens. Farbloses kristallinisches Pulver, das sich beim Erhitzen verflüchtigt, ohne zu schmelzen. Es löst sich in 1,5 T. Wasser und in 10 T. Weingeist. Die Lösungen bläuen Lackmuspapier. Man prüft auf Ammoniumsalze, Paraformaldehyd, Schwefelsäure und Salzsäure (s. Arzneibuch).

Das Hexamethylentetramin hat unter dem Namen Urotropin als harnsäurelösendes Mittel medizinische Verwendung gefunden.

Acetaldehyd, Aldehyd, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}$, wird durch Destillation von Äthylalkohol mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure erhalten und gereinigt, indem man den Aldehyd an Ammoniak bindet und das mit Äther gewaschene kristallisierte Aldehyd-Ammoniak mit verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade destilliert. Durch nochmalige Destillation über Calciumchlorid erhält man den Acetaldehyd als eine farblose, leicht bewegliche, erstickend riechende, bei 21° siedende Flüssigkeit. Läßt man diese bei mittlerer Temperatur mit kleinen Mengen Schwefelsäure oder Salzsäure oder Zinkchlorid stehen, so polymerisiert sich der Acetaldehyd, indem 3 Molekeln zu einer Verbindung von anderen Eigenschaften, dem Paraldehyd, $(\text{CH}_3\text{CHO})_3$, zusammentreten.

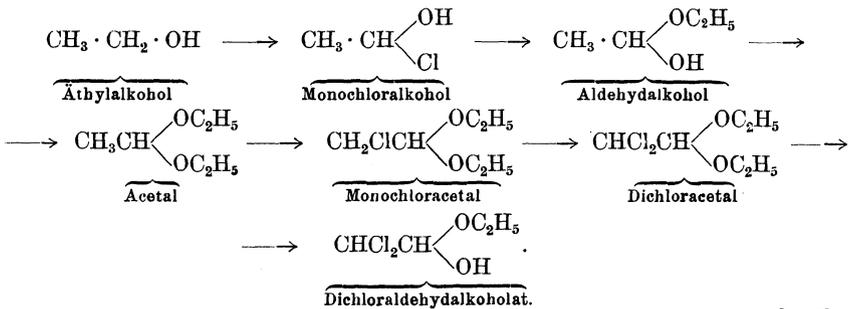
Paraldehyd bildet eine klare, farblose, neutrale Flüssigkeit von eigentümlich ätherischem Geruch und brennend kühlendem Geschmack. Spez. Gew. 0,998–1,000°, Siedepunkt $123\text{--}125^\circ$. Bei starker Abkühlung erstarrt der Paraldehyd zu einer kristallinischen, bei $+10,5^\circ$ schmelzenden Masse. Er löst sich in 8,5 T. Wasser zu einer Flüssigkeit, die sich beim Erwärmen trübt. Mit Weingeist und Äther mischt er sich in jedem Verhältnis. Das Deutsche Arzneibuch gestattet im Paraldehyd einen kleinen Gehalt an Acetaldehyd. Der Erstarrungspunkt eines solchen Präparates liegt niedriger, nach dem Deutschen Arzneibuch bei $+6^\circ$ bis $+7^\circ$.

Paraldehyd wird geprüft auf die Löslichkeit in Wasser, auf einen Gehalt an Schwefelsäure, Salzsäure, Essigsäure, Acetaldehyd, Amylverbindungen (s. Arzneibuch).

Anwendung als Schlafmittel. Vor Licht geschützt und vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzelgabe 5,0 g; größte Tagesgabe 10,0 g (s. Arzneibuch).

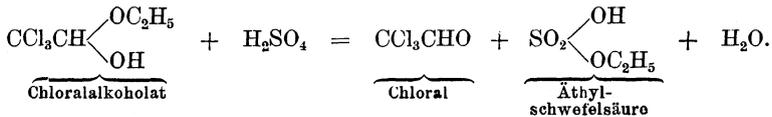
Ein wichtiger Abkömmling des Acetaldehyds ist der Trichloraldehyd, oder das Chloral, ein Acetaldehyd, dessen drei Methylwasserstoffatome durch Chlor zersetzt sind.

Trichloraldehyd, Chloral, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CHO}$, wurde 1832 zuerst von Liebig dargestellt. Er bildet sich bei der Einwirkung von Chlor auf Äthylalkohol. Man leitet trockenes Chlorgas in Alkohol von 96 %, solange es noch gebunden wird. Beim Beginn der Einwirkung kühlt man, gegen Ende derselben erwärmt man auf 60—70°.



Als Endprodukt bildet sich Chloralalkoholat. $\text{CCl}_3\text{CH} \begin{array}{l} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OH} \end{array}$.

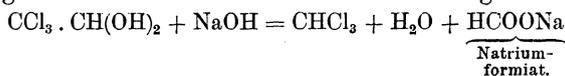
Man versetzt es mit der dreifachen Menge Schwefelsäure, erhitzt es schwach am Rückflußkühler und destilliert das Chloral ab:



Zwecks Reinigung unterwirft man das Chloral einer nochmaligen Destillation.

Chloral bildet eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 97°. Beim Aufbewahren geht das Chloral in eine feste polymere Verbindung über. Bringt man Chloral mit Wasser (auf 100 T. Chloral 12—13 T. Wasser) zusammen, so verbindet es sich damit zu einem gut kristallisierenden Stoff, dem

Chloralhydrat, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH})_2$. Dieses bildet farblose, bei 50° bis 51° schmelzende Kristalle von stechendem Geruch und schwach bitterem, ätzendem Geschmack. Sie lösen sich leicht in Wasser, Weingeist und Äther, weniger in fetten Ölen und Schwefelkohlenstoff. Beim Erwärmen mit Natronlauge geben sie eine trübe, unter Abscheidung von Chloroform sich klärende Lösung:

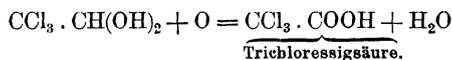


Die Zersetzbarkeit des Chloralhydrats durch Alkalien in Chloroform war die Veranlassung daß das Chloralhydrat im Jahre 1869

durch O. Liebreich als Schlafmittel in den Arzneischatz eingeführt wurde. Man nahm an, daß das alkalisch reagierende Blut eine Spaltung in dem erwähnten Sinne veranlasse. Diese Deutung der Chloralwirkung hat sich zwar als nicht zutreffend erwiesen, das Chloralhydrat ist aber als Schlafmittel ein geschätztes Arzneimittel geworden.

Nach dem Gebrauch von Choralhydrat findet sich im Harn Urochloral-säure, $C_8H_{11}Cl_3O_7$, eine bei 142° schmelzende, Fehlingsche Lösung reduzierende Verbindung, die sich beim Kochen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure in Glukuronsäure, $CHO[CHOH]_3COOH$, und Trichloräthylalkohol, $CCl_3 \cdot CH_2OH$, spaltet.

Schon bei mittlerer Temperatur verflüchtigt sich Chloralhydrat in geringer Menge; erhitzt man es über seinen Schmelzpunkt hinaus, so zerfällt es in Chloral und Wasser. Durch Oxydationsmittel wird Chloralhydrat (ebenso wie Chloral) in Trichloressigsäure übergeführt:



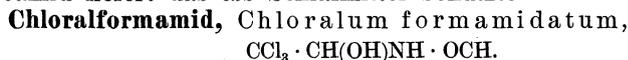
Wird Chloralhydrat mit einem gleichen Gewichtsteil Kampfer bei gelinder Wärme zusammengerieben, so erhält man eine klare, ölarartige Flüssigkeit, das medizinisch verwendete Chloral-Kampferliniment.

Das Chloralhydrat findet neben seinem Gebrauch als Schlafmittel auch Anwendung in der Mikroskopie: Eine Lösung von 5 T. Chloralhydrat in 2 T. Wasser dient zum Aufhellen der durch den Pflanzenkörper gemachten Schnitte, indem die meisten Inhaltsstoffe der Zellen gelöst werden oder stark verquellen, während die Zellmembranen sich kaum verändern.

Prüfung. Man prüft Chloralhydrat auf Salzsäure, organische Verunreinigungen, Choralalkoholat (s. Arzneibuch).

Anwendung. Als Hypnotikum: Dosis 1,0 bis 2,0 g. Bei konvulsivischen Leiden, bei urämischen Krämpfen und bei epileptiformen Kinderkrämpfen infolge von Kolik, bei Tetanus, bei Pruritus, auch bei Asthma nervos., Singultus, Keuchhusten. Dosis als Sedativum 0,2 g bis 0,5 g 1 bis 2 stündlich. Vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzelgabe 3,0 g; größte Tagesgabe 6,0 g.

Eine Verbindung des Chlorals mit Formamid oder Ameisensäureamid liefert das als Schlafmittel benutzte



Zu seiner Darstellung werden 146,5 T. Chloral und 45 T. Formamid, $HCONH_2$, miteinander gemischt, wobei unter Erwärmung eine Vereinigung zu Chloralformamid stattfindet.

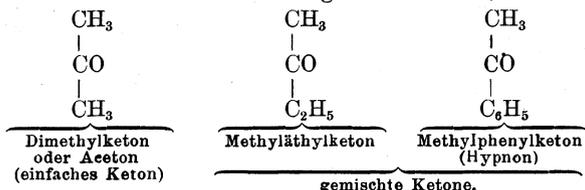
Eigenschaften und Prüfung. Chloralformamid bildet farblose, glänzende, geruchlose Kristalle von schwach bitterem Geschmack, die bei 114° bis 115° schmelzen, sich langsam in etwa 30 T. Wasser von 15° , sowie in 2,5 T. Weingeist lösen. Beim Erwärmen mit Natronlauge geben die Kristalle eine trübe, unter Abscheidung von Chloroform sich klärende Lösung. Man prüft auf Salzsäure und Choralalkoholat (s. Arzneibuch).

Anwendung. Als Hypnotikum. Dosis 2,0 g bis 3,0 g. Vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzelgabe 4,0 g; größte Tagesgabe 8,0 g.

Butylchloral, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CHO}$. Leitet man einen langsamen Strom von Chlor in Acetaldehyd oder Paraldehyd, indem man anfänglich kühlt, gegen Ende der Reaktion schwach erwärmt und die Temperatur dann bis auf 100° steigert, dann entsteht eine Verbindung des Butylchlorals mit Alkohol, die man mit Schwefelsäure zerlegt. Das Butylchloral siedet bei 163° – 165° und verbindet sich mit Wasser zu Butylchloralhydrat, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH})_2$, welches wie das Chloralhydrat als Hypnotikum benutzt wird. Butylchloralhydrat löst sich in 30 T. Wasser von 15° , in heißem Wasser ziemlich leicht. Mit Wasserdämpfen ist es flüchtig. Vorsichtig aufzubewahren!

VI. Ketone.

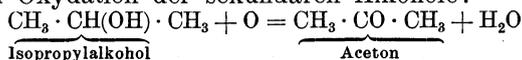
Während durch Oxydation der primären Alkohole Aldehyde gebildet werden, entstehen durch Oxydation der sekundären Alkohole Ketone, Stoffe, welche durch die Gruppe $\begin{array}{c} \diagup \text{C} \equiv \\ \text{C} = \text{O} \\ \diagdown \text{C} \equiv \end{array}$ charakterisiert sind. Verknüpft die Gruppe CO zwei Alkyle und sind diese identisch, so liegt ein einfaches Keton vor; sind sie verschieden, nennt man das Keton ein gemischtes, z. B.:



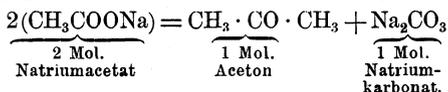
Natürlich vorkommende Ketone sind das Methylnonylketon, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_9\text{H}_{19}$, und das Methylheptylketon, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_7\text{H}_{15}$, aus welchen im wesentlichen das ätherische Öl der Gartenraute (*Ruta graveolens*) besteht. Aceton findet sich in geringer Menge im Blut und im normalen Harn, in größerer Menge in dem Harn der Diabetiker. Man spricht in diesen Fällen von Acetonurie der Diabetiker.

Ketone werden gebildet:

- durch Oxydation der sekundären Alkohole:



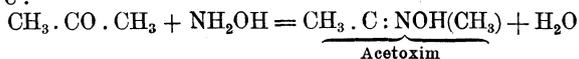
- Durch Destillation der Natrium-, Calcium- oder Baryumsalze organischer Säuren:



Die Ketone gehen durch die Einwirkung kräftig wirkender Oxydationsmittel in Säuren über, und zwar entstehen zwei Säuren, deren jede eine geringere Zahl von Kohlenstoffatomen besitzt als das Keton, aus welchem sie hervorgegangen sind.

Diejenigen Ketone, welche die Gruppe $\text{CH}_3\text{—CO—}$ besitzen, verbinden sich mit sauren schwefligsauren Alkalien zu gut kristallisierenden Doppelverbindungen und werden durch die Einwirkung von unterbromigsaurem Natrium (sog. Bromlauge, hergestellt durch Eintragen von Brom in kalte Natronlauge) unter Bildung von Bromoform oxydiert.

Mit Hydroxylamin liefern die Ketone unter Wasserabspaltung Ketoxime:



Aceton, Dimethylketon, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, entsteht bei der trockenen Destillation von Weinsäure, Zitronensäure, Zucker, Zellulose (Holz) und findet sich daher auch in dem rohen Holzessig. Technisch gewinnt man es durch Destillation von holzessigsaurem Kalk (Calciumacetat). Von hierbei entstehenden Nebenprodukten wird es durch fraktionierte Destillation getrennt.

Aceton ist eine eigenartig ätherisch riechende Flüssigkeit vom spez. Gew. 0,792 bei 20° . Siedepunkt $56,3^\circ$. Durch hohe Kältegrade erstarrt es kristallinisch. Es mischt sich mit Wasser, Alkohol und Äther. Für eine große Zahl organischer Verbindungen ist es ein vortreffliches Lösungsmittel.

Um Spiritus, der mit rohem, acetonhaltigem Holzgeist denaturiert wird, als solchen zu erkennen, läßt das Deutsche Arzneibuch auf Aceton wie folgt prüfen: 5 ccm Weingeist werden in einem 50 ccm fassenden Kölbchen, das mit einem zweimal rechtwinklig gebogenen, ungefähr 75 cm langen Glasrohr und einer Vorlage verbunden ist (s. Abb. 50) mit kleiner Flamme vorsichtig erhitzt, bis etwa 1 ccm Destillat übergegangen ist. Auf Zusatz der gleichen Menge Natronlauge und 5 Tropfen Nitroprussidnatriumlösung darf eine Rotfärbung, die nach dem vorsichtigen Übersättigen der Flüssigkeit mit Essigsäure in violett übergeht, nicht auftreten, andernfalls Aceton vorhanden ist.

Aceton wird zur Darstellung von Sulfonal, Chloroform, Jodoform u. s. w. benutzt.

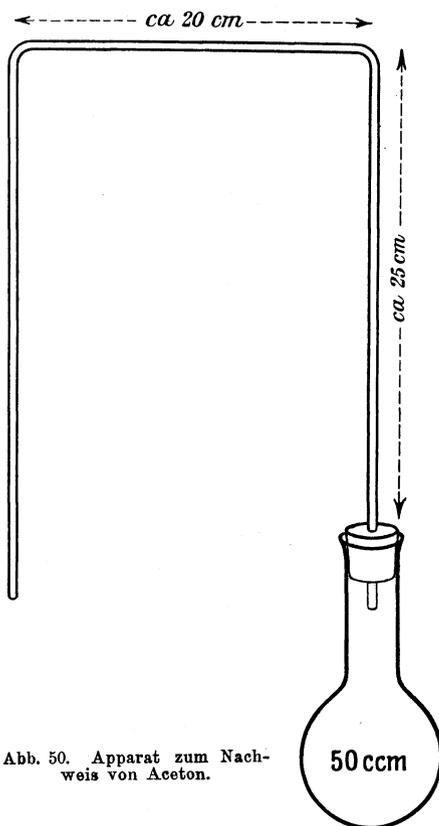
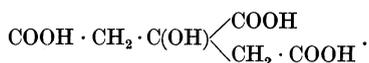


Abb. 50. Apparat zum Nachweis von Aceton.

VII. Säuren.

Die organischen Säuren sind durch die Carboxylgruppe $-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{=} \\ \text{OH} \end{array}$ gekennzeichnet. Man nennt sie auch Carbonsäuren. Je nach der Zahl der in einer Molekel vorhandenen Carboxylgruppen bemisst man die Basizität der Säuren. Eine einbasische Säure ist z. B. die Essigsäure, CH_3COOH , eine zweibasische Säure die Malonsäure, $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, und die Bernsteinsäure, $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, eine dreibasische Säure die Zitronensäure:



A. Einbasische Säuren, Monocarbonsäuren der Fettsäurereihe.

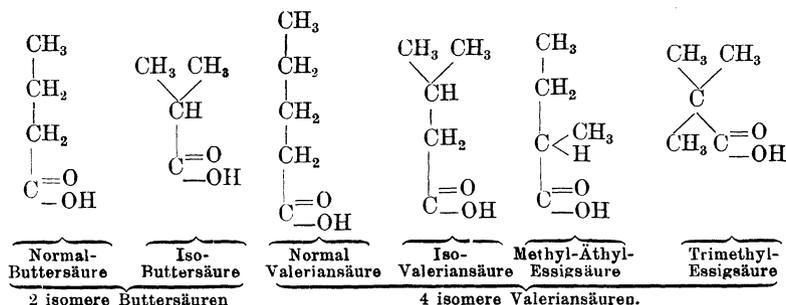
Durch Oxydation der gesättigten primären einwertigen Alkohole (bzw. der Aldehyde) der Fettreihe gelangt man zu einer homologen Reihe einbasischer Säuren der Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$. Man nennt diese Säuren Fettsäuren, weil einige von ihnen Bestandteile der Fette sind. Das erste Glied dieser Reihe ist die Ameisensäure.

Die bisher bekannten Glieder der Reihe sind:

Ameisensäure,	$\text{C}_1\text{H}_2\text{O}_2$	Sm. +	8,5°	Sdp.	100°.
Essigsäure,	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	"	+ 16,5°	"	118°.
Propionsäure,	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	"	— 22°	"	141°.
Buttersäuren,	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	"		"	154—162°.
Valeriansäuren,	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	"		"	164—185°.
Capronsäure,	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	"	— 1,5°	"	205°.
Önanthylsäure,	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$	"	— 10°	"	223°.
Caprylsäure,	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	"	+ 16°	"	236°.
Pelargonsäure,	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$	"	+ 12,5°	"	254°.
Caprinsäure,	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$	"	+ 31,4°	"	269°.
Undecylsäure,	$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2$	"	+ 28,5°.		
Laurinsäure,	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$	"	+ 43,5°.		
Tridecylsäure,	$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_2$	"	+ 40,5°.		
Myristinsäure,	$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$	"	54°.		
Pentadecylsäure,	$\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}_2$	"	51°.		
Palmitinsäure,	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$	"	62,6°.		
Margarinsäure,	$\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_2$	"	60°.		
Stearinsäure,	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$	"	69,3°.		
Arachinsäure,	$\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_2$	"	77°.		
Behensäure,	$\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{O}_2$	"	83,5°.		
Cerotinsäure,	$\text{C}_{26}\text{H}_{52}\text{O}_2$	"	79°.		
Melissinsäure,	$\text{C}_{30}\text{H}_{60}\text{O}_2$	"	91°.		

Jedes nächstfolgende Glied dieser Reihe ist von dem vorhergehenden durch ein Plus von CH_2 unterschieden und kann entstanden gedacht werden durch Ersatz eines Wasserstoffatoms des

vorhergehenden Gliedes durch die Methylgruppe CH_3 . Findet dieser Ersatz in einem End-Kohlenwasserstoffrest statt, so entstehen die normalen Säuren, in anderem Falle werden isomere Säuren gebildet. Während von den drei ersten Gliedern nur je eine Säure möglich ist, sind von dem vierten Glied zwei isomere Säuren, von dem fünften Glied vier isomere Säuren möglich und bekannt u. s. w.



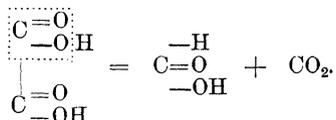
Ameisensäure, Acidum formicicum, Acidum formicarum, $\text{H}-\text{COOH}$, findet sich im freien Zustande in den Ameisen (Formica rufa), in den Brennstacheln mancher Insekten (z. B. der Bienen), in den Brennhaaren der Brennessel (Urtica urens und dioica), in den Fichtennadeln, im Terpentin, im Honig u. s. w. Sie bildet sich bei der Oxydation des Methylalkohols; sie entsteht bei der Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Chloroform, Bromoform, Jodoform:



Auch bei der Einwirkung von Alkalien auf Chloral (siehe S. 282), ferner beim Erhitzen von Kaliumhydroxyd mit Kohlenoxyd auf 100° :



Die technische Darstellung der Ameisensäure geschieht jedoch meist aus Oxalsäure, die beim Erhitzen unter Säureabgabe in Ameisensäure übergeht:

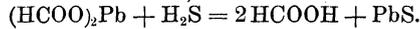


Zur Erzielung guter Ausbeuten nach diesem Verfahren erhitzt man ein Gemisch gleicher Teile kristallisierter Oxalsäure und Glycerin. Hierbei wird zunächst ein Glycerinester der Ameisensäure (Glycerinformiat) gebildet, welcher durch die Einwirkung von Wasser in Glycerin und Ameisensäure zerlegt wird.

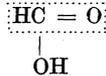
Man erhält durch Destillation nach diesem Verfahren eine bis gegen 50% Ameisensäure haltende wässrige Lösung, welche zur Herstellung der 25 procentigen Ameisensäure entsprechend mit Wasser verdünnt werden muß. Diese soll das spez. Gew. 1,061 bis 1,064

besitzen, einem Gehalt von 24 bis 25 Proz. Ameisensäure entsprechend.

Eine wasserfreie Ameisensäure erzielt man durch Zerlegen von Bleiformiat (ameisensaurem Blei) mit Schwefelwasserstoff:

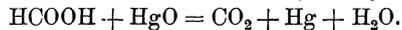


Eigenschaften und Prüfung. Reine Ameisensäure ist eine farblose Flüssigkeit von stechendem Geruch und stark saurem Geschmack. Zuzufolge der in ihrer Molekel enthaltenen Aldehydgruppe



wirkt sie reduzierend ein auf ammoniakalische Silberlösung.

Erwärmt man fein verteiltes Quecksilberoxyd mit wässriger Ameisensäure, so wird sie zu Kohlendioxyd oxydiert:



Essigsäure liefert mit Quecksilberoxyd ein Acetat. Zuzufolge dieses verschiedenen Verhaltens kann man Essigsäure in Ameisensäure nachweisen, indem man 1 ccm der 25 proz. Ameisensäure mit 5 ccm Wasser verdünnt und mit 1,5 g gelbem Quecksilberoxyd unter Umschütteln im Wasserbade erhitzt, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet. Das Filtrat reagiert sauer, wenn es Quecksilberacetat enthält.

Ameisensäure wird ferner geprüft auf Akrolein, Chlorwasserstoff, Oxalsäure und Metalle (s. Arzneibuch).

Der Gehalt der Ameisensäure wird durch Titration ermittelt.

Jeder ccm Normal-Kalilauge zeigt 0,04602 g Ameisensäure an.

Anwendung. Ameisensäure dient zur Bereitung des Ameisenspiritus (Spiritus formicarum), indem man 1 Teil Ameisensäure in 14 Teilen Weingeist und 5 Teilen Wasser löst. Ameisenspiritus enthält daher 5% reine Ameisensäure.

Ameisensäure bzw. Ameisenspiritus werden zu Einreibungen bei rheumatischen Leiden benutzt.

Essigsäure, Acidum aceticum, $\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$, entsteht bei der Oxydation des Äthylalkohols. Bei der sog. Essigsäuregärung und der trockenen Destillation des Holzes erhält man verdünnte Essigsäurelösungen, welche den Namen **Essig** führen und je nach ihrer Herkunft mit besonderen Bezeichnungen (Weinessig, Bieressig, Holzeßsig u. s. w.) versehen werden.

Das älteste Verfahren der Essigbereitung besteht darin, daß man verdünnte alkohol- oder zuckerhaltige Flüssigkeiten, wie Wein, Bier, Fruchtsäfte, Bierwürze u. s. w. bei Luftzutritt einer Temperatur von 20°—35° aussetzt. Durch die Tätigkeit des Bacillus aceti (Mycoderma aceti) wird eine Essigsäuregärung bewirkt, d. h. der Äthylalkohol wird zu Essigsäure oxydiert. Zuckerhaltige Flüssigkeiten erfahren durch Hefepilze zunächst eine alkoholische Gärung, und der entstandene Alkohol wird dann oxydiert. Man nimmt an, daß der Essigsäurebazillus befähigt ist, Sauerstoff zu ozonisieren und so den Alkohol zu oxydieren. Man erhält sauer schmeckende

Flüssigkeiten, welche je nach der Art der verwendeten alkohol- oder zuckerhaltigen Flüssigkeit von verschiedener Farbe und verschiedenem Geruch und Geschmack sind. Man bezeichnet diese Flüssigkeiten je nach ihrer Herkunft als Wein-, Bier-, Fruchtessig (Äpfel-, Himbeer-, Pfaumenessig u. s. w.). Die Essigbildung wird in alkohol- oder zuckerhaltigen Flüssigkeiten schneller hervorgerufen, wenn man diesen eine kleine Menge fertigen Essigs hinzusetzt. Im Essig finden sich häufig den Nematoden angehörende Essigälchen (*Leptodera oxyphila* oder *Anguilla aceti*), 0,2—0,5 cm lange, schlanke Fadenwürmer von großer Beweglichkeit.

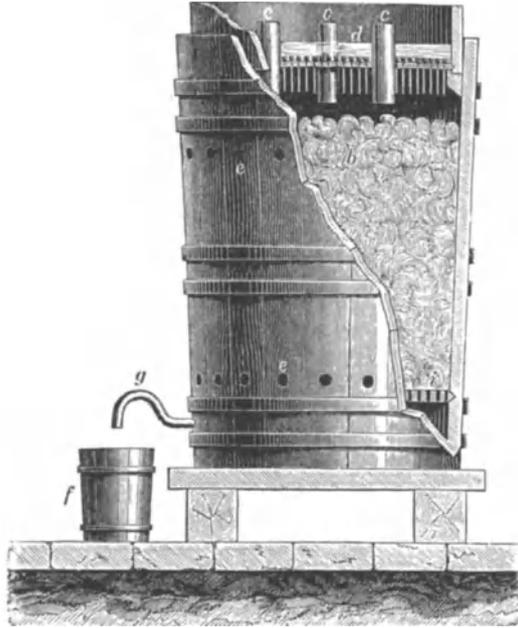


Abb. 51. Gradierfaß oder Essigbildner.

Meist wird Essig nach dem Verfahren der sog. Schnellessigfabrikation gewonnen. Diese besteht darin, daß man reinen verdünnten Äthylalkohol, mit 20% fertigem Essig versetzt (Essig-gut), in 2 bis 3 m hohen und 1 bis 1,5 m weiten Fässern (den Gradierfässern oder Essigbildnern, Abb. 51) der Oxydation aussetzt.

Auf dem siebartig durchlöchernten Boden des Gradierfasses sind Buchenholzspäne, welche vorher ausgekocht und sodann mit Essig angefeuchtet wurden, locker aufgeschichtet. Im oberen Teil des Fasses ruht auf einem Falz die hölzerne Siebbütte *d*, deren siebartige Durchlöcherung durch herabhängende baumwollene Fäden geschlossen ist. Man gießt auf die Siebbütte ein Gemisch aus 1 T. 60-prozentigem Weingeist, 5 T. Wasser und 1,5 T. Essig, welches an den Fäden auf die Späne langsam herabtropft. An der seitlichen Wandung des Fasses befinden sich kleine Öffnungen (*e*), in der Siebbütte weitere, offene Glasrohre, damit die atmosphärische Luft ungehinderten Zu- und Austritt hat. Das aus Glas gefertigte

Heberrohr *a* steigt bis zur untersten LÖcherreihe auf, so daß der Teil des Fasses unter dem Siebboden *i* stets mit der Flüssigkeit gefüllt bleibt. Hierdurch wird ein zu schnelles Abkühlen des Inhalts des Gradierfasses vermieden. Dem herabtropfenden Essiggut ist durch die Hobelspäne eine große Oberfläche geboten. Zufolge der Oxydationswirkung findet Temperaturerhöhung bis auf 40° statt, über welche hinaus aber eine Erwärmung nicht gehen darf, will man nicht Verluste an Weingeist und bereits entstandener Essigsäure erleiden. Man mäsigt die Wärme durch Aufgießen kalten Essiggutes. Das aus dem Gradierfaß Abfließende gibt man in die Siebbütte eines zweiten Gradierfasses und bewirkt schließlich noch in einem dritten Gradierfaß die vollständige Überführung des Äthylalkohols in Essigsäure.

Man kann, wenn jedem Aufguß noch etwas Weingeist hinzugesetzt wird, den Essigsäuregehalt des Essigs auf 12—14% bringen.

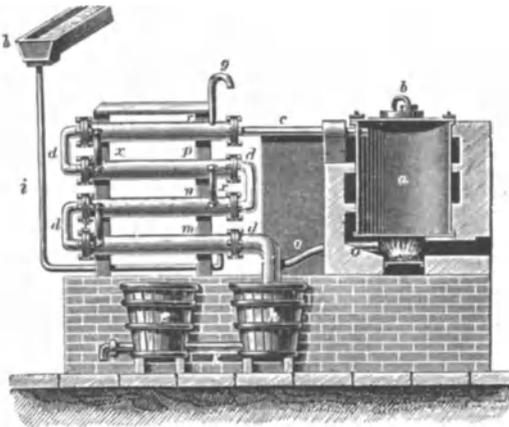


Abb. 52. Apparat zur Destillation von Holzeisig.

Meist enthält er jedoch weniger. Das Deutsche Arzneibuch läßt einen Essig (Acetum) verwenden, welcher einen Mindestgehalt von 6% Essigsäure haben soll. Essig muß klar und frei sein von verunreinigenden Metallen, wie Zink, Blei, Kupfer; ein kleiner Gehalt an Schwefelsäure und Salzsäure bzw. deren Salze ist gestattet. Bei der trockenen Destillation des Holzes wird neben gasförmigen und teerartigen Produkten eine wässrige Flüssigkeit erhalten, deren wichtigste Bestandteile Essigsäure, Methylalkohol, Aceton, Furfurol, Phenole und empyreumatische Stoffe verschiedener Art sind. Man nennt dieses Destillat Holzeisig, Acetum pyrolignosum. Das Rohdestillat stellt eine braune, nach Teer und zugleich nach Essigsäure riechende, sauer und bitterlich schmeckende Flüssigkeit dar, aus welcher beim Aufbewahren teerartige Stoffe sich abscheiden. Sie enthält gegen 6% Essigsäure. Durch nochmalige Destillation erhält man daraus den rektifizierten Holzeisig, Acetum pyrolignosum rectificatum, eine farblose oder gelbliche, klare Flüssigkeit von brenzlichem und saurem Geruch und Geschmack, welche nach dem Deutschen Arzneibuch mindestens 5% Essigsäure enthalten soll.

Zur Verarbeitung auf Holzeisig kommen Fichten-, Birken- und Buchenholz in Anwendung. Die Destillation wird meist in stehenden Zylindern aus Gußeisen vorgenommen (Abb. 52).

Nach Abheben des Deckels *b* wird die Retorte *a* mit dem kleingespaltenen Holz oder Sägespänen beschickt. Durch ein Röhrensystem, welches durch Zufluß von Wasser gekühlt wird, werden die Destillationsprodukte verdichtet und sammeln sich in *h* und *e*, während die gasigen Produkte (Kohlenoxyd, Methan

u. s. w.) durch *o* in den Feuerungsraum geleitet werden und als Heizmaterial dienen.

Der Holzessig wird außer zur Gewinnung von Methylalkohol und Aceton und seiner immerhin beschränkten Anwendung als Arzneimittel vorzugsweise zur Gewinnung der Essigsäure benutzt.

Prüfung und Anwendung des Holzessigs. Man prüft den Gehalt eines Holzessigs an sog. empyreumatischer Substanz mit Kaliumpermanganat, das dadurch entfärbt wird. Den Essigsäuregehalt ermittelt man durch Titration (s. Arzneibuch).

Zu antiseptischen Verbänden und als Zusatz zu Waschwässern in 1,5 bis 5% iger Lösung benutzt.

Acidum aceticum. Zwecks Gewinnung der Essigsäure neutralisiert man Holzessig mit Calciumhydroxyd und unterwirft die Flüssigkeit der Destillation, wobei Methylalkohol und Aceton in das Destillat übergehen. Den Destillationsrückstand löst man in Wasser, trennt die teerartigen Produkte durch Filtration und setzt das Calciumacetat mit Natriumsulfat um. Man dampft das Filtrat zur Trockene ein, erhitzt längere Zeit auf 250°—260° zur Zerstörung der noch beigemengten empyreumatischen Substanzen und destilliert nach Zusatz von Schwefelsäure die Essigsäure.

Eigenschaften und Prüfung. Die reine **Essigsäure**, Acidum aceticum concentratum, Acidum aceticum glaciale, bildet unterhalb der Temperatur von 16° eine aus rhombischen Tafeln bestehende, eisartige Kristallmasse (daher die Bezeichnung Eisessig), welche gegen 17° zu einer farblosen, stechend sauer riechenden und schmeckenden Flüssigkeit schmilzt. Siedepunkt 118°. Die reine Essigsäure mischt sich mit Wasser, Alkohol und Äther in jedem Verhältnis.

Beim Mischen mit Wasser zeigt sich anfangs eine Kontraktion; es findet daher eine Zunahme des spez. Gewichtes statt, bis die Zusammensetzung der Lösung dem Hydrate $C_2H_4O_2 \cdot H_2O$ entspricht. Das spez. Gew. beträgt dann 1,0748 bei 15°, der Gehalt der Lösung an Essigsäure 77—80%. Verdünnt man weiter mit Wasser, so nimmt das spez. Gew. wieder ab, und zwar besitzt eine 43% ige Lösung das gleiche spez. Gew. wie wasserfreie Essigsäure, nämlich 1,0497 bei 20°.

Das Acidum aceticum des Deutschen Arzneibuches soll das spez. Gew. 1,064 besitzen, welches 96% iger reiner Essigsäure entspricht. Außerdem ist ein Acidum aceticum dilutum (verdünnte Essigsäure) offizinell, welches in 100 T. 30 T. Essigsäure enthalten soll und das spez. Gew. 1,041 besitzt.

Die Prüfung der Essigsäure hat sich auf Verunreinigungen durch Arsen, Schwefelsäure, schweflige Säure, Ameisensäure, Salzsäure, Metalle und empyreumatische Stoffe zu erstrecken.

Den Gehalt an CH_3COOH bestimmt man durch Titration (s. Arzneibuch).

Anwendung. Essigsäure wird als Riech- und Ätzmittel, zur Bereitung von Saturationen und zur Herstellung chemisch-pharmazeutischer Präparate benutzt. Essigsäure ist ein gutes Lösungsmittel für viele organische Stoffe und dient daher zum Umkristallisieren organischer Verbindungen.

Salze der Essigsäure.

Kaliumacetat, Essigsäures Kalium, Kalium aceticum, $\text{CH}_3 \cdot \text{COOK}$, wird durch Sättigen von Essigsäure mit Kaliumkarbonat und Eindampfen auf dem Wasserbade zur Trockene als ein weißes, zerfließliches Salz erhalten. Das Deutsche Arzneibuch schreibt, da der zerfließlichen Eigenschaft halber trockenes Salz nur schlecht aufbewahrt werden kann, die Bereitung eines Liquor Kalii acetici vor: Zu 50 T. verdünnter Essigsäure (= 30% Essigsäure) fügt man allmählich 24 T. Kaliumbikarbonat, erhitzt zum Sieden, neutralisiert hierauf vollständig mit Kaliumbikarbonat und verdünnt die erkaltete Flüssigkeit mit Wasser bis zu einem spez. Gew. 1,176 bis 1,180. Die Neutralität der Flüssigkeit kann nur in sehr verdünnter Lösung mit Hilfe von Lackmuspapier festgestellt werden. In konzentrierter Lösung zeigt das Kaliumacetat amphotere Reaktion, d. h. bläut rotes Lackmuspapier und rötet blaues Lackmuspapier.

Anwendung. Als Diuretikum wird Liq. Kalii acetici in Dosen von 2 g bis 10 g in Mixtur mehrmals täglich angewendet.

Natriumacetat, Essigsäures Natrium, Natrium aceticum, $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, wird durch Sättigen des rohen Holzessigs mit Natriumkarbonat, Abdampfen zur Trockene, Erhitzen bis 250°, Aufnehmen in Wasser und Abdampfen zur Kristallisation gewonnen. Es kristallisiert in Prismen, welche an warmer, trockener Luft verwittern. Erhitzt man kristallwasserhaltiges Natriumacetat bis zu 120°, so verliert es vollständig sein Kristallwasser und geht in Natrium aceticum siccum über. Medizinisch wird Natriumacetat als Diuretikum angewendet, Dosis 5—10% haltende Lösungen eßlöffelweise. In größeren Dosen wirkt es purgierend. Bei Darmkatarrhen wird es in Dosen von 0,5 g angewandt.

Ammoniumacetatlösung, Liquor Ammonii acetici. Durch Eindampfen einer durch Ammoniak gesättigten Essigsäurelösung läßt sich ein Ammoniumacetat der Zusammensetzung $\text{CH}_3 \cdot \text{COONH}_4$ nicht gewinnen, da beim Eindunsten unter Ammoniakverlust saure Salze verschiedener Zusammensetzung entstehen. Früher war ein Liquor Ammonii acetici officinell, welcher durch Mischen von 5 T. Salmiakgeist (spez. Gew. 0,960) und 6 T. verdünnter Essigsäure (= 30% Essigsäure), Erhitzen bis zum Sieden, nach vollständigem Erkalten Neutralisieren mit Ammoniak und Verdünnung mit Wasser auf ein spez. Gewicht von 1,032 bis 1,034 (= 15% Ammoniumacetat) bereitet wird.

Bleiacetat, Essigsäures Blei, Bleizucker, Plumbum aceticum, $(\text{CH}_3 \cdot \text{COO})_2 \text{Pb} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ wird dargestellt durch Lösen von fein geschlemmtem Bleioxyd bei gelinder Wärme in verdünnter Essigsäure und Eindampfen der Lösung zur Kristallisation.

Eigenschaften und Prüfung. Bleiacetat bildet farblose, durchscheinende, schwach verwitternde Kristalle oder weiße kristallinische Massen, welche nach Essigsäure riechen, sich in 2,3 T. Wasser und in 29 T. Weingeist lösen. Die wässrige Lösung besitzt einen süßlich zusammenziehenden Geschmack. Die verdünnte wässrige Lösung trübt sich infolge der Einwirkung der Kohlensäure der Luft oder des Wassers, indem sich kohlen-saures Blei abscheidet. Die gleichzeitig frei werdende geringe Menge Essigsäure verhindert einen weiteren Eingriff der Kohlensäure. Auch beim Aufbewahren des

kristallisierten Bleiacetats erleidet es durch die Kohlensäure der Luft eine oberflächliche Zersetzung und löst sich dann trübe in Wasser.

Man prüft auf Kupfer- und Eisensalze (s. Arzneibuch).

Anwendung. Äußerlich als zusammenziehendes Mittel in Form von Klistieren; gegen Gonorrhoe in Form von Einspritzungen (Dosis 0,1 g bis 0,5 g auf 100 g Wasser). Als Augenwasser 0,05 g bis 0,5 g auf 100 g. Innerlich bei Darmblutungen: Dosis 0,005 g bis 0,03 g in Pulvern oder Pillen. Vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzelgabe 0,1 g; größte Tagesgabe 0,3 g.

Basisches Bleiacetat, Basisch essigsäures Blei, *Plumbum subaceticum*, ist eine Verbindung, welche in dem medizinisch verwendeten **Bleiessig**, **Liquor Plumbi subacetici**, *Acetum Plumbi*, enthalten ist. Das Bleiacetat vermag sich mit dem Bleioxyd zu basischen Salzen zu verbinden, indem man entweder die Lösung von Bleiacetat mit Bleioxyd erwärmt oder beide Stoffe durch Zusammen-schmelzen vereinigt. Es sind Verbindungen von verschiedener Basizität bekannt. Ein sog. $\frac{2}{3}$ Acetat $[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}]_2 \cdot \text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist in dem Bleiessig enthalten. Man nennt diese Verbindung deshalb $\frac{2}{3}$ -Acetat, weil von 3 Bleiatomen 2 in Form von Bleiacetat vorhanden sind.

Zur Bereitung des Bleiessigs verreibt man 1 T. Bleiglätte (Bleioxyd) mit 3 T. Bleiacetat und erhitzt unter Zusatz von 0,5 T. Wasser in einem bedeckten Gefäße auf dem Wasserbade, bis eine gleichmäßig weiße oder rötlich-weiße Mischung entstanden ist. Man fügt sodann noch 9,5 T. Wasser allmählich hinzu, stellt, wenn die Masse ganz oder bis auf einen kleinen Rückstand zu einer trüben Flüssigkeit gelöst ist, diese in einem wohlverschlossenen Gefäß zum Absetzen beiseite und filtriert.

Eigenschaften und Prüfung. Bleiessig bildet eine klare, farblose Flüssigkeit von süßem, zusammenziehendem Geschmack. Spez. Gew. 1,235 bis 1,240. Kohlensäurehaltiges Wasser ruft darin eine Fällung von basischem Bleikarbonat hervor. Bleiessig trübt sich daher beim Stehen an der Luft. Man prüft auf einen etwaigen Alkaligehalt und auf Kupfersalz (s. Arzneibuch).

Anwendung. Bleiessig findet pharmazeutische Anwendung vorwiegend zur Bereitung von Bleiwasser (*Aqua plumbi*, *Aqua Goulardi*) und von Bleisalbe (*Unguentum Plumbi*, *Ung. Saturni*). Vorsichtig aufzubewahren.

Basisches Aluminiumacetat. Das neutrale Aluminiumacetat $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Al}$ ist nur in wässriger Lösung bekannt und wird durch Zusammenbringen von Aluminiumsulfatlösung mit einer äquivalenten Menge Baryumacetatlösung erhalten, wobei sich Baryumsulfat abscheidet. In dem als Antiseptikum benutzten *Liquor Aluminiumi aceticum* (Aluminiumacetatlösung, essigsäure Tonerdelösung) ist ein basisches Salz der Zusammensetzung $(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{OH})\text{Al}$ enthalten.

Zur Darstellung der Aluminiumacetatlösung läßt das Deutsche Arzneibuch 100 T. Aluminiumsulfat in 270 T. Wasser lösen, die Lösung filtrieren und auf das spez. Gew. von 1,152 bringen. In die klare Lösung wird eine Anreicherung von 46 T. Calciumkarbonat mit 60 T. Wasser allmählich unter beständigem Umrühren eingetragen und dann der Mischung 120 T. verdünnte Essigsäure nach und nach zugesetzt. Die Mischung bleibt in einem offenen Gefäß unter wieder-

holtem Umrühren so lange stehen, bis eine Gasentwicklung sich nicht mehr bemerkbar macht. Der Niederschlag wird alsdann ohne Auswaschen von der Flüssigkeit abgeseiht; diese wird filtriert und mit Wasser auf das spez. Gewicht 1,044—1,048 gebracht.

Die Essigsäure führt einen Teil des Calciumkarbonats unter Entwicklung von Kohlensäure in Calciumacetat über; dieses setzt sich mit Aluminiumsulfat in Calciumsulfat und Aluminiumacetat um, während ein anderer Teil des Aluminiumsulfats mit dem im Überschuf vorhandenen Calciumkarbonat unter Kohlensäureentwicklung Aluminiumhydroxyd bildet. Letzteres erzeugt mit dem Aluminiumacetat basisches Salz von obiger Zusammensetzung.

Eigenschaften und Prüfung. Aluminiumacetatlösung bildet eine klare, farblose Flüssigkeit und enthält 7,3 bis 8,3 Proz. basisches Salz. Beim Erhitzen im Wasserbade gerinnt sie nach Zusatz des fünfzigsten Teiles Kaliumsulfat und wird nach dem Erkalten in kurzer Zeit wieder flüssig und klar. Diese Reaktion beruht darauf, daß in der Wärme zwischen basischem Aluminiumacetat und Kaliumsulfat eine Umsetzung zu Aluminiumsulfat und Kaliumacetat erfolgt, während sich Aluminiumhydroxyd gallertartig abscheidet. Beim Abkühlen vollzieht sich eine Umsetzung in entgegengesetztem Sinne, und das Aluminiumhydroxyd wird vom Aluminiumacetat gelöst.

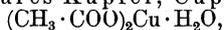
Erwärmt man die basische Aluminiumacetatlösung für sich auf gegen 40°, so scheidet sich unter Abspaltung von Essigsäure ein unlösliches basisches Salz ab.

Die Aluminiumacetatlösung soll 2,3 bis 2,6 % Aluminiumoxyd in Form seines basischen Acetates enthalten.

Eine mit Weinsäure in Essigsäure versetzte Aluminiumacetatlösung führt den Namen Liquor Aluminii acetico-tartarici und enthält annähernd 45 % Aluminiumacetotartrat.

Anwendung. Aluminiumacetatlösung wird äußerlich als Desinfektionsmittel zu Umschlägen, Waschungen, Spülungen mit dem fünf-fachen Wasser verdünnt. Als Mund- und Gurgelwasser (1 : 20 bis 30), bei Fußschweiß mit dem 3 fachen Wasser verdünnt.

Cupriacetat, Essigsäures Kupfer, Cuprum aceticum



auch kristallisierter Grünspan genannt, wird durch Auflösen von gewöhnlichem Grünspan (basisch essigsäurem Kupfer) in verdünnter Essigsäure und Abdampfen zur Kristallisation erhalten. Er bildet dunkelblaugrüne Kristalle. Grünspan, Aerugo, Cuprum subaceticum, besteht aus basischem Cupriacetat verschiedener Zusammensetzung und wird bereitet, indem man auf Kupferbleche verdünnte Essigsäurelösung unter Luftzutritt einwirken läßt und die auf den Blechen sich bildende Grünspanschicht abstreicht. Je nach der größeren oder geringeren Basizität des Grünspans unterscheidet man grüne und blaue Handelsware.

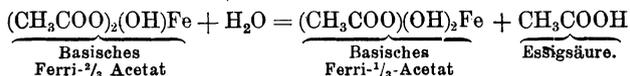
Unter dem Namen Schweinfurter Grün, Giftgrün wird eine Doppelverbindung von Cupriacetat und Cupriarsenit der Zusammensetzung $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot 3(\text{AsO}_2)_2\text{Cu}$ verstanden, eine Verbindung, die als grüner Farbstoff ehemals verwendet wurde.

Basisches Ferriacetat. Neutrales Ferriacetat $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Fe}$ bildet sich beim Auflösen von frisch gefälltem Ferrihydroxyd in der berechneten Menge Essigsäure. Ein basisches Ferriacetat der Zusammensetzung $(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{OH})\text{Fe}$, auch basisches Ferri- $\frac{2}{3}$ -Acetat genannt, ist in dem Liquor Ferri subaceticici enthalten.

Zur Bereitung des Präparates werden 5 T. Ferrichloridlösung (spez. Gew. 1,280—1,282) mit 25 T. Wasser verdünnt und alsdann unter Umrühren eine

Mischung von 5 T. Salmiakgeist (spez. Gew. 0,960) und 100 T. Wasser hinzugefügt mit der Vorsicht, daß die Flüssigkeit alkalisch bleibt. Der Niederschlag wird mit Wasser ausgewaschen, dann möglichst stark ausgepreßt und in einer Flasche mit 4 T. verdünnter Essigsäure an einem kühlen Orte unter öfterem Umschütteln so lange stehen gelassen, bis er sich fast vollkommen gelöst hat. Hierauf setzt man der filtrierten Lösung so viel Wasser zu, daß ihr spez. Gew. 1,087 bis 1,091 beträgt.

Basische Ferriacetatlösung ist eine Flüssigkeit von rotbrauner Farbe. Spez. Gew. 1,087 bis 1,091. Sie scheidet in der Siedehitze unter Essigsäureabspaltung einen rotbraunen Niederschlag ab, welcher aus basischem Ferri- $\frac{1}{3}$ -Acetat besteht:



Nachweis der Essigsäure. Erhitzt man ein essigsäures Salz mit Äthylalkohol und Schwefelsäure, so tritt Geruch nach Essigester auf.

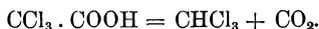
Beim Erhitzen von Kalium- oder Natriumacetat mit arseniger Säure bildet sich das sehr übelriechende, giftige Kakodyloxyd oder Alkarsin, ein Tetramethyldiarsenoxyd:



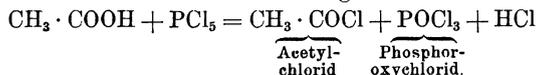
Essigsäure Salze geben mit neutralem Ferrichlorid gemischt eine blutrote Lösung, die beim Kochen unter Abspaltung von basischem Ferri- $\frac{1}{3}$ -Acetat getrübt wird.

Bei der Einwirkung von Chlor auf Essigsäure werden nach und nach die drei Methylwasserstoffatome derselben durch Chlor ersetzt, und man erhält Monochlor-, Dichlor- und Trichloressigsäure.

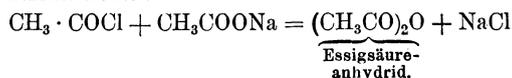
Trichloressigsäure, Acidum trichloraceticum, $\text{CCl}_3 \cdot \text{COOH}$, bildet farblose, leicht zerfließliche, rhomboëdrische Kristalle von schwach stechendem Geruch, in Wasser, Weingeist und Äther löslich, bei 55° schmelzend und bei 195° siedend. Die Kristalle entwickeln, mit überschüssiger Kalilauge erwärmt, Chloroform. Die Trichloressigsäure zerfällt hierbei in Chloroform und Kohlensäure:



Acetylchlorid. Läßt man auf Essigsäure Phosphorpentachlorid einwirken, so wird das Hydroxyl der Carboxylgruppe durch Chlor ersetzt, und man gelangt zum Acetylchlorid, einer farblosen, durch Wasser leicht zersetzbaren Flüssigkeit:



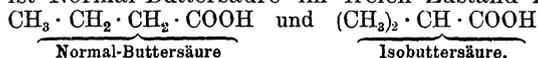
Essigsäureanhydrid entsteht bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Natriumacetat:



Essigsäureanhydrid ist eine stechend riechende Flüssigkeit, die zu Acetylierungen, d. h. zum Einführen der Acetylgruppe, CH_3CO , für Wasserstoff in organische Verbindungen benutzt wird.

Propionsäure, Methylelessigsäure, Propansäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, ist zuerst von Gottlieb 1847 durch Schmelzen von Rohrzucker mit Ätzkali erhalten worden. Sie findet sich im rohen Holzessig, im Braunkohlenteer und bildet sich bei der Spaltpilzgärung aus äpfelsaurem und milchsaurem Calcium.

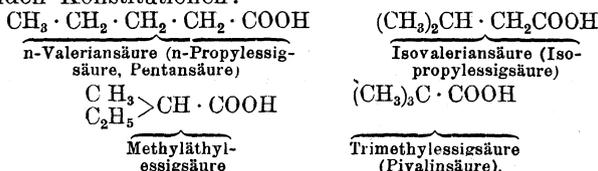
Buttersäuren. Von den zwei möglichen und bekannten Säuren kommt die erstere im freien Zustand und mit Glycerin verbunden als Glycerinester im Pflanzen- und Tierreich vor. Die Kuhbutter enthält einige Prozent dieses Esters. In der Fleischflüssigkeit und im Schweiß ist Normal-Buttersäure im freien Zustand nachgewiesen



worden. Sie entsteht u. a. bei der Buttersäuregärung von Zucker und Stärke. Ranzig riechende Flüssigkeit.

Die Isobuttersäure findet sich im freien Zustand im Johanniskraut (*Ceratonia Siliqua*).

Valeriansäuren, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$. Die vier möglichen Isomeren besitzen die folgenden Konstitutionen:



Die officinelle Valeriansäure (*Acidum valerianicum*) findet sich in freiem Zustande und in Form von Estern im Tier- und Pflanzenreich, besonders in der Baldrianwurzel (*Valeriana officinalis*) und in der Angelikawurzel (*Angelica Archangelica*). Man gewinnt sie aus der Baldrianwurzel durch Auskochen mit Wasser oder Sodalösung. Die officinelle Baldriansäure besteht aus einem Gemisch von Isovaleriansäure und optisch aktiver Methyläthylelessigsäure. Auf künstlichem Wege erhält man ein ähnliches Gemisch durch Oxydation von Gärungsamylalkohol mit Chromsäure. Mit Wasser bildet die Valeriansäure das Hydrat $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, welches in 26,5 Teilen Wasser löslich ist.

Von den **höher molekularen Fettsäuren** findet sich die n-Hexylsäure oder Capronsäure, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$, in freiem Zustande im Schweiß, im rohen Holzessig, verestert in der Kuh- und Ziegenbutter und im Kokosnußöl, sowie in der Arnikawurzel. Capronsäure bildet sich bei der Buttersäuregärung neben Buttersäure.

Die n-Heptylsäure oder Önanthylsäure, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$, kommt in freier Form im ätherischen Kalmusöl vor und wird durch Oxydation des Önanthols (Önanthaldehyd, bei der Destillation des Rizinusöles erhalten) gewonnen.

Die n-Oktylsäure oder Caprylsäure, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$, ist frei im Schweiß und als Glycerinester in der Ziegenbutter enthalten und im Weinfuselöl beobachtet worden.

Die n-Nonylsäure oder Pelargonsäure, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ ist aus den Blättern von *Pelargonium roseum* abgeschieden worden;

sie wird durch Oxydation des Rautenölketons, des Nonylmethylketons gewonnen.

Die *n*-Decylsäure oder Caprinsäure, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$, ist als Glycerinester in der Kuh- und Ziegenbutter, sowie im Kokosnußöl enthalten.

Von anderen höheren Fettsäuren ist die *n*-Dodecylsäure oder Laurinsäure, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$, als Glycerinester ein Bestandteil des fetten Öles der Lorbeerfrüchte; Myristinsäure, $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$, findet sich als Glycerinester in der Muskatbutter, als Cetylster im Walrat. Die Palmitinsäure, $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$ (Schm. $62,6^\circ$), bildet als Glycerinester neben den Glycerinestern der Stearinsäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$ (Schm. $69,3^\circ$), und Ölsäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$, den Hauptbestandteil der tierischen und pflanzlichen Fette. Arachinsäure, $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_2$, ist ein Bestandteil des Erdnußöls (des Öls der Samen von *Arachis hypogaea*). Behensäure, $\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{O}_2$ (Schm. $83,5^\circ$), kommt als Glycerid in dem Behenöl (aus den Samen von *Moringa oleifera* durch Pressen bereitet) vor. Ein Derivat der Behensäure, die Monojodbehensäure, durch Einwirkung von Natriumjodid auf Monobrombehensäure (aus *Eruca*säure und Bromwasserstoff) dargestellt, kommt in Form des Calciumsalzes unter dem Namen Sajodin als Arzneimittel in den Verkehr. Cerotinsäure, $\text{C}_{26}\text{H}_{52}\text{O}_2$, findet sich im freien Zustande im Bienenwachs und bildet als Cerylester den Hauptbestandteil des chinesischen Waxes.

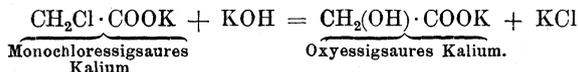
Oxysäuren oder Alkoholsäuren der Fettsäurereihe.

Unter Oxysäuren werden diejenigen Säuren verstanden, in deren Molekül außer der Carboxylgruppe noch ein alkoholisches Hydroxyl vorhanden ist. Sie tragen also zugleich das Kennzeichen eines Alkohols und heißen deshalb auch Alkoholsäuren.

Zwei hierher gehörige Säuren sind die

Oxyessigsäure oder Glykolsäure und die
Oxypropionsäure oder Milchsäure.

Oxyessigsäure. Glykolsäure, $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{COOH}$, findet sich in den unreifen Weintrauben, in den Blättern des wilden Weins (*Ampelopsis hederacea*) und entsteht als Kaliumsalz bei der Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf monochloressigsaures Kalium.



Farblose, zerfließliche Kristalle. Schm. 80° .

Oxypropionsäuren. Je nachdem in der Propionsäure an Stelle eines Wasserstoffatoms in dem der Carboxylgruppe benachbarten Kohlenwasserstoffrest oder in dem entfernteren eine Hydroxylgruppe sich befindet, unterscheidet man α - und β -Oxypropionsäure:



Die α -Oxypropionsäure wird wegen der darin enthaltenen Gruppe $\text{CH}_3 - \text{CH} =$ als Äthylidenmilchsäure, die β -Oxypropionsäure wegen der darin enthaltenen Äthylengruppe $-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$

als Äthylmilchsäure bezeichnet. Von der Äthylidenmilchsäure sind ferner verschiedene Formen bekannt, und zwar optisch aktive wie inaktive. Die rechts drehende Form heißt auch Para- oder Fleischmilchsäure, während die optisch inaktive die gewöhnliche oder Gärungsmilchsäure ist, das Acidum lacticum des Deutschen Arzneibuches.

Die optische Aktivität organischer Substanzen ist nach van't Hoff an die Anwesenheit mindestens eines „asymmetrischen“ Kohlenstoffatoms geknüpft, d. h. es kommt in ihnen mindestens ein Kohlenstoffatom vor, welches mit vier unter sich verschiedenen Atomen bzw. Atomgruppen verbunden ist.

Denkt man sich das Kohlenstoffatom inmitten eines Tetraeders gelegen und an den vier Ecken desselben die mit dem Kohlenstoffatom verbundenen, unter sich verschiedenen Atome oder Atom-

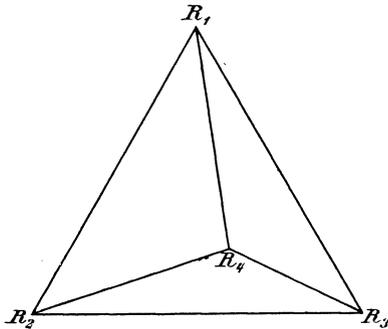


Abb. 53.

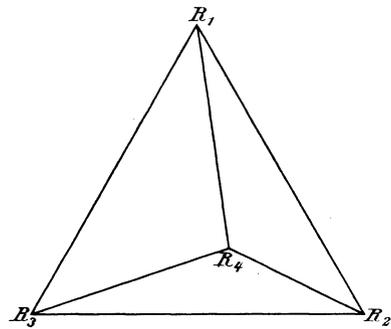
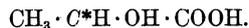


Abb. 54.

gruppen befindlich, so sind zwei verschiedene Anordnungen der Gruppen möglich (s. Abb. 53 u. 54).

In Abb. 53 ist entgegengesetzt dem Lauf des Zeigers der Uhr die Aufeinanderfolge der Gruppen $R_1 R_2 R_3$, in der Abb. 54 entsprechend dem Lauf des Zeigers der Uhr. Versucht man durch Drehung der beiden Figuren diese in die gleiche Lage zu bringen, so wird man sich davon überzeugen, daß es unmöglich ist. Die beiden Figuren verhalten sich wie die linke Hand zur rechten, sie lassen sich nicht zur Deckung bringen, die eine ist das Spiegelbild der anderen.

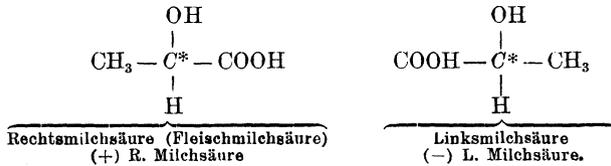
Betrachten wir diese Verhältnisse an der α -Oxypropionsäure:



In dem vorstehenden und den nachfolgenden Bildern ist das mit einem * versehene und in Kursivschrift gesetzte C das inmitten eines Tetraeders befindliche asymmetrische Kohlenstoffatom, welches mit den in den Ecken des Tetraeders gelegenen Gruppen — CH_3 , — OH , — COOH und dem Atom — H verknüpft ist (s. Abb. 55 u. 56).

Das asymmetrische Kohlenstoffatom C^* ist zwar in beiden Fällen mit den gleichen Atomen bzw. Atomgruppen verbunden, die beiden Verbindungen sind „strukturidentisch“, aber die räumliche Anordnung der Gruppen ist eine verschiedene.

Die beiden konstruierten Gebilde sind Spiegelbilder voneinander. Die eine Form dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts, die andere nach links. Man kann diese Verschiedenheit auch durch die folgenden Bilder veranschaulichen:



Man nennt diese Art Isomerie stereochemische Isomerie oder Stereoisomerie.

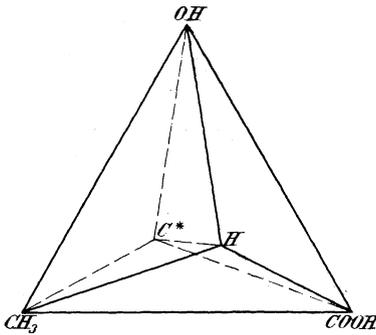


Abb. 55.

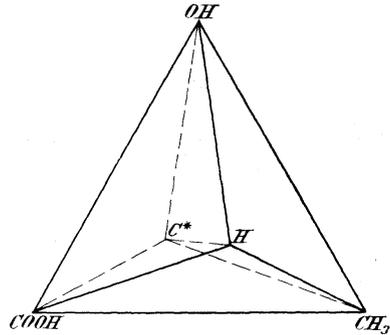


Abb. 56.

In gleichem Maße, wie das eine Isomere nach rechts dreht, dreht das andere nach links. Ein Gemisch gleicher Gewichtsmengen beider Isomeren kann keine Drehung zeigen, da die Rechtsdrehung des einen Bestandteiles eines solchen Gemisches die Linksdrehung des anderen aufhebt. Ein solches Gemisch ist daher optisch inaktiv.

Die gewöhnliche Gärungsmilchsäure ist optisch inaktiv; sie läßt sich aber in die rechts- und linksdrehende Form zerlegen, wenn man ihr Strychninsalz darstellt. Das Strychninsalz der linksdrehenden Milchsäure ist schwerer löslich als das der Rechtsmilchsäure und kristallisiert daher aus einem Gemisch beider zuerst aus.

Man kann auch aus inaktiver Milchsäure Linksmilchsäure dadurch erhalten, daß man den *Bacillus acidi laevolactici* auf inaktive Milchsäure einwirken läßt. Hierbei wird die Rechtsform dieser durch den Pilz zerstört und zu seiner Nahrung verbraucht, während die Linksmilchsäure unangegriffen bleibt.

Sind im Molekül einer Verbindung zwei asymmetrische Kohlenstoffatome vorhanden, so gestalten sich die Verhältnisse noch verwickelter. Selbst in dem Falle, daß die mit den beiden asymmetri-

schen Kohlenstoffatomen verbundenen Atome bzw. Atomgruppen gleich sind, d. h. die Gruppen des einen gleich denen des anderen C^* Atoms, sind schon vier Stereoisomere möglich. Man vergleiche diese Verhältnisse bei der Dioxysbernsteinsäure oder Weinsäure.

Zwei einfach miteinander verkettete Kohlenstoffatome, deren je drei noch übrigen Valenzen durch andere Atome oder Atomgruppen gesättigt sind, denkt man sich um ihre Verbindungsachse unabhängig voneinander drehbar. J. Wislicenus hat angenommen, daß die mit den zwei Kohlenstoffatomen verbundenen Atome oder Atomgruppen

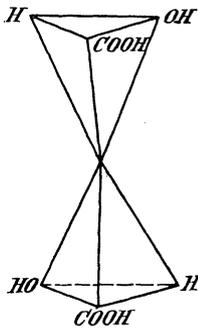


Abb. 57. Formel der Rechtsweinsäure

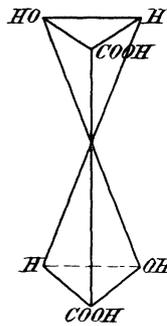


Abb. 58. Formel der Linksweinsäure.

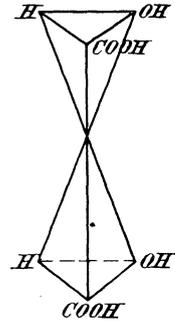


Abb. 59. Formel der Meso-weinsäure.

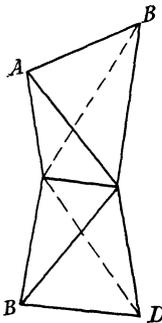


Abb. 60. Tetraëder mit je einer Kante zusammenfallend.

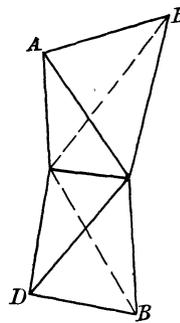


Abb. 61. Tetraëder mit je einer Kante zusammenfallend.

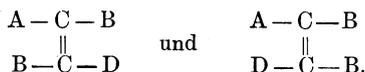
einen „richtenden“ Einfluß wechselseitig aufeinander ausüben, bis durch die Drehung um die gemeinsame Achse das ganze System in die „begünstigte Konfiguration“ oder die „bevorzugte Lagerung“ gelangt. Man mache sich diese Vorstellung klar an zwei sich in einer Ecke berührenden Tetraëdern (s. Abbildungen der verschiedenen Weinsäuren, Abb. 57, 58, 59).

Sind in Verbindungen Kohlenstoffatome mit je zwei Wertigkeitseinheiten verbunden, so ist nach van't Hoff die freie Drehbarkeit der beiden Systeme infolge der doppelten Bindung gehemmt. Es sind aber immer noch Raumisomeren möglich.

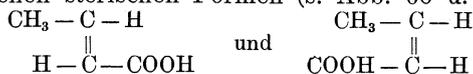
Man kann sich dies so vorstellen, daß zwei Kohlenstofftetraëder mit je einer Kante zusammenfallen (s. Abb. 60 u. 61). Je nach-

dem nun die an den Ecken der Tetraëder befindlichen substituierenden Gruppen nach der gleichen oder nach verschiedenen Richtungen hin gewandt sind, treten Verschiedenheiten zutage, die sich in den Eigenschaften und dem Verhalten solcher stereoisomeren Stoffe zeigen.

Diese Bindungsverhältnisse lassen sich auch, wie folgt, wiedergeben:



Setzt man in diese Formel z. B. für A die Methylgruppe, für B den Wasserstoff, für D die Carboxylgruppe, und bezeichnen C die beiden Kohlenstoffatome, so hat man das Bild der Krotonsäure in zwei verschiedenen sterischen Formen (s. Abb. 60 u. 61):



Man nennt die erstere Form auch die *trans*-Form, weil die beiden Substituenten CH_3 und COOH nach verschiedenen Richtungen des Raumes gewandt sind, die zweite Form die *cis*-Form, weil diese Substituenten in gleicher Richtung im Raume liegen.

Milchsäure, Optisch-inaktive Äthylidenmilchsäure, α -Oxypropionsäure, $[\text{d} + 1]$ Milchsäure, *Acidum lacticum*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{COOH}$. Milchsäure findet sich als Zersetzungsprodukt des Milchzuckers und anderer Zuckerarten, des Gummis, Stärkemehls und vieler anderer organischer Verbindungen im Tier- und Pflanzenreich, so im Magensaft, in der sauren Milch, im Sauerkraut, in den sauren Gurken, in eingemachten Früchten, in Pflanzenextrakten u. s. w.

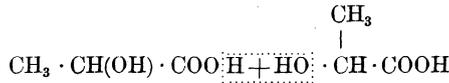
Man gewinnt Milchsäure durch die Milchsäuregärung des Zuckers, welche durch Mikroorganismen veranlaßt wird. Zwar können nachweislich eine große Zahl von Bakterienarten Milchsäuregärung hervorrufen, so die sämtlichen Eiterpilze, besonders die Staphylokokken. Als die Ursache des freiwilligen Gerinnens der Kuhmilch kommt aber unter den Bakterien derselben besonders ein Pilz in Betracht, welcher als *Bacillus acidi lactici* bezeichnet wird.

Zur Bereitung der Milchsäure löst man 3 kg Rohrzucker und 15 g Weinsäure in 17 l siedendem Wasser und überläßt einen Tag sich selbst. Der Rohrzucker ist nunmehr in Invertzucker (Gemenge von Glukose und Fruktose) übergeführt worden. Der Mischung fügt man 4 l saure Milch hinzu, in welcher 100 g alter Käse gleichmäßig verteilt sind, und zur Bindung der sich bildenden Milchsäure 1,2 kg Calciumkarbonat. Man läßt 8 Tage unter öfterem Umrühren bei einer Temperatur von 35 bis 45° stehen, sammelt hierauf das in Krusten abgeschiedene Calciumlaktat, kristallisiert es aus Wasser um und zersetzt das mit Wasser angeriebene Salz durch die berechnete Menge Schwefelsäure. Man dunstet die vom Calciumsulfat abfiltrierte Flüssigkeit bis zu der Konsistenz eines dünnen Sirups ein, zieht diesen mit Äther aus und dampft die ätherische Lösung, welche reine Milchsäure enthält, abermals zu einem Sirup ein.

Durch Eindampfen gelingt es nicht, eine der Formel $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ entsprechende Verbindung zu erhalten, weil sie hierbei eine teilweise Zersetzung unter Abspaltung von Wasser erleidet. Beim Erhitzen auf 130° bis 140° wird aus Milchsäure die einbasische Dimilchsäure gebildet:



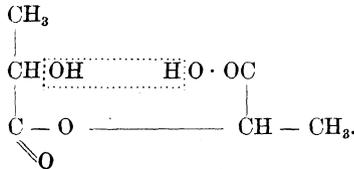
Die Bildung dieser Säure läßt sich durch das Bild:



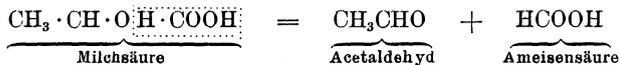
veranschaulichen.

Die alkoholische Hydroxylgruppe der einen Molekel der Milchsäure reagiert also mit dem Wasserstoffatom der Carboxylgruppe einer zweiten Molekel Milchsäure unter Wasserbildung.

Beim Kochen mit Wasser oder Ätzalkalien geht Dimilchsäure unter Wasseraufnahme wieder in gewöhnliche Milchsäure über. Erhitzt man hingegen Dimilchsäure oder Milchsäure über 150° hinaus, so entsteht unter abermaligem Wasserverlust Laktid oder Milchsäureanhydrid:



Beim Erhitzen von Milchsäure mit verdünnter Schwefelsäure auf 130° werden Acetaldehyd und Ameisensäure gebildet:



Eigenschaften und Prüfung. Gärungsmilchsäure ist eine farblose, sirupdicke Flüssigkeit, welche mit Wasser, Alkohol und Äther in jedem Verhältnis klar mischbar ist.

Das Deutsche Arzneibuch läßt ein Präparat von gegen 75% Milchsäure und 15% Milchsäureanhydrid verwenden. Diese Milchsäure hat ein spez. Gew. von 1,21—1,22. Geprüft wird Milchsäure auf Buttersäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Kalk, Weinsäure, Zitronensäure, Zucker, Glycerin, Mannit, Schwermetalle. Über die Gehaltsbestimmung s. Arzneibuch.

Anwendung. Milchsäure wird bei fungösen Erkrankungen der Weichteile, bei tuberkulösen Kehlkopfgeschwüren, bei Croup und Diphtheritis zum Bepinseln bzw. zu Inhalationen benutzt; innerlich gegen grüne Durchfälle der Kinder (Dosis 5 g bis 10 g in Form von Limonade).

Salze der Milchsäure.

Natriumlactat, milchsaures Natrium, bildet mit wenig Wasser eine farblose, schwer bewegliche Flüssigkeit, die unter dem Namen Perglycerin als Ersatzmittel für Glycerin angewendet worden ist.

Calciumlactat, Milchsaures Calcium, Calcium lacticum, $(\text{CH}_3\text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{COO})_2 \text{Ca} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, wird bei der Milchsäuregärung durch Abstumpfen der gebildeten Säure mit Kalkmilch erhalten. Es kristal-

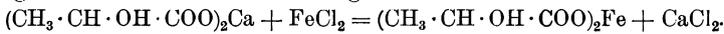
lisiert in feinen Nadeln, die sich in 9,5 T. Wasser von 15° lösen und in heißem Wasser sehr leicht löslich sind.

Zinklactat, Milchsäures Zink, *Zincum lacticum*,
 $(\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{COO})_2 \text{Zn} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

wird durch Sättigen reiner Milchsäure mit Zinkoxyd und Umkristallisieren aus Wasser in Form farbloser, luftbeständiger, rhombischer Säulen erhalten, welche sich in 60 T. Wasser lösen.

Ferrolactat, Milchsäures Eisenoxydul, *Ferrum lacticum*,
 $(\text{CH}_3 \text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{COO})_2 \text{Fe} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.

Zwecks Darstellung wird das bei der Milchsäuregärung durch Sättigen der Milchsäure mit Calciumcarbonat erhaltene Calciumlactat nach mehrfachem Umkristallisieren aus Wasser in konzentrierter Lösung mit der berechneten Menge Ferrochlorid versetzt:



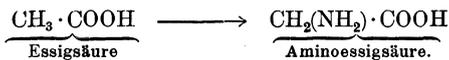
Das Ferrolactat scheidet sich nach mehrtägigem Stehenlassen, wobei der Luftzutritt möglichst verhindert werden muß, in Form grünlich-weißer, aus kleinen, nadelförmigen Kristallen bestehender Krusten oder in Form eines kristallinischen Pulvers ab.

Eigenschaften und Prüfung. Ferrolactat besitzt einen eigentümlichen Geruch, löst sich bei fortgesetztem Schütteln langsam in 40 T. ausgekochtem Wasser von 15°, in 12 T. siedendem Wasser und kaum in Weingeist. Man prüft auf weinsaures, zitronensaures, äpfelsaures Salz, auf Schwermetallsalze, Zucker und Gummi (s. Arzneibuch).

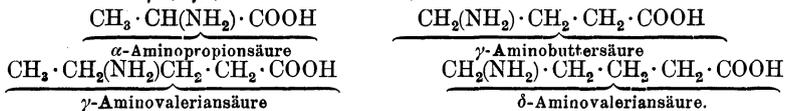
Anwendung. Gegen Blutarmut innerlich 0,2 g bis 0,5 g mehrmals täglich.

Aminosäuren der Fettsäurereihe und Eiweißstoffe.

Durch Ersatz von Wasserstoff in den Alkylgruppen der Carbonsäuren durch die Aminogruppe (NH_2) entstehen Aminosäuren, z. B.:



Befindet sich die Aminogruppe in benachbarter Stellung zur Carboxylgruppe, so nennt man die Säure α -Aminosäure; je nach der Entfernung der Aminogruppe von der Carboxylgruppe unterscheidet man β -, γ -, δ -Aminosäuren, z. B.:



Je nach der Anzahl der Aminogruppen in Fettsäuremolekeln unterscheidet man Monamino-, Diamino-, Triaminosäuren u. s. w.

Aminosäuren werden bei der Aufspaltung der Eiweißstoffe (der Proteine), mittelst Säuren oder Alkalien, auch durch Enzyme erhalten. Es müssen in den Eiweißstoffen daher die Reste der Aminosäuren verkettet sein. Emil Fischer hat auf synthetischem Wege solche

Verkettungen von Aminosäuren bewirkt und ist dabei zu Produkten gelangt, die mit den aus den Eiweißstoffen durch partielle Spaltung erhaltenen, noch eiweißähnlichen Stoffen — den Albumosen und Peptonen — zu vergleichen sind. Fischer nennt daher seine synthetischen Produkte *Polypeptide* und unterscheidet zwischen Di-, Tri-, Tetra-, Pentapeptiden, je nachdem zwei, drei, vier, fünf oder mehrere Aminosäurereste zu einer Molekel vereinigt sind. Das einfachste Dipeptid, welches durch Verkettung von zwei Molekeln Aminoessigsäure entsteht, hat die folgende Konstitution:



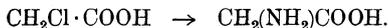
Das solcher Art entstehende Produkt besitzt noch eine freie Carboxylgruppe und eine freie Aminogruppe. Es läßt sich also nach der Carboxylseite und nach der Aminoseite hin mit neuen Molekeln von Aminosäuren zu kompliziert zusammengesetzten Molekeln verketteten. Es entsteht dann eine Kette, die sich durch das Schema



kennzeichnen läßt.

Aminoessigsäure, $\text{CH}_2(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$, wurde zuerst bei der Hydrolyse des Leims erhalten und wegen ihrer Herkunft und ihres süßen Geschmackes *Leimsüß* oder *Glykokoll* genannt.

Man gewinnt sie synthetisch durch Einwirkung von Ammoniak auf Monochloressigsäure:



Farblose, süß schmeckende Kristalle, die sich in 4,3 Teilen Wasser von 15° lösen.

Eine Benzoyl-Aminoessigsäure findet sich im Pferdeharn und führt den Namen *Hippursäure* (s. Benzoësäure).

Zu den die Eiweißstoffe spaltenden Stoffen gehören auch, wie erwähnt, Enzyme. Ein eiweißspaltendes (proteolytisches Ferment) ist das *Pepsin*.

Pepsin. Man gewinnt es aus der Magenschleimhaut der Schweine, Schafe oder Kälber durch Abschaben, Befreien von den Schleimmassen, Eintrocknen bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur und Verdünnen mit Milchzucker, Traubenzucker, Stärkemehl, Gummi oder anderen Körpern bis auf die gewünschte Stärke. Das Pepsin des Arzneibuches ist so eingestellt, daß 1 Teil 100 Teile geronnenes Hühner-Eiweiß unter gewissen Bedingungen zu lösen vermag.

Die Verdauungskraft des Pepsins wird wie folgt festgestellt: Von einem Hühner-Ei, welches 10 Minuten in kochendem Wasser gelegen hat, wird das erkaltete Eiweiß durch ein zur Bereitung von grobem Pulver bestimmtes Sieb gerieben. 10 g dieses zerteilten Eiweißes werden mit 100 ccm warmem Wasser von 50° und 0,5 ccm Salzsäure gemischt und 0,1 g Pepsin hinzugefügt. Wird dann das Gemisch unter wiederholtem Durchschütteln drei Stunden bei 45° stehen gelassen, so muß das Eiweiß bis auf wenige, weißgelbliche Häutchen gelöst sein.

Soll diese Probe ein brauchbares und verlässliches Resultat geben, so ist auf die genaue Zubereitung des Eiweißes für den Versuch große Aufmerksamkeit zu verwenden. Auch empfiehlt sich, das Gemisch nicht nur wiederholt durchzuschütteln, sondern während der 3 Stunden Einwirkung mit einem Rührwerk in dauernder Bewegung zu halten.

B. Ungesättigte Monocarbonsäuren.

Olefinmonocarbonsäuren, Akrylsäurereihe.

Man nennt die Säuren dieser Reihe auch Ölsäuren, weil zu ihnen die Ölsäure, $C_{18}H_{34}O_2$, gehört. Sie unterscheiden sich von den Fettsäuren durch einen Mindergehalt von zwei Wasserstoffatomen und lassen sich ableiten von den Alkylenen C_nH_{2n} , in welchen ein Wasserstoffatom durch die Carboxylgruppe ersetzt ist. Ihre allgemeine Formel ist daher $C_nH_{2n-1}COOH$.

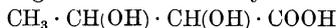
Das erste Glied dieser Reihe ist die

Akrylsäure, $CH_2 : CH \cdot COOH$, aufzufassen als Äthylen, in welchem ein Wasserstoffatom durch Carboxyl ersetzt ist. Akrylsäure entsteht aus dem Akrolein durch Oxydation mit Silberoxyd.

Das nächst höhere Homologe der Akrylsäure ist die Krotonsäure, $C_4H_6O_2$, von welcher vier Isomere dargestellt sind. Von diesen ist die feste Krotonsäure vom Schmelzpunkt 71° und Siedepunkt 180° mit der flüssigen Isokrotonsäure vom Siedepunkt 172° stereoisomer. Beide Säuren besitzen die gleiche Strukturformel



da sie bei der Reduktion in n-Buttersäure übergehen und bei der Oxydation mit Permanganat neben Dioxybuttersäure



Oxalsäure liefern.

Zur Erklärung der Verschiedenheit dieser beiden Säuren trotz gleicher Strukturformel dient die Annahme, daß hier eine Anordnung der Atomgruppen nach verschiedener Richtung des Raumes hin, eine sterische Verschiedenheit vorliegt.

Die Krotonsäuren tragen ihren Namen zu unrecht, denn sie kommen im Krotonöl, wie anfänglich angenommen, nicht vor. Die beiden stereoisomeren Säuren sind im Holzeisig beobachtet worden.

Von den 5 Kohlenstoffatome enthaltenden Säuren der Akrylsäurereihe sind die Angelikasäure $\begin{matrix} H \\ >C : C < \\ & CH_3 \end{matrix} \begin{matrix} COOH \\ \\ COOH \end{matrix}$ und Tiglinsäure $\begin{matrix} CH_2 \\ >C : C < \\ & H \end{matrix} \begin{matrix} COOH \\ \\ COOH \end{matrix}$ zu nennen. Diese beiden Säuren sind ebenfalls stereoisomer und stehen in demselben Verhältnis wie die Isokrotonsäure zur Krotonsäure.

Die Angelikasäure findet sich im freien Zustande in der Angelikawurzel (*Angelica Archangelica*), als Butyl- und Amylester neben Tiglinsäureamylolester im römischen Kamillenöl (*Anthemis nobilis*).

Von höheren Gliedern der Akrylsäurereihe ist die

Ölsäure, $C_{18}H_{34}O_2$ oder $C_8H_{17} \cdot CH : CH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$, zu erwähnen, welche als Glycerinester (Triolein) in fast sämtlichen Fetten und fetten Ölen neben den Glycerinestern der Fettsäuren vorkommt. Durch Kaliumpermanganat wird Ölsäure zu Azelaälsäure, $C_9H_{16}O_4$, und Pelargonsäure, $C_9H_{18}O_2$, oxydiert, bei ge-

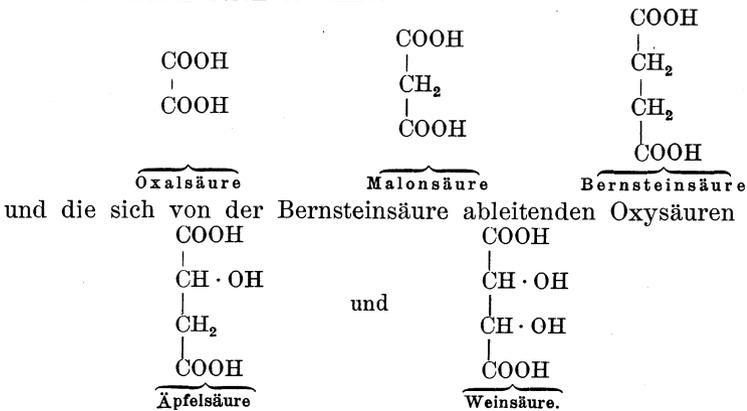
mäßiger Oxydation zu Dioxystearinsäure. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure entsteht aus Ölsäure die ihr stereoisomere Elaïdinsäure vom Schmelzpunkt 51°. Bei der Reduktion der Ölsäure und Elaïdinsäure mit Jodwasserstoff wird Stearinsäure gebildet.

Die im Leinöl verestert enthaltene Leinölsäure oder Linol-säure entspricht der Zusammensetzung $C_{18}H_{32}O_2$, gehört also einer anderen Reihe als die Ölsäure an.

Rizinusölsäure, $C_{18}H_{34}O_3$, ist eine Oxysäure der Ölsäurereihe. Sie kommt als Glycerinester im Rizinusöl vor und zerfällt bei der Destillation in Önanthol, einen Aldehyd von der Zusammensetzung $C_7H_{14}O$, und in Undecylensäure, $C_{11}H_{20}O_2$.

C. Zweibasische gesättigte Säuren.

Von diesen seien erwähnt:



Oxalsäure, Kleesäure, Äthandisäure, Acidum oxalicum, findet sich in Form ihrer Salze, besonders der Kalium- oder Calciumsalze, in vielen Pflanzen. Das Kaliumsalz kommt als Bioxalat bzw. als Tetroxalat in Oxalis- und Rumex-Arten vor, während Calciumoxalatkristalle sich häufig in pflanzlichen Zellen finden. Calciumoxalat kommt auch im tierischen Organismus vor, so im Harn, im Schleim der Gallenblase, in den Harnsteinen (Maulbeersteinen) u. s. w.

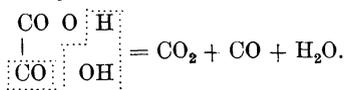
Oxalsäure bildet sich beim Behandeln zahlreicher organischer Stoffe mit Oxydationsmitteln (z. B. von Zucker mit Salpetersäure) oder beim Schmelzen mit Ätzalkalien (z. B. von Cellulose mit Kaliumhydroxyd und wird gewonnen durch Einwirkung ätzender Alkalien auf Holz (Sägespäne).

Darstellung. In eine aus 40 T. Kaliumhydroxyd und 60 T. Natriumhydroxyd bereitete Lauge vom spez. Gew. 1,35 trägt man 50 T. Sägespäne (von Tannen- oder Kiefernholz) ein und erhitzt den Brei in 1 cm hoher Schicht auf eisernen Platten auf 240–250°, bis die Masse eine weißliche Farbe angenommen hat und völlig trocken geworden ist. Man laugt die Masse nach dem Erkalten mit Wasser aus und sammelt das nach dem Erkalten der eingedampften Lösung auskristallisierte oxalsaure Salz. Dieses wird mit Kalkmilch in un-

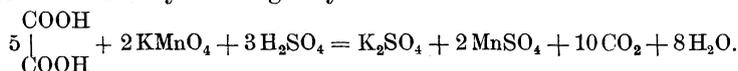
lösliches Calciumoxalat übergeführt und aus letzterem durch Behandeln mit Schwefelsäure die Oxalsäure in Freiheit gesetzt.

Ein mehrmaliges Umkristallisieren liefert die reine Säure.

Oxalsäure kristallisiert aus Wasser in farblosen, monoklinen Säulen mit 2 Mol. Kristallwasser. Sie löst sich bei gewöhnlicher Wärme in 9 T. Wasser und 2 1/2 T. Alkohol von 96 0/0 zu einer stark sauer reagierenden Flüssigkeit. Von heißem Wasser oder Alkohol wird die Oxalsäure leicht gelöst. Beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure oder anderen wasserentziehenden Mitteln zerfällt sie in Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Wasser:



In saurer Lösung wird Oxalsäure durch Kaliumpermanganat unter Kohlendioxydbildung oxydiert:



Oxalsäure ist leicht in chemischer Reinheit zu beschaffen und dient daher als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Normalsäure für maßanalytische Arbeiten.

Zum Nachweis der Oxalsäure und ihrer Salze sind lösliche Calciumsalze geeignet, welche in ammoniakalischer (oder essigsaurer) Lösung eine Fällung von Calciumoxalat, $(\text{COO})_2\text{Ca}$ bewirken. Andererseits werden oxalsäure Salze zum Nachweis und zur Bestimmung von Calciumverbindungen benutzt.

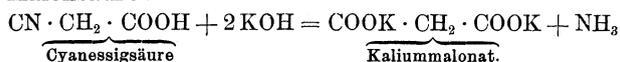
Oxalsäure bildet zwei Reihen von Salzen, neutrale und saure, je nachdem eine oder beide Wasserstoffatome durch Metalle ersetzt sind. Das in dem Saft von Oxalis- und Rumexarten vorkommende oxalsäure Salz ist saures Kaliumoxalat, Kalium bioxalicum $(\text{COO})_2\text{HK} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Es kristallisiert in farblosen, luftbeständigen, sauer und bitter schmeckenden, monoklinen Kristallen, welche bei 100° in 14 T. Wasser löslich sind. Das Salz ist giftig! Unter dem Namen Kleesalz, Oxalium, Sal acetosellae, kommt meist ein Kaliumbioxalat in den Handel, das wechselnde Mengen übersauren Kaliumoxalats $(\text{COOH} \cdot \text{COOK} \cdot \text{COOH} \cdot \text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{O})$ enthält. Kleesalz dient zur Entfernung von Rost- und Tintenflecken, wobei sich lösliches Ferri-Kaliumoxalat bildet.

Als Reagens, besonders zum Nachweis und zur Bestimmung von Calciumverbindungen, dient das Ammoniumoxalat, $(\text{COO})_2(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Es bildet farblose, in 23,7 T. Wasser lösliche Kristalle.

Für photographische Zwecke kommt das in großen Kristallen erhältliche neutrale Kaliumoxalat in Anwendung.

Malonsäure, Propandisäure, $\text{CH}_2 < \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{array}$, kommt an Calcium gebunden in den Zuckerrüben vor und bildet sich bei der Oxydation der Äpfelsäure. Malonsäure wird dargestellt aus der Monochloressigsäure, die durch Behandeln mit Kaliumcyanid in Cyanessigsäure

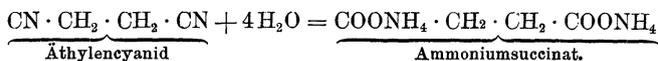
übergeht. Beim Verseifen dieser mit Kalilauge entsteht das Kaliumsalz der Malonsäure:



Malonsäure bildet wasser-, alkohol- und ätherlösliche Tafeln vom Schmelzpunkt 132°. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zerfällt sie in Essigsäure und Kohlendioxyd.

Bernsteinsäure. Die normale oder gewöhnliche Bernsteinsäure, Succinsäure, Acidum succinicum, Äthylenbernsteinsäure, $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, kommt im freien Zustande im Bernstein vor und findet sich in Form von Salzen in einigen Pflanzen, sowie im tierischen Organismus.

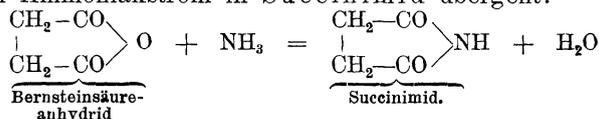
Zur Darstellung der Bernsteinsäure erhitzt man Bernstein in Retorten, wobei Bernsteinsäure sublimiert; in die Vorlage geht ein teerartiger Stoff über, das rote Bernsteinöl. Auch bei der Gärung von äpfelsaurem Salz wird Bernsteinsäure gebildet. Auf synthetischem Wege gelangt man zur Bernsteinsäure durch Behandeln von Äthylenbromid mit Kaliumcyanid und Kochen des entstandenen Äthylencyanids mit Wasser:



Reine Bernsteinsäure bildet farb- und geruchlose, wasserlösliche Prismen vom Schmelzpunkt 185°. Sie läßt sich sublimieren, zerfällt dabei aber zum Teil in Bernsteinsäureanhydrid und Wasser.

Früher officinell war eine durch Sättigen der rohen, durch Destillation aus dem Bernstein gewonnenen Säure mit Salmiakgeist oder kohlensaurem Ammon erhaltene Lösung, der Liquor Ammonii succinici.

Beim Erhitzen der Bernsteinsäure mit Phosphorsäureanhydrid entsteht Bernsteinsäureanhydrid: $\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CO} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CO} \end{array} \text{O}$, das beim Erhitzen im Ammoniakstrom in Succinimid übergeht:



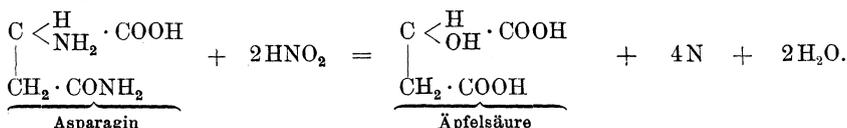
Im Succinimid läßt sich der Wasserstoff der NH-Gruppe gegen Metalle austauschen. Ein medizinisch verwendetes Präparat ist das Quecksilbersuccinimid.

Oxysäuren oder Alkoholsäuren der Oxalsäurereihe.

Monooxybernsteinsäure, Äpfelsäure, Acidum malicum
 $\begin{array}{l} \text{H} \\ | \\ * \text{C} < \\ | \\ \text{OH} \cdot \text{COOH} \end{array}$, ist eine der im Pflanzenreich am häufigsten vorkommenden organischen Säuren. Die Äpfelsäure enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom (das in der Formel mit einem * be-

zeichnete) und kann daher in 3 Modifikationen auftreten: rechtsdrehend, linksdrehend und inaktiv. In vielen Pflanzensäften findet sich die linksdrehende Modifikation. Sie ist teils frei, teils an Kalium, Calcium, Magnesium, auch an organische Basen gebunden in Wurzeln, Stengelteilen, Blättern, besonders aber in Früchten (sauren Äpfeln, unreifen Trauben, Stachel- und Johannisbeeren, Himbeeren, unreifen Vogelbeeren u. s. w.) enthalten.

In optisch inaktiver Form kann sie u. a. aus dem in vielen Pflanzensäften vorkommenden Asparagin, einem Aminosuccinsäureamid, durch Einwirkung von salpetriger Säure erhalten werden:

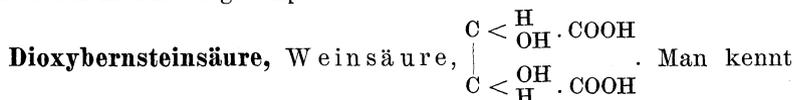


Man gewinnt die natürlich vorkommende Äpfelsäure aus dem Saft unreifer Vogelbeeren (den Beeren von *Sorbus aucuparia*), den man unter Kalkzusatz einkocht und das abgeschiedene und durch Umkristallisieren gereinigte Calciumsalz mit der berechneten Menge Schwefelsäure zerlegt.

Äpfelsäure bildet meist zerfließliche, aus feinen Nadeln bestehende Kristalldrüsen, die sich leicht in Wasser und Alkohol, wenig in Äther lösen. Die natürlich vorkommende Äpfelsäure lenkt die Ebene des polarisierten Lichtes nach links ab. Mit zunehmender Konzentration vermindert sich der Drehungswinkel. Bei einer 34%igen Äpfelsäurelösung ist das Drehungsvermögen aufgehoben und bei noch stärkeren Konzentrationen erscheint dann eine Rechtsdrehung.

Von den Salzen der Äpfelsäure findet ein Eisensalz, welches in dem *Extractum ferri pomatum* enthalten ist, medizinische Verwendung.

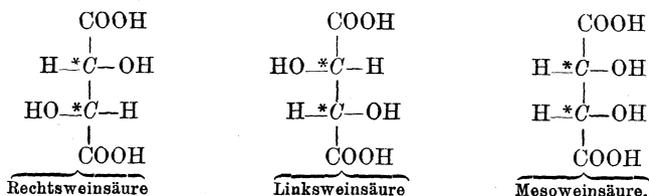
Bereitung des *Extractum ferri pomatum*. 50 T. reife, saure Äpfel werden in einen Brei verwandelt und ausgepreßt. Der Flüssigkeit wird 1 T. gepulvertes Eisen hinzugesetzt und die Mischung auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis die Gasentwicklung aufgehört hat. Die mit Wasser auf 50 T. verdünnte Flüssigkeit wird mehrere Tage beiseite gestellt, filtriert und zu einem dicken Extrakt eingedampft.



vier verschiedene Modifikationen, denen die gleiche Formel zukommt, und deren Verschiedenheit auf Stereoisomerie beruht.

1. Rechts-Weinsäure (Polarisationsebene rechts drehend),
2. Links-Weinsäure (Polarisationsebene links drehend),
3. inaktive Weinsäure oder Mesoweinsäure (optisch inaktiv),
4. Traubensäure (optisch inaktiv), bestehend aus d- und l-Weinsäure.

Man kann diese Dioxybernsteinsäuren durch die folgenden Konfigurationsformeln¹⁾ veranschaulichen:



Die Mesoweinsäure ist eine Substanz, deren Inaktivität durch „intramolekularen Ausgleich“ bedingt ist, d. h. die von dem einen asymmetrischen Kohlenstoffatom bewirkte polarimetrische Drehung wird aufgehoben durch eine gleichgroße in entgegengesetzter Richtung des zweiten asymmetrischen Kohlenstoffatoms.

Traubensäure oder **Para weinsäure** entsteht durch Vereinigung gleicher Mengen Rechtsweinsäure (Dextroweinsäure oder d-Weinsäure) und Linksweinsäure (Lävoweinsäure oder l-Weinsäure). Sie wird auch die „racemische“ Form der Weinsäure genannt; ihre Salze heißen *Racemate* (von *racemus*, die Traube). Traubensäure kommt neben Weinsäure im Traubensaft vor und entsteht bei der Darstellung der gewöhnlichen Weinsäure, wenn die Weinsteinlösungen über freiem Feuer eingedampft werden. Auch die Anwesenheit von Tonerde begünstigt die Bildung der Traubensäure. Erhitzt man die gewöhnliche Weinsäure mit Wasser auf 175°, so entsteht Traubensäure neben Mesoweinsäure.

Man kann die Traubensäure in die beiden sie zusammensetzenden d- und l-Weinsäuren auf folgende Weise spalten:

1. Man bringt in eine Traubensäurelösung eine Kultur des Pilzes *Penicillium glaucum*, welcher die d-Weinsäure zerstört und die l-Weinsäure übrig läßt.

2. Läßt man das Natrium-Ammoniumsalz der Traubensäure unterhalb + 28° aus seiner Lösung auskristallisieren, so erhält man verschieden gestaltete rhombische Kristalle. Bei den einen ist nach rechts eine hemiedrische Fläche ausgebildet, bei den andern eine solche nach links. Sammelt man diese und jene Kristalle für sich und stellt aus ihnen die freien Säuren dar, so erhält man aus den mit nach links gewandter Fläche die Polarisationsebene des Lichts nach links drehende, aus ersteren nach rechts drehende Weinsäure.

3. Aus einer wässerigen Lösung von traubensaurem Cinchonin scheidet sich zunächst das schwerer lösliche l-weinsäure Cinchonin aus, aus welchem die l-Weinsäure gewonnen werden kann.

Rechtsweinsäure, Gewöhnliche Weinsäure, Weinstein-säure, *Acidum tartaricum*, kommt in großer Verbreitung in der Natur vor, teils frei, teils an Kalium oder Calcium gebunden in Früchten, Wurzeln, Blättern u. s. w. Die Weinbeeren und Tamarinden sind besonders reich an Weinsäure.

¹⁾ Die mit einem * versehenen Kohlenstoffatome sind die „asymmetrischen“.

Darstellung. Die Gewinnung der Weinsäure geschieht aus dem Weinstein (saurem weinsauren Kalium), indem man diesen zunächst mit Wasser und Calciumkarbonat (Kreide) kocht, wodurch sich schwer lösliches Calciumtartrat abscheidet, während neutrales Kaliumtartrat in Lösung bleibt. Man versetzt hierauf das Filtrat mit einer entsprechenden Menge Calciumchlorid, vereinigt das ausgeschiedene Calciumtartrat mit dem ersten Posten, wäscht mit Wasser aus und zerlegt das Calciumsalz durch die berechnete Menge verdünnter Schwefelsäure.

Die von dem Calciumsulfat abfiltrierte Lösung von Weinsäure wird mit Tierkohle geklärt, bei einer 75° nicht übersteigenden Temperatur eingedunstet und der Kristallisation überlassen.

Eigenschaften und Prüfung. Rechtsweinsäure kristallisiert in farblosen, luftbeständigen, monoklinen Prismen, welche in ca. 1 T. Wasser und 4 T. Weingeist löslich sind. Bei schnellem Erhitzen schmilzt sie zwischen 167° und 170°. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur verkohlt sie unter Verbreitung von Karamelgeruch.

Beim Erhitzen der Weinsäure mit wenig Wasser auf 175° geht sie in ein Gemisch von Traubensäure und Mesoweinsäure über, von welchen die erstere ihrer schwereren Löslichkeit halber zuerst auskristallisiert.

Erwärmt man Weinsäure mit einer Lösung von 1 Teil Resorcin und 100 Teilen konz. Schwefelsäure auf gegen 130°, so entsteht eine violettrote Färbung. Die Anwesenheit von salpetersauren und salpetrigsauren Salzen verhindert die Reaktion. Durch die Resorcinreaktion kann Weinsäure von Bernsteinsäure, Äpfelsäure und Zitronensäure unterschieden werden.

Überschüssiges Kalkwasser scheidet aus Weinsäurelösungen Calciumtartrat aus, das allmählich kristallisiert. Bei Gegenwart von Weinsäure wird die Fällung von Aluminium-, Ferri- und Kupfersalzen durch Ätzalkalien verhindert. (Vgl. Fehlingsche Lösung.) Man prüft Weinsäure auf Schwefelsäure, Kalk, Traubensäure, Oxalsäure und Metalle (s. Arzneibuch).

Anwendung. Weinsäure dient innerlich als kühlendes und erfrischendes Mittel zu 0,2 g bis 1,0 g mehrmals täglich in Pulverform (mit 20 bis 40 g Zucker oder Zitronenölzucker); zur Bereitung von Brausepulver und Saturationen.

Saures weinsaures Kalium ist ein schwer lösliches Salz. Weinsäure dient daher als Reagens auf Kaliumsalze.

Kaliumbitartrat, Saures weinsaures Kalium, Weinstein,

$$\begin{array}{l} \text{CH(OH)COOH} \\ \text{Kalium bitartaricum, Tartarus, } \left\{ \begin{array}{l} \text{CH(OH)COOK} \end{array} \right. \text{ findet sich in} \end{array}$$
den Weinbeeren und scheidet sich bei der Gärung des Weinmostes neben saurem Calciumtartrat in Form kristallinischer Krusten in den Weinfässern ab. Es gelangt meist rötlich gefärbt als roher Weinstein, Tartarus crudus, in den Handel.

Zur Darstellung des reinen Weinstein, Tartarus depuratus, löst man den rohen Weinstein in kochendem Wasser, fällt durch Behandlung mit eisenfreiem Ton, Eiweiß und Knochen- oder Blutkohle den Weinfarbstoff und läßt das Filtrat unter stetem Umrühren auskristallisieren. Der Weinstein scheidet sich hierbei in

Form eines feinen, weißen, kristallinischen Pulvers (Weinstein-rahm, Cremor tartari) ab.

Eigenschaften und Prüfung. Weißes kristallinisches, säuerlich schmeckendes Pulver, in 220 T. Wasser von 15° und 20 T. siedendem Wasser löslich. Man prüft das Präparat auf Sulfat, Chlorid, fremde Metalle und Ammoniums Salze (s. Arzneibuch).

Anwendung. Weinstein dient als Purgans, Dosis 2 g bis 8 g, als Diuretikum und durstlöschendes Mittel, Dosis 1 g bis 2 g, zur Bereitung der sauren Molken, sowie in Gemisch mit Salpeter und Zucker als niederschlagendes Pulver (Pulvis temperans) teelöffelweise.

Kaliumtartrat, Neutrales, weinsaures Kalium, Kalium tartaricum, $\begin{array}{c} \text{CH(OH) \cdot COOK} \\ | \\ \text{CH(OH) \cdot COOK} \end{array} \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, wird durch Eintragen des reinen Weinstein in eine Lösung von Kaliumkarbonat oder -bikarbonat bis zur Sättigung und Eindampfen der Lösung in Form farbloser, luftbeständiger, monokliner Kristalle erhalten, die in 0,7 Teilen Wasser, in Weingeist nur wenig löslich sind.

Anwendung. Als Diuretikum und Purgans.

Natrium-Kaliumtartrat, Weinsaures Kalium-Natrium, Seignettesalz, Rochellesalz, Tartarus natronatus, Sal polychrestum Seignetti, $\begin{array}{c} \text{CH(OH)COOK} \\ | \\ \text{CH(OH)COONa} \end{array} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Darstellung. Man bringt 4 T. kristallisiertes Natriumkarbonat, 5 T. reinen Weinstein und 25 T. destilliertes Wasser unter Erwärmung zusammen und dampft das Filtrat zur Kristallisation ein.

Eigenschaften und Prüfung. Farblose, durchsichtige Säulen von mild salzigem Geschmack, welche von 1,4 T. Wasser zu einer neutralen Flüssigkeit gelöst werden. Das Salz wird geprüft auf Schwermetalle, Kalk, Sulfat, Chlorid und Ammoniumsalze (s. Arzneibuch).

Anwendung. Es dient zur Herstellung der Fehling'schen Lösung (s. dort), sowie medicinal als Abführmittel, Dosis 15 g bis 30 g, in kleinen Dosen als Diuretikum.

Antimonyl-Kaliumtartrat, Weinsaures Antimonyl-Kalium, Brechweinstein, Tartarus stibiatus, Tartarus emeticus, $\begin{array}{c} \text{CH(OH) \cdot COOK} \\ | \\ \text{CH(OH) \cdot COO (SbO)} \end{array} \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$.

Darstellung. Man erwärmt 4 T. frisch bereitetes Antimonoxyd und 5 T. reinen Weinstein in einer Porzellanschale mit 40 T. destilliertem Wasser unter öfterem Ergänzen des verdampfenden Wassers, bis fast alles gelöst ist und dampft das Filtrat zur Kristallisation ein.

Der einwertige Rest —SbO , welcher sich von der meta-antimonigen Säure $\text{Sb} \begin{array}{l} =\text{O} \\ \text{—OH} \end{array}$ ableitet, heißt Antimonyl.

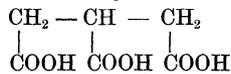
Eigenschaften und Prüfung. Farblose, leicht verwitternde, rhombische Oktaeder, die sich in 17 T. Wasser von 15° und in 3 T. siedendem Wasser lösen, in Weingeist unlöslich sind und beim Er-

hitzen verkohlen. Man prüft auf Arsen und bestimmt das Antimon quantitativ auf maßanalytischem Wege. Das Arzneibuchpräparat soll 99,7 prozentig sein (s. Arzneibuch).

Anwendung. Als Expektorans 0,005 g bis 0,02 g mehrmals täglich, als Emetikum (Brechmittel) 0,02 g bis 0,03 g alle 10 bis 15 Minuten. Stark brechenenerregende Dosen (0,1 bis 0,2 g) bringt man bei Vergiftungen durch narkotische Substanzen in Anwendung. Vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzelgabe 0,1 g, größte Tagesgabe 0,3 g.

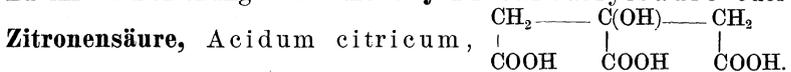
D. Dreibasische Säuren.

Von dem Kohlenwasserstoff Propan, C_3H_8 , leitet sich eine dreibasische Säure, die Tricarballylsäure



ab, welche in unreifen Runkelrüben beobachtet worden ist.

Zu ihr in Beziehung steht die **Oxy-Tricarballylsäure** oder



Sie kommt sowohl frei wie auch an Kalium und Calcium gebunden, meist von den Salzen der Wein- und Äpfelsäure begleitet, in vielen Pflanzen vor. Besonders reich an Zitronensäure ist der Saft der noch nicht völlig reifen Zitronen. Man klärt den Saft mit Eiweiß, neutralisiert mit Calciumkarbonat (Kreide) in der Siedehitze und sammelt den kristallinischen Niederschlag. Er ist in kaltem Wasser leichter löslich als in heißem. Das zitronensaure Calcium (Calciumcitrat) wird mit der berechneten Menge Schwefelsäure zerlegt, die Zitronensäurelösung vom Calciumsulfat abfiltriert, wenn nötig, durch Tierkohle geklärt und zur Kristallisation eingedampft.

Aus Traubenzucker läßt sich nach Wehmer durch Gärung mittelst des Pilzes *Citromycetes* Zitronensäure bilden.

Eigenschaften und Prüfung. Zitronensäure kristallisiert in Form farbloser, durchscheinender, luftbeständiger Kristalle mit 1 Mol. H_2O ; bei 30° beginnen sie zu verwittern. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 153° . 1 T. der Säure bedarf zur Lösung 0,6 T. Wasser, 1,5 T. Weingeist und etwa 50 T. Äther.

Mischt man 1 ccm der 10%igen wässrigen Zitronensäurelösung mit 50 ccm Kalkwasser, so bleibt sie klar (Unterschied von Weinsäure), scheidet aber nach dem Kochen einen flockigen, weißen Niederschlag ab, welcher beim Abkühlen (in verschlossenem Gefäß) nach einigen Stunden sich wieder gelöst hat. Man prüft Zitronensäure auf Weinsäure, Zucker, Schwefelsäure, Kalk, Metalle (besonders Blei), Alkalien und Erdalkalien (s. Arzneibuch).

Anwendung. In Wasser gelöst wird Zitronensäure in Form von Limonaden als Erfrischungsgetränk, sowie bei fieberhaften Zuständen als kühlendes Mittel zu 0,5 g bis 1,0 g pro dosi gebraucht.

Zur Bereitung von Pastillen werden 0,05 g mit 1,25 g Zucker vermischt. Viele „alkoholfreie Getränke“ enthalten Zitronensäure. Als Durstlöschmittel kommen zitronensäurehaltige Bonbons in den Handel. Vielfach wird der zitronensäurehaltige Saft der Zitronen zur Herstellung von Limonaden benutzt (Zitronenkuren). Äußerlich dient Zitronensäure zu schmerzlindernden Umschlägen bei Krebsgeschwüren in 5- bis 10%iger Lösung. Zu Gurgelwässern in 2%iger Lösung bei Diphtheritis u. s. w.

Beim Erhitzen der Zitronensäure auf 175° verliert sie Wasser und geht in **Akonitsäure** über:

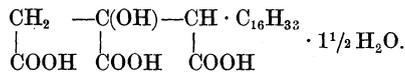
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{---} \text{C} \text{====} \text{CH} \\ | \qquad | \qquad | \\ \text{COOH} \text{ COOH} \text{ COOH} \end{array}$$

Die Akonitsäure findet sich in *Aconitum Napellus*, in *Equisetum fluviatile*, in der Runkelrübe und im Zuckerrohr.

Von zitronensauren Salzen werden besonders ein Ferri-Ammoniumcitrat (Ferricitrat + Ammoniumcitrat) und ein Ferri-pyrophosphat mit Ammoniumcitrat (*Ferrum pyrophosphoricum cum Ammonio citrico*) medizinisch verwendet. *Ferrum citricum effervescens* ist ein in gekörnter Form in den Handel gebrachtes Gemisch aus Natriumbikarbonat, Zitronensäure, Weinsäure und Ferri-Ammoniumcitrat und besitzt eine eigelbe Farbe.

Homologe der Zitronensäure.

Von den höheren Homologen der Zitronensäure findet arzneiliche Anwendung die Agaricinsäure (Agaricin), eine im Lärchenschwamm, *Polyporus officinalis*, vorkommende und daraus durch Extraktion mit 90%igem Alkohol erhaltene Säure, die als eine Cetylzitronensäure aufzufassen ist:



Agaricinsäure ist ein weißes, kristallinisches Pulver, wenig löslich in kaltem Wasser, Äther und Chloroform, leicht löslich in heißer Essigsäure, löslich in 180 T. Weingeist von 15° und in 10 T. siedendem Weingeist. Die alkalische oder ammoniakalische Lösung schäumt stark beim Schütteln. Die bei 100° getrocknete Agaricinsäure schmilzt bei 140°. Agaricinsäure wird bei den Nachtschweifen der Phthisiker angewendet. Vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzeldose 0,1 g.

VIII. Ester.

Zusammengesetzte Äther oder Ester entstehen durch Vereinigung von Alkoholen und Säuren unter Wasserabspaltung. Werden nicht alle ersetzbaren Wasserstoffatome einer Säure durch Alkoholreste (Alkyle) vertreten, so erhält man saure Ester oder Estersäuren.

Eine solche Estersäure bildet sich z. B. beim schnellen Vermischen gleicher Raumteile Äthylalkohol und konzentrierter Schwefelsäure.

Nach mehrstündigem Stehenlassen der Mischung an einem warmen Orte ist die größte Menge der Schwefelsäure in Äthylschwefelsäure, $(C_2H_5)HSO_4$, übergeführt worden. Verdünnt man mit Wasser und fügt eine Anreicherung von Baryumkarbonat hinzu, so wird die nicht gebundene Schwefelsäure als Baryumsulfat gefällt, während äthylschwefelsaures Baryum in Lösung geht.

Beim Erhitzen mit Wasser oder Alkalihydroxyden zerfällt die Äthylschwefelsäure in Alkohol und Schwefelsäure, bzw. schwefelsaures Salz. Äthylschwefelsäure ist der wesentliche Bestandteil der *Mixtura sulfurica acida* (Hallersches Sauer).

Von Estern der salpetrigen Säure sind wichtig der Salpetrigsäureäthylester und der Salpetrigsäureamylester.

Salpetrigsäureäthylester, $NO \cdot OC_2H_5$, entsteht in reiner Form bei der Destillation von Äthylalkohol mit Kaliumnitrit und verdünnter Schwefelsäure und bildet den Hauptbestandteil des offiziellen

Spiritus Aetheris nitrosi, Spiritus nitrico-aethereus, Spiritus nitri dulcis, des versüßten Salpetergeistes.

Darstellung. 3 T. Salpetersäure werden mit 5 T. Weingeist vorsichtig überschichtet und 2 Tage, ohne umzuschütteln, beiseite gestellt. Alsdann wird die Mischung in einer Glasretorte der Destillation im Wasserbade unterworfen und das Destillat in einer Vorlage aufgefangen, welche 5 T. Weingeist enthält. Die Destillation wird fortgesetzt, solange noch aus dem Wasserbade etwas übergeht, jedoch abgebrochen, wenn in der Retorte gelbe Dämpfe auftreten. Das Destillat wird mit gebrannter Magnesia neutralisiert und nach 24 Stunden aus dem Wasserbade bei anfänglich sehr gelinder Erwärmung rektifiziert. Das Destillat wird in einer Vorlage aufgefangen, die 2 T. Weingeist enthält, und die Destillation wird abgebrochen, sobald das Gesamtgewicht der in der Vorlage befindlichen Flüssigkeit 8 T. beträgt.

Bei der Einwirkung der Salpetersäure auf den Äthylalkohol wird ein Teil desselben durch die Salpetersäure zu Acetaldehyd und Essigsäure oxydiert. Die entstandene salpetrige Säure verestert den unangegriffenen Teil des Alkohols und die Essigsäure bildet mit Äthylalkohol Essigsäure-Äthylester.

Eigenschaften und Prüfung. Klare, farblose oder schwach gelbliche Flüssigkeit von angenehmem ätherischen Geruch und süßlichem, brennendem Geschmack. Sie ist mit Wasser klar mischbar und besitzt das spez. Gew. 0,840 bis 0,850. Bei längerer Aufbewahrung erfährt der in dem Präparat enthaltene Acetaldehyd eine Oxydation zu Essigsäure. 10 ccm versüßter Salpetergeist dürfen nach Zusatz von 0,2 ccm Normal-Kalilauge Lackmuspapier nicht röten (s. Arzneibuch).

Anwendung. Als Diuretikum, Carminativum und Excitans, auch als Geschmackskorrigens für bittere Tinkturen. Dosis 10 bis 40 Tropfen mehrmals täglich auf Zucker.

Salpetrigsäure-Amylester, Salpetrigsäure-Isoamylester, Amylnitrit, Amylium nitrosum, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot NO$, wird durch Einleiten von salpetriger Säure oder Untersalpetersäure in Gärungsamylalkohol bei gegen 100^0 gewonnen.

Eigenschaften und Prüfung: Klare, gelbliche, flüchtige Flüssigkeit von nicht unangenehmem, fruchtartigem Geruche, von brennendem,

gewürzhaftem Geschmacke, welche kaum löslich in Wasser, in allen Verhältnissen mit Weingeist und Äther mischbar ist, bei 95°—97° siedet und, angezündet, mit gelber, leuchtender und rußender Flamme verbrennt. Spez. Gew. 0,875—0,885. Man prüft auf freie Säuren, Valeraldehyd (mit ammoniakalischer Silberlösung) und Wasser.

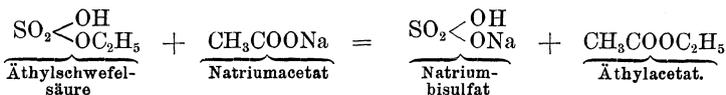
Anwendung. Bei Angina pectoris, Hemicrania angiospastica, auch bei anderen auf Anämie oder Gefäßkrampf beruhenden Neuralgien. In Form von Inhalationen 1 bis 3 Tropfen auf Filtrierpapier, Watte oder auf ein Tuch gegossen zum Einatmen. Die Einatmung geschieht in aufrechter Stellung unter gehöriger Beobachtung des Kranken.

Vorsichtig und vor Licht geschützt aufzubewahren. Der Salpetersäureester eines dreiwertigen Alkohols, des Glycerins, ist der

Salpetersäureglycerinester, $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ | \quad | \quad | \\ \text{ONO}_2 \text{ONO}_2 \text{ONO}_2 \end{array}$, oder Glycerin-nitrat, welches fälschlich den Namen **Nitroglycerin** führt. Man gewinnt es durch Einwirkung eines Gemenges von Schwefelsäure und Salpetersäure auf Glycerin. Der Ester findet beschränkte medizinische Verwendung. Mit Kieselgur vermischt, liefert er das unter dem Namen Dynamit bekannte Sprengmittel.

Von Estern, denen eine organische Säure zugrunde liegt, ist wichtig der

Essigsäure-Äthylester, Äthylacetat, Essigäther, Aether aceticus, $\text{CH}_3 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$. Zu seiner Darstellung kann man entwässertes Natriumacetat mit der berechneten Menge Äthylschwefelsäure:



in Wasserbade der Destillation unterwerfen.

Hierbei destilliert Essigäther nebst wechselnden Mengen Wasser, Äthylalkohol und freier Essigsäure. Zur Befreiung von letztgenannten Stoffen wird das Destillat mit sehr verdünnter Sodalösung gewaschen, mit Calciumchlorid entwässert und der nochmaligen Destillation aus dem Wasserbade unterworfen.

Man kann zur Darstellung des Essigsäureäthylesters auch, wie folgt, verfahren:

In einen Halbliterkolben füllt man eine Mischung von 50 ccm Alkohol und 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure und versieht den Kolben mit einem doppelt durchbohrten Kork, in dessen einer Bohrung sich ein Tropftrichter befindet, während durch die zweite ein Verbindungsrohr führt, welches in einen langen, absteigenden Kühler mündet. Man erhitzt den Kolben in einem auf 140° erhitzten Ölbad und läßt durch den Tropftrichter allmählich eine Mischung von 400 ccm Alkohol und 400 ccm Eisessig hinzuffießen, und zwar in demselben Maße wie der sich bildende Essigester destilliert. Das Destillat wird zur Entfernung der mitdestillierten Essigsäure in einem offenen Kolben so lange mit nicht zu verdünnter Sodalösung geschüttelt, bis die obere Schicht blaues Lackmuspapier nicht mehr rötet. Man trennt dann die obere Schicht mittelst eines Scheidetrichters und schüttelt sie zur Entfernung des Alkohols mit einer

Lösung von 100 g Calciumchlorid in 100 g Wasser. Die obere Schicht wird dann mit Chlorcalcium getrocknet und auf dem Wasserbade rektifiziert. Ausbeute 80–90% der Theorie. (Nach Gattermann.)

Eigenschaften und Prüfung. Essigester bildet eine klare, farblose, flüchtige, leicht entzündliche Flüssigkeit von eigentümlichem, angenehm erfrischendem Geruche, mit Weingeist und Äther in jedem Verhältnisse mischbar, bei 74–77° siedend. Spez. Gew. 0,902–0,906. — Ein völlig wasserfreier Essigester hält sich in ganz gefüllten, gut verschlossenen und vor Licht geschützten Flaschen unverändert. Man prüft das Präparat auf riechende fremde Bestandteile, auf Amylverbindungen und auf den Säuregehalt. Zur Prüfung auf Alkohol bzw. Wasser durchschüttelt man Essigäther im sog. Ätherprobierrohr (s. Abb. 62) mit Wasser. 10 ccm Wasser dürfen beim Schütteln mit 10 ccm Essigäther höchstens um 1 ccm zunehmen (s. Arzneibuch).

Anwendung. Essigester ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für viele organische Substanzen und dient daher zum Umkristallisieren solcher. Arzneiliche Anwendung findet er als Riechmittel bei Ohnmachten, bei Hustenreiz und Erbrechen, bei hysterischen und hypochondrischen Zuständen innerlich zu 10 bis 30 Tropfen.

Zu den Estern gehört auch die für den Haushalt, für die chemische Großindustrie und für die Pharmazie wichtige Gruppe der **Fette**, ferner das **Wachs** und der **Walrat**.

Die Fette.

Die Fette sind im Tier- und Pflanzenreich weit verbreitet. Sie besitzen bei mittlerer Temperatur feste oder halbweiche oder flüssige Beschaffenheit. Die bei gewöhnlicher Temperatur festen Fette werden Talge, die halbweichen kurzweg Fette (oder Schmalz) und die flüssigen werden Öle oder fette Öle genannt. Die im Tierkörper in vielen Geweben verbreiteten Fette werden daraus meist durch Ausschmelzen gewonnen. Im Pflanzenreich enthalten besonders Früchte und Samen Fette, bzw. fette Öle, welche sich durch starkes Auspressen gewinnen lassen. Auf diese Weise erhält man aus den Mandeln das Mandelöl, aus den Oliven das Olivenöl, aus den Leinsamen das Leinöl, aus den Rizinusamen das Rizinusöl u. s. w. Man kann aber auch mit Hilfe von Lösungsmitteln (Benzin, Schwefelkohlenstoff) die fetten Öle aus den Samen ausziehen. Nach Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt das fette Öl. Gewöhnlich ist es, mag es nun durch Pressung oder durch Extraktion gewonnen sein, durch in kleiner Menge beigemischte Farb- oder andere Extraktivstoffe gefärbt. Der im frisch gewonnenen Olivenöl befindliche grüne Farbstoff ist Chlorophyll.

Sowohl das Tier- wie das Pflanzenreich liefert der Pharmazie eine Reihe wichtiger Fette.



Abb. 62.
Äther-
probier-
rohr.

Von tierischen festen Fetten sind der Hammeltalg (Unschlitt, *Sebum ovile*) zu nennen, welcher aus dem in der Bauchhöhle des Schafes abgelagerten Fette durch Ausschmelzen gewonnen wird, ferner als halbweiches Fett das Schweineschmalz (*Adeps suillus*), das aus dem Zellgewebe des Netzes und der Nieren des Schweines ausgeschmolzene, gewaschene und von Wasser befreite Fett. Ein flüssiges Fett ist der Lebertran (*Oleum Jecoris Aselli*), das aus frischen Lebern von *Gadus morrhua* bei tunlichst gelinder Wärme im Dampfbade gewonnene Öl von blaßgelber Färbung und eigentümlichem Geruch und Geschmack.

Das Pflanzenreich liefert an festen Fetten die Kakaobutter (*Oleum Cacao*), aus den entschalteten Samen der *Theobroma Cacao* gepreßt, an fetten Ölen Mandelöl (*Oleum Amygdalarum*) aus den Mandeln, Leinöl (*Oleum Lini*) aus den Leinsamen, Mohnöl (*Oleum Papaveris*) aus den Mohnsamen, Rizinusöl (*Oleum Ricini*) aus den Samen von *Ricinus communis*, Krotonöl (*Oleum Crotonis*) aus den Samen von *Croton tiglium*, Olivenöl (*Oleum Olivarum*) aus dem Fruchtfleisch von *Olea europaea*, Lorbeeröl (*Oleum Lauri*) aus den Früchten von *Laurus nobilis* u. s. w.

Alle die genannten und andere Fette sind neutrale Ester, in denen ein dreiwertiger Alkohol, das Glycerin, mit meist hochmolekularen Säuren der Fettsäurereihe verkettet ist. Von den höheren Fettsäuren kommen hier besonders die Palmitinsäure, $C_{16}H_{32}O_2$, und die Stearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$, in Betracht. Ein größerer Gehalt an Glycerinestern der zuletzt genannten Säuren bedingt die festere Beschaffenheit der Fette. In den fetten Ölen findet sich neben den Glycerinestern der genannten Fettsäuren auch der ölige Glycerinester der Ölsäure (Oleinsäure, Elaïnsäure), $C_{18}H_{34}O_2$. Man bezeichnet die Palmitin-, Stearin- und Ölsäureglycerinester als Tripalmitin, Tristearin, Triolein.

Das Tripalmitin, $C_3H_5(OC_{16}H_{31}O)_3$, schmilzt gegen 63° ,

„ Tristearin, $C_3H_5(OC_{18}H_{35}O)_3$, „ „ 70° ,

„ Triolein, $C_3H_5(OC_{18}H_{33}O)_3$, „ „ 6° .

Man kennt außerdem gemischte Glycerinester, d. h. solche, bei welchen die Glycerinmolekel verschiedene Säurereste gebunden enthält.

Außer den genannten Säuren der Fettsäurereihe finden sich in den Fetten Glycerinester der Buttersäure (in der Kuhbutter), der Capron-, Capryl- und Caprinsäure, der Laurinsäure (im Lorbeeröl), der Myristinsäure (im Muskatnußöl). Anderen Reihen angehörende Säuren, welche an Glycerin gebunden in Fetten angetroffen werden, sind außer der bereits erwähnten Ölsäure die Leinölsäure oder Linoleinsäure (im Leinöl) $C_{18}H_{32}O_2$, die Krotonsäure und Tiglinsäure, die Rizinolsäure, $C_{18}H_{34}O_3$, u. s. w.

Als Begleiter der tierischen Fette findet sich Cholesterin, der pflanzlichen Fette Phytosterin, beides hochmolekulare Alkohole von der Formel $C_{27}H_{45}OH$. Das bei den Wollwäschereien aus den Waschwässern sich abscheidende Fett, das Wollfett (*Adeps Lanae*) besteht im wesentlichen aus den Fettsäureverbindungen des Chole-

sterins und Isocholesterins. Man erkennt Cholesterin an der folgenden Reaktion: Wird eine Lösung von Wollfett in Chloroform (1 + 49) über Schwefelsäure geschichtet, so entsteht an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten eine Zone von feurig braunroter Farbe, welche nach 24 Stunden am stärksten ist.

Wollfett besitzt eine große Aufnahmefähigkeit für Wasser. Es läßt sich mit dem doppelten Gewicht Wasser mischen, ohne seine salbenartige Beschaffenheit zu verlieren. Ein gereinigtes, Wasser haltendes Wollfett kommt unter dem Namen Lanolin in den Verkehr und findet als Hautmittel und als Salbengrundlage Verwendung.

Erhitzt man Fette mit gespannten Wasserdämpfen oder mit Ätzalkalien, so werden sie, wie andere Ester, in Alkohol (Glycerin) und Säuren zerlegt. Man nennt diesen Vorgang Verseifen der Fette und die bei Verwendung von Ätzalkalien neben Glycerin gebildeten fettsauren und ölsauren Alkalien Seifen. Auch beim Erhitzen der Fette mit Schwermetalloxyden, besonders Bleioxyd, findet eine Aufspaltung statt. Die hierdurch gebildeten Bleiverbindungen der Fett- und Ölsäuren werden Pflaster genannt.

Es gibt auch Fermente, die bei Gegenwart von Wasser Fette zu spalten vermögen. Man nennt diese fettspaltenden Fermente Lipasen. In den Rizinusamen wurde zuerst eine Lipase beobachtet und von ihrer fettspaltenden Wirkung in der Technik Gebrauch gemacht.

Erhitzt man Fette für sich, so entwickelt sich ein die Respirationsorgane belästigender Dampf, herrührend von einem Zersetzungsprodukt des Glycerins, dem Akrolein oder Aldehyd des Allylalkohols, $\text{CH}_2 : \text{CH} - \text{CHO}$.

Die reinen Fette sind farb- und geruchlos und besitzen neutrale Reaktion. Bei der Aufbewahrung aber erleiden sie, besonders infolge der Einwirkung des Luftsauerstoffs, Veränderungen; sie nehmen saure Reaktion und üblen Geruch an, Eigenschaften, die man unter der Bezeichnung „Ranzigwerden der Fette“ zusammenfaßt. Hieran beteiligen sich einerseits die Zersetzungen, welchen die unreinigenden Beimengungen der Fette, wie Schleim, Eiweißstoffe, Gewebsreste u. s. w., besonders bei Gegenwart von Feuchtigkeit durch den Luftsauerstoff unterworfen sind, sowie andererseits die durch diese Stoffe bewirkte teilweise Spaltung der Fette in Glycerin und Fettsäuren, welche Produkte durch den Sauerstoff zu unangenehm riechenden und schmeckenden Stoffen oxydiert werden. Teilweise verestern sich auch die abgespaltenen niedrig molekularen Fettsäuren mit infolge der Gärung aus beigemengten Kohlenhydraten entstandenen Äthylalkohol. So wird der ranzige Geruch und Geschmack einer in Zersetzung begriffenen Kuhbutter auf entstandenen Buttersäureäthylester vorzugsweise zurückgeführt.

Einige fette Öle des Pflanzenreichs verwandeln sich durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft zu festen, harzartigen Massen. Man nennt diese Öle, zu welchen Leinöl, Mohnöl, Nußöl gehören, trocknende fette Öle, im Gegensatz zu den nicht trocknenden fetten Ölen (Olivenöl, Mandelöl) u. a.

Die Fette besitzen ein niedrigeres spezifisches Gewicht als Wasser und schwimmen daher auf diesem. Sie lassen sich mit Hilfe von Eiweißstoffen oder Gummi mit Wasser zu Flüssigkeiten von schleimiger Beschaffenheit mischen. Die so erhaltenen Flüssigkeiten, in welchen Fettröpfchen im Wasser auf das feinste verteilt sind, besitzen ein milchig-trübes Aussehen und werden Emulsionen genannt. Zu den Emulsionen gehört die Milch (Kuhmilch), eine Flüssigkeit, in welcher neben Eiweißstoffen, Milchzucker (ca. 3 bis 4%) und Alkalisalzen Butterfett ($2\frac{1}{2}$ —5%) in sehr feiner Verteilung sich befindet.

Die Fette finden eine Anwendung vor allem als Nahrungsmittel; Nahrungsmittelfette sind besonders die Butter, das Schweinefett (Schweineschmalz), Olivenöl, Talg, Mohn- und Nußöl, Leinöl, Kokos- und Palmfett, sowie das der Butter nachgebildete Kunstfett, die Margarine.

Margarine wurde ursprünglich nach dem Verfahren des französischen Chemikers Mège-Mouriès aus dem Oleomargarin bereitet. Man erhält Oleomargarin aus dem Rindertalg, den man ausschmilzt und die Schmelze auf eine bestimmte Temperatur abkühlen läßt, wobei die höher schmelzenden Glycerinester der Stearinsäure und Palmitinsäure zum Teil sich abcheiden und durch Abpressen entfernt werden. Zu 30 kg des zurückbleibenden Oleomargarin setzte man 25 Liter Kuhmilch und 25 Liter Wasser, welches den löslichen Teil von 100 g zerkleinerter Milchdrüse enthielt, und verarbeitete das Ganze in einem Butterfasse. Der erhaltene Oleomargarinrahm wurde nach Art der Butterbereitung weiter behandelt, gesalzen und gefärbt, auch wohl mit Riechstoffen wie Cumarin u. s. w. versetzt.

Zwecks Prüfung und Wertbestimmung der Fette ermittelt man die physikalischen und chemischen Konstanten derselben. Hierzu gehören der Säuregrad, die Säure-, Verseifungs-, Ester- und Jodzahl, deren Bestimmung neben der Feststellung von spezifischem Gewicht, von Schmelz- und Erstarrungspunkt, Löslichkeit in Alkohol, Brechungsindex, Farbreaktionen u. s. w. vielfach einen Aufschluß über die Art des vorliegenden Fettes und seine eventuelle Verfälschung geben.

Bestimmung des Säuregrads, der Säurezahl, Verseifungszahl, Esterzahl.

a) Unter Säuregrad eines Fettes versteht man die Anzahl Kubikzentimeter Normal-Kalilauge, die notwendig ist, um die in 100 g Fett vorhandene freie Säure zu neutralisieren.

Zur Bestimmung der freien Säure werden 5 bis 10 g Fett in 30 bis 40 ccm einer säurefreien Mischung gleicher Raumteile Alkohol und Äther gelöst und mit Zehntel-Normal-Kalilauge unter Zusatz von 1 ccm Phenolphthaleinlösung als Indikator titriert. Sollte während der Titration ein Teil des Fettes sich ausscheiden, so muß von dem Lösungsgemisch von neuem zugesetzt werden.

Beispiel. Angenommen, es seien 5,07 g Schweineschmalz angewendet und zur Titration 0,9 ccm Zehntel-Normal-Kalilauge

(=0,09 ccm Normal-Kalilauge) verbraucht worden, so berechnet sich der Säuregrad nach dem Ansatz

$$\frac{0,09 \cdot 100}{5,07} = 1,78.$$

b) Die Säurezahl gibt an, wieviel Milligramm Kaliumhydroxyd notwendig sind, um die in 1 g Wachs, Harz oder Balsam vorhandene freie Säure zu neutralisieren.

Beispiel. Angenommen, es wurde 1 g Kopaivabalsam angewendet, und es wurden zur Neutralisation der freien Säure 2,8 ccm weingeistige Halb-Normal-Kalilauge (1 ccm weingeistige Halb-Normal-Kalilauge = 28,055 mg Kaliumhydroxyd) verbraucht, so berechnet sich die Säurezahl nach dem Ansatz

$$\frac{2,8 \cdot 28,055}{1} = 78,55.$$

c) Unter Verseifungszahl versteht man die Anzahl Milligramm Kaliumhydroxyd, die zur Bindung der in 1 g Fett, Öl, Wachs und Balsam enthaltenen freien Säure und zur Zerlegung der Ester erforderlich ist.

Die Bestimmung der Verseifungszahl wird in folgender Weise ausgeführt:

Man wägt 1 bis 2 g des zu untersuchenden Stoffes in einem Kölbchen aus Jenaer Glas von 150 ccm Inhalt ab, setzt 25 ccm weingeistige Halb-Normal-Kalilauge hinzu und verschließt das Kölbchen mit einem durchbohrten Kork, durch dessen Öffnung ein 75 cm langes Kühlrohr aus Kaliglas führt. Man erhitzt die Mischung auf dem Wasserbade 15 Minuten lang zum schwachen Sieden. Um die Verseifung zu vervollständigen, mischt man den Kolbeninhalt durch öfteres Umschwenken, jedoch unter Vermeidung des Verspritzens an den Kork und an das Kühlrohr. Man titriert die vom Wasserbade genommene, noch heiße Seifenlösung nach Zusatz von 1 ccm Phenolphthaleinlösung sofort mit Halb-Normal-Salzsäure zurück (1 ccm Halb-Normal-Salzsäure = 0,028055 g Kaliumhydroxyd, Phenolphthalein als Indikator).

Bei jeder Versuchsreihe sind mehrere blinde Versuche in gleicher Weise, aber ohne Anwendung des betreffenden Stoffes auszuführen, um den Wirkungswert der weingeistigen Kalilauge gegenüber der Halb-Normal-Salzsäure festzustellen.

Beispiel. Angenommen, es seien angewendet 1,562 g Öl, die zur Verseifung zugesetzten 25 ccm weingeistige Kalilauge entsprechen 23,5 ccm Halb-Normal-Salzsäure, und es seien 12,8 ccm Halb-Normal-Salzsäure zur Neutralisation des nach der Verseifung noch vorhandenen freien Kaliumhydroxyds erforderlich gewesen. Demnach ist eine $23,5 - 12,8 = 10,7$ ccm Halb-Normal-Salzsäure entsprechende Menge Kaliumhydroxyd zur Verseifung des angewendeten Öles erforderlich gewesen. Die Verseifungszahl berechnet sich daher nach dem Ansatz

$$\frac{10,7 \cdot 28,055}{1,562} = 192,2.$$

d) Die Esterzahl gibt an, wieviel Milligramm Kaliumhydroxyd zur Verseifung der in 1 g ätherischem Öl oder Wachs vorhandenen Ester erforderlich sind.

Die Esterzahl ergibt sich somit als Differenz zwischen Verseifungs- und Säurezahl.

e) Jodzahl der Fette und Öle. In den Fetten sind Ester ungesättigter Säuren (wie Ölsäure, Leinölsäure) enthalten, deren Molekeln doppelt miteinander verknüpfte Kohlenstoffatome enthalten. Zufolge dieser Eigenschaft vermögen die ungesättigten Säuren unter Aufhebung der Doppelbindung Halogenatome anzulagern. Je größer die Menge ungesättigter Säuren in einem Fette oder Öle ist, desto größere Mengen Jod werden von den Fetten oder Ölen aufgenommen.

Man hat nun ohne Rücksicht auf die Art der betreffenden ungesättigten Säure als Grundlage für die Beurteilung lediglich das Halogenabsorptionsvermögen eines Fettes angenommen und als Halogen das Jod hierfür in Vorschlag gebracht.

Während Chlor und Brom meist direkt an ungesättigte Säuren sich anzulagern vermögen, ist das beim Jod nicht der Fall. Man bedarf eines Jodüberträgers und benutzt hierzu die Quecksilberchloridlösung. Die Bestimmung des Jodadditionsvermögens oder der Jodzahl der Fette wurde von v. Hübl ausgearbeitet.

Die Jodzahl gibt an, wieviel Teile Jod von 100 Teilen eines Fettes oder Öles unter den Bedingungen des nachstehenden Verfahrens gebunden werden.

Zur Bestimmung der Jodzahl bringt man das geschmolzene Fett oder das Öl, und zwar bei Hammeltalg und Kakaobutter 0,8 bis 1,0 g, bei Schweineschmalz 0,6 bis 0,7 g, bei Erdnußöl, Mandelöl, Olivenöl und Sesamöl 0,3 bis 0,4 g, bei Lebertran und Leinöl 0,15 bis 0,18 g, in eine mit eingeriebenem Glasstopfen verschlossene Glasflasche von 250 ccm Inhalt, löst das Fett oder Öl im 15 ccm Chloroform und läßt 30 ccm einer mindestens 48 Stunden vor dem Gebrauche hergestellten Mischung gleicher Raumteile weingeistiger Jodlösung¹⁾ und weingeistiger Quecksilberchloridlösung²⁾ zufließen, wobei man die Pipette bei jedem Versuche in genau gleicher Weise entleert. Ist die Flüssigkeit nach dem Umschwenken nicht völlig klar, so wird noch etwas Chloroform hinzugefügt. Tritt binnen kurzer Zeit fast vollständige Entfärbung der Flüssigkeit ein, so muß man noch Jodquecksilberchloridmischung zusetzen. Die Jodmenge muß so groß sein, daß noch nach zwei Stunden die Flüssigkeit stark braun gefärbt erscheint. Nach dieser Zeit ist die Reaktion beendet. Bei Leinöl und Lebertran muß die Reaktionsdauer auf 18 Stunden ausgedehnt werden. Die Bestimmungen sind bei Zimmertemperatur und unter Vermeidung direkten Sonnenlichts auszuführen.

Man versetzt dann die Lösung mit 15 ccm Kaliumjodidlösung, schwenkt um und fügt 100 ccm Wasser hinzu. Scheidet sich hierbei ein roter Niederschlag aus, so war die zugesetzte Menge

¹⁾ Man löst 25 g Jod in 500 ccm Weingeist.

²⁾ Man löst 30 g Quecksilberchlorid in 500 ccm Weingeist.

Tabelle der Erstarrungspunkte bzw. Schmelzpunkte, der Verseifungs- und Jodzahlen verschiedener Fette und Öle.

Name des Fettes	Erstarrungspunkt (E) bzw. Schmelzpunkt (S)	Verseifungs- zahl	Jodzahl
Butterfett	(S) 23°–33° (E) 20°–23°	225–230	26–33
Kokosnußöl	(S) 14°–20°	257,3–268,4	8,0–9,5
Erdnußöl (Arachisöl, Oleum Arachidis)	(E) 3°–7°	188–196,6	83–100
Kakaobutter (Oleum Cacao)	(S) 30°–34°	190–200	34–38
Lebertran (Oleum Jecoris Aselli)	—	184–196,6	155–175
Leinöl (Oleum Lini)	(E) –16° bis –25°	187–195	168–176
Mandelöl (Oleum Amygdalarum)	bei –10° noch nicht erstarrend	189–192,5	95–100
Olivenöl (Oleum Olivarum)	beginnt bei +2° sich zu trüben, scheidet bei –6° reichlich festes Gly- cerid ab	189–196	80–88
Ricinusöl (Oleum Ricini)	(E) –10° bis –18°	176–181	82–85
Schweinefett (Adeps suillus)	(S) 35°–38°	195–196,6	46–66
Sesamöl (Oleum Sesami)	(E) –4° bis –6°	188–193	103–112

Kaliumjodidlösung ungenügend und muß durch Zusatz einer weiteren Menge erhöht werden. Man läßt nun unter häufigem Schütteln so lange Zehntel-Normal-Thiosulfatlösung zufließen, bis die wässrige Flüssigkeit und die Chloroformschicht nur noch schwach gefärbt sind. Alsdann wird unter Zusatz von Stärkelösung zu Ende titriert. Mit jeder Bestimmung ist zugleich ein blinder Versuch in gleicher Weise, aber ohne Anwendung eines Fettes oder Öles, zur Feststellung des Wirkungswerts der Jodquecksilberchloridmischung auszuführen. Bei Leinöl und Lebertran ist sowohl zu Beginn als auch am Ende der Bestimmung ein blinder Versuch auszuführen und der Berechnung

des Wirkungswerts der Jodquecksilberchloridmischung das Mittel dieser beiden Versuche zugrunde zu legen.

Beispiel. Angenommen, es seien 0,605 g Schweineschmalz und 30 ccm Jodquecksilberchloridmischung angewendet worden. Bei dem blinden Versuch seien zur Titration des Jodes 45,5 ccm, bei der Bestimmung selbst 18,7 ccm Zehntel-Normal-Thiosulfatlösung verbraucht worden. Es ist somit die 26,8 ccm Zehntel-Normal-Thiosulfatlösung entsprechende Menge Jod = 0,3402 g (1 ccm Zehntel-Normal-Thiosulfatlösung = 0,012692 g Jod, Stärkelösung als Indikator) von der angewendeten Menge Schweineschmalz gebunden worden. Es berechnet sich also im vorliegenden Fall für das Schweineschmalz die Jodzahl

$$\frac{0,3402 \cdot 100}{0,605} = 56,23.$$

Anwendung. Die Fette finden neben der Verwendung zu Nahrungszwecken eine weitgehende in der Technik, z. B. als Schmieröle, sodann zur Herstellung von Kerzen, Seifen, Salben, Pflastern u. s. w.

Seifen, Sapones. Zur Bereitung der Seifen dienen sowohl tierische wie pflanzliche Fette. Die Eigenschaften der Seifen sind je nach der Natur der Rohstoffe, welche zur Seifenbereitung verwendet werden, verschieden. Kalilauge liefert weiche, gallertartige, schmierige Seifen (Kaliseifen), Natronlauge hingegen feste, harte Seifen (Natronseifen). Aber auch von der Verschiedenheit der verwendeten Fette ist die Bildung einer härteren oder weicheren Seife abhängig. Der Talg liefert vermöge seines größeren Gehaltes an Stearinsäure eine härtere Seife als die flüssigen Fette, deren größerer Oleingehalt die weichere Ölseife gibt.

Die beim Kochen von Alkalien mit Fett gebildete, wasserlösliche, dickflüssige Masse heißt Seifenleim. Die Natronseifen lösen sich in verdünnten Kochsalzlösungen; beträgt der Gehalt an Kochsalz in diesen jedoch mehr als 5%, so scheiden sich die Natronseifen ab. Man benutzt diese Eigenschaft zu ihrer Abscheidung, indem man dem Seifenleim Kochsalz hinzufügt (Aussalzen der Seife). Die unter der abgeschiedenen erstarrenden Seife befindliche Flüssigkeit heißt Unterlauge und enthält neben Glycerin überschüssiges Alkali und Kochsalz. Ist der Seifenleim sehr konzentriert, und werden größere Mengen Kochsalz zur Abscheidung benutzt, so wird die Seife verhältnismäßig wasserarm. In die Natronseifen geht Wasser bis zu 70%, gewöhnlich enthalten sie 15—20%. Sie werden in letzterem Falle Kernseifen genannt zum Unterschiede von den gefüllten oder geschliffenen Seifen, in welchen größere Mengen Wasser, auch Glycerin und verunreinigende Salze enthalten sind.

Da bei der Herstellung der Kaliseifen das Aussalzen fortfällt — ein Zusatz von Kochsalz würde die Kaliseifen in Natronseifen umwandeln — bleibt Glycerin den Kaliseifen beigemischt.

Das Deutsche Arzneibuch läßt eine Kaliseife, *Sapo kalinus*, wie folgt bereiten: 43 T. Leinöl werden im Wasserbade in einem geräumigen, tiefen Zinn- oder Porzellangefäße auf etwa 70° erwärmt und dann unter Umrühren 58 T. Kalilauge (spez. Gew. 1,138), welche mit 5 T. Weingeist vermischt sind,

hinzugefügt. Die erhaltene Mischung wird im Dampfbade bis zur Verseifung erwärmt.

Eine Kaliseife ist auch in dem medizinisch verwendeten Seifenspiritus, Spiritus saponatus, enthalten, welcher aus 6 T. Olivenöl, 7 T. Kalilauge (spez. Gew. 1,138), 30 T. Weingeist und 17 T. Wasser bereitet werden soll. Das Öl wird mit der Kalilauge und 7,5 T. Weingeist auf dem Wasserbade im Sieden erhalten, bis Verseifung erfolgt ist und eine Probe der Flüssigkeit mit Wasser und Weingeist ohne Trübung sich mischen läßt. Nachdem der durch Verdampfen verloren gegangene Weingeist ersetzt ist, werden die noch übrigen 22,5 T. desselben und das Wasser hinzugefügt und die Mischung nach dem Erkalten filtriert.

Zur Bereitung der Natronseifen kommen Talg (liefert Talgkernseife, Hausseife), Olivenöl, Kokosöl, Palmöl u. s. w. in Anwendung. Das Kokosöl dient, mit anderen Fetten vermischt, besonders zur Herstellung der feineren Toiletteseifen. Natronseifen erhalten je nach ihrem bestimmten Verwendungszwecke verschiedene Zusätze, wie Kolophonium, Wasserglas, Sand, Bimsstein, und liefern dann die Harz-, Wasserglas-, Sand-, Bimssteinseife.

Eine zu medizinischen Zwecken bestimmte Natronseife, Sapo medicatus, läßt das Deutsche Arzneibuch nach folgender Vorschrift bereiten:

120 T. Natronlauge (spez. Gewicht 1,168—1,172) werden im Dampfbade erhitzt und mit einem geschmolzenen Gemenge von 50 T. Schweineschmalz und 50 T. Olivenöl versetzt. Nach halbstündigem Erhitzen fügt man 12 T. Weingeist und, sobald die Masse gleichförmig geworden ist, nach und nach 200 T. Wasser hinzu. Alsdann erhitzt man nötigenfalls unter Zusatz kleiner Mengen Natronlauge weiter, bis sich ein durchsichtiger, in heißem Wasser ohne Abscheidung von Fett löslicher Seifenleim gebildet hat. Hierauf wird eine filtrierte Lösung von 25 T. Kochsalz und 3 T. Natriumkarbonat in 80 T. Wasser hinzugefügt und die ganze Masse unter Umrühren weiter erhitzt, bis sich die Seife vollständig abgeschieden hat.

Von Wichtigkeit sind ferner die mit verschiedenen Arzneistoffen versetzten medizinischen Seifen (Schwefel-, Jod-, Borax-, Tannin-, Teer-, Sublimat-, Thiol-, Ichthyolseife u. s. w.), welche nach Unnas Vorschlag überfettet, d. h. mit einem Überschuß an Fettstoffen versetzt werden.

Pflaster, Emplastrum. Zur Bereitung des Bleipflasters (Emplastrum Lithargyri) werden 1 T. Erdnußöl, 1 T. Schweineschmalz, 1 T. feingepulverte Bleiglätte, welche mit 1 T. Wasser zu einem Brei angerieben, bei mäßigem Feuer unter bisweiligem Zusatz von Wasser und unter fortwährendem Umrühren so lange gekocht, bis die Pflasterbildung beendet ist. Das noch warme Pflaster wird sofort durch wiederholtes Durchkneten mit warmem Wasser vom Glycerin und darauf durch längeres Erwärmen im Dampfbade vom Wasser befreit. — Wird beim Pflasterkochen kein Wasser zugesetzt, wie bei der Bereitung des Emplastrum fuscum, des Mutterpflasters, so nimmt das Pflaster infolge Anbrennens eine dunkle Farbe an, und gegen Ende der Pflasterbildung treten durch Zersetzung des Glycerins sich bildende Akroleindämpfe auf.

Die Mehrzahl der von den Arzneibüchern aufgeführten Pflaster (Heftpflaster, Spanischfliegenpflaster, Bleiweißpflaster, Quecksilberpflaster, Seifenpflaster u. s. w.) sind Gemische aus Bleipflaster und verschiedenen Arzneistoffen.

Wachs.

Das Wachs, Bienenwachs, Cera flava, findet sich auf den Wachshäuten der schuppigen Hinterleibsringe der geschlechts-

losen Arbeitsbienen abgesondert und wird zum Aufbau der aus sechseckigen Zellen bestehenden „Waben“ benutzt. Es bildet im ausgeschmolzenen Zustande eine gelbe, auf dem Bruche körnige Masse von angenehm honigartigem Geruche. Es schmilzt zwischen $63,5^{\circ}$ und $64,5^{\circ}$ und hat ein spez. Gew. von 0,96 bis 0,97; der Schmelzpunkt des durch das Sonnenlicht gebleichten Waxes, der *Cera alba*, liegt etwas höher, zwischen 64° und 65° , und sein spez. Gew. beträgt 0,968 bis 0,973.

Bienenwachs ist kein einheitlicher Stoff. Es läßt sich durch siedenden Alkohol in zwei Bestandteile zerlegen: in Cerin (gegen 20%) und Myricin (gegen 80%), welchen verschiedene andere Stoffe in kleinen Mengen beigemischt sind. Cerin besteht im wesentlichen aus einer freien Fettsäure, der Cerotinsäure, $C_{26}H_{52}O_2$, das Myricin aus Palmitinsäure-Melissylester, $C_{15}H_{31}CO \cdot OC_{30}H_{61}$.

Verfälschungen mit Talg, Pflanzen- und Mineralwachs (Ceresin), Stearinsäure und Harz lassen sich durch Bestimmung des spezifischen Gewichtes und des Schmelzpunktes, sowie durch die Löslichkeit und durch Verseifungsversuche feststellen. Eine heiß bereitete weingeistige Lösung gibt nach mehrstündiger Abkühlung auf $15^{\circ}C$ beim Filtrieren eine fast farblose Flüssigkeit, welche durch Wasser nur schwach opalisierend getrübt werden und blaues Lackmuspapier nicht oder nur sehr schwach röten darf. Diese Probe hält nur ganz reines Bienenwachs.

Das Arzneibuch läßt das spez. Gewicht, sowie die Säure- und Esterzahl des gelben Waxes feststellen.

Säurezahl 18,7 bis 24,3. Esterzahl 72,9 bis 76,7. Das Verhältnis von Säurezahl zu Esterzahl muß 1:3,6 bis 3,8 sein.

Zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes mischt man 2 Teile Weingeist mit 7 Teilen Wasser, läßt die Flüssigkeit so lange stehen, bis alle Luftbläschen daraus verschwunden sind, und bringt Kügelchen von gelbem Wachs hinein. Die Kügelchen müssen in der Flüssigkeit schweben oder zum Schweben gelangen, wenn durch Zusatz von Wasser das spezifische Gewicht der Flüssigkeit auf 0,960 bis 0,970 gebracht wird. Die Wachskügelchen werden so hergestellt, daß man das gelbe Wachs bei möglichst niedriger Temperatur schmilzt und in ein bis zum Rande mit auf ca. 50° erwärmtem Spiritus gefülltes Reagenzglas gleiten läßt. Bevor die so erhaltenen, allseitig abgerundeten Körper zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes benutzt werden, müssen sie 24 Stunden lang an der Luft gelegen haben.

Werden 5 g gelbes Wachs in einem Kölbchen mit 85 g Weingeist und 15 g Wasser übergossen, und wird das Gemisch, nachdem das Gewicht des Kölbchens mit Inhalt festgestellt ist, 5 Minuten lang auf dem Wasserbad im Sieden erhalten, die Mischung darauf durch Einstellen in kaltes Wasser auf Zimmertemperatur abgekühlt und der verdampfte Weingeist durch Zusatz eines Gemisches von 85 Teilen Weingeist und 15 Teilen Wasser ersetzt, so dürfen 50 ccm des mit Hilfe eines trockenen Filters erhaltenen Filtrats nach Zusatz von 1 ccm Phenolphthaleinlösung bis zur bleibenden Rötung höchstens 2,3 ccm Zehntel-Normal-KOH verbrauchen (Stearinsäure, Harze).

Zur Bestimmung der Säurezahl werden 3 g gelbes Wachs mit 50 ccm Weingeist in einem mit Rückflußkühler versehenen Kölbchen auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt und nach Zusatz von 1 ccm Phenolphthaleinlösung siedend heiß mit weingeistiger Halb-Normal-KOH bis zur Rötung versetzt, wozu nicht weniger als 2 ccm und nicht mehr als 2,6 ccm verbraucht werden dürfen.

Zur Bestimmung der Esterzahl fügt man der Mischung weitere 20 ccm weingeistige Halb-Normal-KOH hinzu, erhitzt die Mischung 1 Stunde lang auf dem Wasserbad und titiert siedend heiß mit Halb-Normal-HCl bis zur Entfärbung, wozu nicht weniger als 11,8 ccm und nicht mehr als 12,2 ccm verbraucht werden dürfen.

Aus den vorstehenden Zahlen berechnen sich die folgenden Werte:

a) Säurezahl: 2 ccm Halb-Normal-KOH enthalten $\frac{56,11 \cdot 2}{2 \cdot 1000} = 0,05611$ g KOH; 2,6 ccm Halb-Normal-KOH enthalten $\frac{56,11 \cdot 2,6}{2 \cdot 1000} = 0,072943$ g KOH. Diese Mengen sind erforderlich, um die in 3 g gelbem Wachs enthaltene freie Säure zu binden. Die ermittelten Säurezahlen sind demnach $\frac{56,11}{3} = 18,7$ bez. $\frac{72,943}{3} = 24,3$.

b) Esterzahl: 20—12,2 = 7,8 ccm Halb-Normal-KOH enthalten $\frac{56,11 \cdot 7,8}{2 \cdot 1000} = 0,218829$ g KOH; 20—11,8 = 8,2 ccm Halb-Normal-KOH enthalten $\frac{56,11 \cdot 8,2}{2 \cdot 1000} = 0,230051$ g KOH. Diese Mengen sind erforderlich, um die in 3 g gelbem Wachs in Esterform enthaltene Säuremenge zu binden. Die ermittelten Esterzahlen sind demnach $\frac{218,829}{3} = 72,9$ bez. $\frac{230,051}{3} = 76,7$.

Fälschungsmittel beeinflussen die Konstanten des Waxes wie folgt:

1. Paraffin (Ceresin) erhöht das spezifische Gewicht und drückt die Säure-, Ester- und Verseifungszahl herab.
2. Stearinsäure erhöht das spezifische Gewicht, ebenso die Säure- und Verseifungszahl.
3. Carnaubawachs drückt die Säurezahl herab, wodurch sich eine ganz abnorme Verhältniszahl ergibt.

Weißes Wachs, Cera alba.

Spez. Gew. 0,968 bis 0,973. Schmelzp. 64° bis 65°. Säurezahl 18,7 bis 22,4. Esterzahl 74,8 bis 76,7. Das Verhältnis von Säurezahl zu Esterzahl muß 1 : 3,6 bis 3,8 sein.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichts, der Säure- und Esterzahl und die übrigen Prüfungen werden in entsprechender Weise wie bei Cera flava ausgeführt.

Bienenwachs findet eine Verwendung zur Herstellung von Wachskerzen, Wachsstöcken, von Wachspapier, sowie zur Bereitung vieler Salben und Pflaster.

Da in der Neuzeit in die Bienenstöcke aus Ceresin hergestellte Kunstwablen eingesetzt werden, auf welchen die Bienen dann weiter bauen können, so gelangen vielfach Wachssorten in den Verkehr, die ceresinhaltig sind, ohne daß ihnen in betrügerischer Absicht Ceresin zugesetzt ist. Den Einfluß eines Ceresinzusatzes auf das spezifische Gewicht des Bienenwachses zeigt folgende von E. Dieterich ausgearbeitete Tabelle:

Gelbes Wachs Spez. Gew. 0,963	Gelbes Ceresin Spez. Gew. 0,922.	Spez. Gew. der Mischung	Weißes Wachs Spez. Gew. 0,973	Weißes Ceresin Spez. Gew. 0,913	Spez. Gew. der Mischung
Teile	Teile		Teile	Teile	
80	20	0,9575	80	20	0,962
60	40	0,950	60	40	0,951
40	60	0,937	40	60	0,938
20	80	0,931	20	80	0,932

Walrat.

Der Walrat, Cetaceum, Spermaceti, ist der gereinigte, feste Anteil des Inhalts besonderer Höhlen im Körper der Pottwale, besonders des *Physeter macrocephalus*. Der Hauptbestandteil des Walrats ist das Cetin oder Palmitinsäure-Cetylester, $C_{15}H_{31}CO \cdot OC_{16}H_{33}$, neben welchem noch Ester der Laurin-, Myristin- und Stearinsäure mit hochmolekularen Alkoholen vorkommen.

Walrat bildet eine großblättrige, glänzende, leicht zerreibliche Kristallmasse vom spez. Gew. 0,940 bis 0,945, welche zwischen 45° und 54° zu einer farblosen, klaren Flüssigkeit schmilzt.

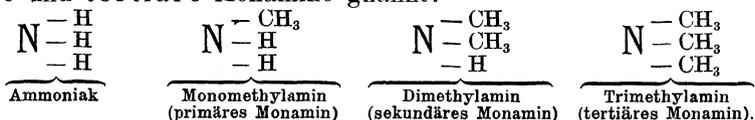
Walrat findet Verwendung zur Herstellung des Cold-Creams (Unguentum leniens).

IX. Amine oder Alkylamine.

Die Amine oder Ammoniakbasen sind basische Verbindungen, die sich von Ammoniak ableiten lassen, indem ein oder mehrere Wasserstoffatome desselben durch Alkoholreste (Alkyle) ersetzt sind. Leiten sich diese Verbindungen von einer Molekel Ammoniak ab, so nennt man sie Monamine, während den Diaminen zwei Molekeln Ammoniak zugrunde liegen.

a) Alkylmonamine.

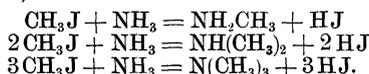
Die Monamine werden, je nachdem ein, zwei oder drei Wasserstoffatome des Ammoniaks ersetzt sind, primäre, sekundäre und tertiäre Monamine genannt:



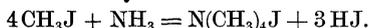
Die sekundären Monamine, welche durch den zweiwertigen Rest = NH gekennzeichnet sind, heißen auch Iminbasen, während die tertiären Monamine Nitrilbasen genannt werden.

Die Amine besitzen basische Eigenschaften und liefern, wie Ammoniak, durch Anlagerung von Säuren Salze, z. B. $N(CH_3)_2 \cdot HCl$ (chlorwasserstoffsäures Monomethylamin).

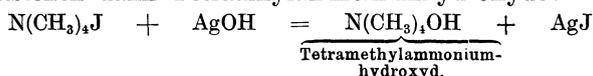
Zur Darstellung der Amine erhitzt man Alkyljodide (oder Bromide oder Chloride) mit alkoholischem Ammoniak in geschlossenen Gefäßen auf 100°. Hierbei werden dann meist Gemische der halogenwasserstoffsäuren primären, sekundären und tertiären Monamine gebildet:



Als letztes Produkt der Einwirkung von Ammoniak auf Alkyljodid entsteht Tetraalkylammoniumjodid:

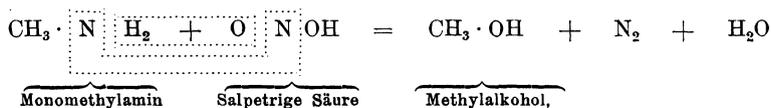


Die Mono-, Di- und Trialkylammoniumjodide werden durch Kali- oder Natronlauge zersetzt, indem neben Kalium- oder Natriumjodid die freien Mono-, Di- oder Trialkylamine entstehen. Auf die Tetraalkylammoniumjodide sind wässrige Kali- oder Natronlauge ohne Einwirkung, wohl aber werden die Tetraalkylammoniumjodide durch alkoholische Kalilauge oder durch feuchtes Silberoxyd zersetzt, und es entstehen dann Tetraalkylammoniumhydroxyde:

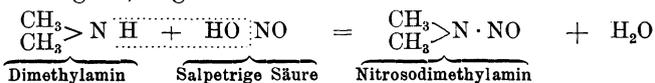


Es liegen hier quartäre Alkylammoniumbasen vor, welche aufzufassen sind als Ammoniumhydroxyd, dessen vier mit Stickstoff verbundene Wasserstoffatome durch Alkyle ersetzt sind.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf primäre Basen erfolgt eine Spaltung in Stickstoff, Wasser und einen einwertigen Alkohol:



Die sekundären Basen liefern unter gleichen Bedingungen Nitrosoverbindungen, sog. Nitrosamine:



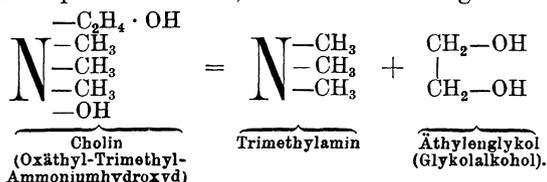
Tertiäre Amine werden durch salpetrige Säure nicht verändert.

Die primären Monamine bilden beim Erwärmen mit Chloroform und alkoholischer Kalilauge Isonitrile (s. dort).

Methylamin, NH_2CH_3 , ist in *Mercurialis perennis* und *annua*, sowie im Holzdestillat aufgefunden; auch ist es bei der Zersetzung verschiedener Alkaloide, wie Coffein, Morphin, beobachtet worden. Es ist ein ammoniakähnlich riechendes Gas.

Dimethylamin, $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$, entsteht durch Zersetzung des Nitrosodimethylanilins durch Kalilauge. Es bildet ein in Wasser leicht lösliches Gas.

Trimethylamin, $\text{N}(\text{CH}_3)_3$, kommt in der Heringslake und in der Melasseschlempe vor. Es bildet sich auch durch Zersetzung des Cholins, einer quartären Base, durch Einwirkung von Alkali:



Cholin entsteht aus im Tier- und Pflanzenreich (Gehirn, in den Nerven, im Eigelb, in vielen Pflanzenteilen) weit verbreiteten wachsähnlichen Substanzen, den Lecithinen, die beim Kochen mit Säuren oder Barytwasser in Cholin, Glycerinphosphorsäure, Stearinsäure, Palmitinsäure und Ölsäure zerfallen.

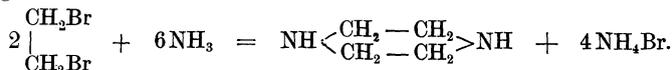
Lecithine werden meist aus dem Eigelb durch Extraktion mit Aceton oder anderen Lösungsmitteln gewonnen und kommen unter verschiedenen Namen (Lecithol, Lecithin, Biocitin, Neocithin, Letalbin, Lecin u. a.), vielfach mit anderen Stoffen versetzt, in den Handel. Diese Präparate werden bei Anämie, Nervenleiden, herabgesetzter Ernährung als Kräftigungsmittel u. s. w. benutzt.

b) Alkylendiamine.

Die Diamine leiten sich von zwei Molekeln Ammoniak ab, in welchen Wasserstoffatome durch Alkoholreste ersetzt sind. Die einfachste Form ist das Äthylendiamin der Formel $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2\text{NH}_2 \end{array}$, welches neben anderen Stoffen bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Äthylenbromid gebildet wird. Aus einer Lösung von 10 Teilen Silberphosphat und 10 Teilen Äthylendiamin in 100 Teilen Wasser besteht das bei Gonorrhöe benutzte Argentamin.

Von den Homologen des Äthylendiamins sind das Tetramethylendiamin, $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$, und das Pentamethylendiamin, $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$, unter den Fäulnisprodukten aufgefunden worden. Ersteres wurde mit dem Namen Putrescin belegt, das Pentamethylendiamin Cadaverin genannt.

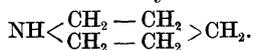
Unter den Einwirkungsprodukten von Ammoniak auf Äthylenbromid findet sich auch ein cyclisches Diamin, dessen Bildung sich auf folgende Weise vollzieht:



Dieses Diamin heißt Diäthylendiamin oder Piperazin. Der Name Piperazin deutet auf die Beziehungen dieses Stoffes zu dem basischen Spaltungsprodukt hin, das aus dem im Pfeffer vor-

kommenden Alkaloid Piperin erhalten wird und den Namen Piperidin führt.

Piperidin ist Cyclo-Pentamethylenamin von der Formel



X. Cyanwasserstoff, Cyanide und Cyanate.

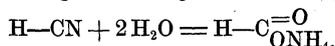
Der Name Cyan leitet sich ab von dem griechischen *κυανός*, blau, weil die Cyangruppe $-\text{C}\equiv\text{N}(-\text{Cy})$ mit den Oxyden des Eisens blaugefärbte Verbindungen (Berlinerblau) bildet. Die Verbindung des Cyans mit Wasserstoff heißt Blausäure.

Cyanwasserstoff, Cyanwasserstoffsäure, Blausäure, *Acidum hydrocyanicum*, $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$. Cyanwasserstoff findet sich in kleiner Menge im Tabakrauch und entsteht durch Zersetzung verschiedener Glukoside bei Gegenwart von Feuchtigkeit durch Fermente, so aus dem in den bitteren Mandeln enthaltenen Glukosid Amygdalin durch die Einwirkung des gleichfalls darin vorkommenden Fermentes Emulsin bei Gegenwart von Wasser.

Man benutzt zur Darstellung des Cyanwasserstoffs das gelbe Blutlaugensalz (Kaliumferrocyanid), welches mit verdünnter Schwefelsäure destilliert wird.

Hierbei ist höchste Vorsicht geboten, da Cyanwasserstoff eine der giftigsten Verbindungen ist; schon ein Atemzug des reinen Gases kann den Tod eines Menschen herbeiführen.

Reiner Cyanwasserstoff ist eine farblose, bei $26,5^{\circ}$ siedende, stark bittermandelartig riechende Flüssigkeit. Bei längerer Aufbewahrung in wässriger Lösung scheidet er braune Flocken (Paracyan) ab, während sich gleichzeitig ameisensaures Ammonium bildet:



Die Gegenwart einer kleinen Menge Schwefelsäure erhöht die Haltbarkeit wässriger Blausäure. Cyanwasserstoff ist ein Blutgift; er bildet aus dem Hämoglobin Cyanmethämoglobin. Solches Blut zeichnet sich durch eine hellrote Farbe und durch eine größere Haltbarkeit aus als gewöhnliches Blut.

Zum Nachweis von Blausäure destilliert man das schwach angesäuerte Untersuchungsmaterial, fügt zu dem Destillat eine sehr verdünnte Lösung von Eisenvitriol, Ferrichlorid und Natronlauge hinzu, erwärmt auf ca. 50° und übersäuert mit Salzsäure. Im Falle Blausäure im Destillat vorhanden war, scheidet sich Berlinerblau als blau gefärbter Niederschlag ab.

Cyanwasserstoff findet in Form des Bittermandelwassers (s. Benzaldehyd), worin er zu 1 p. M. enthalten ist, arzneiliche Verwendung.

Cyanwasserstoff ist zwar nur eine schwache Säure, wirkt aber doch — ähnlich den Halogenwasserstoffen — auf Metalloxyde (z. B. Quecksilberoxyd) lösend ein unter Bildung von Cyaniden.

Hydrargyricyanid, *Hydrargyrum cyanatum*, $\text{Hg}(\text{CN})_2$, bildet farblose, durchscheinende, säulenförmige Kristalle, welche sich in 12,8 T. Wasser von 15° , 3 T. siedendem Wasser und 12 T. Weingeist von 90% lösen. Sie sind sehr giftig. Erhitzt man Hydrargyricyanid, so zerfällt es in Quecksilber und ein farbloses Gas, das Dicyan, $(\text{CN})_2$. Als lockerer, braunschwarzer Stoff bleibt hierbei ein polymeres Cyan $(\text{C}_2\text{N}_2)_n$, das *Paracyan*, zurück.

Ähnlich den Halogenwasserstoffen gibt der Cyanwasserstoff auf Zusatz von Silbernitratlösung einen weißen Niederschlag von Silbercyanid, AgCN , welches in Kaliumcyanid und in Kalilauge löslich ist.

Von seinen Salzen, welche die Namen Cyanide führen, ist das Kaliumcyanid, KCN , das wichtigste. Man gewinnt es aus dem Kaliumferrocyanid.

Die den Halogeneisenverbindungen entsprechenden Stoffe

Ferrocyan, $\text{Fe}(\text{CN})_2$, und

Ferricyan, $\text{Fe}(\text{CN})_3$,

sind in reinem Zustande bisher nicht erhalten worden. Durch Fällung einer Ferro- bzw. Ferrisalzlösung mit Kaliumcyanid werden Niederschläge erhalten, die im Überschuß des Fällungsmittels löslich sind. Aus diesen Lösungen kristallisieren Verbindungen von der Zusammensetzung:

$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, Kaliumferrocyanid oder gelbes Blutlaugensalz und

$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, Kaliumferricyanid oder rotes Blutlaugensalz.

Diese Verbindungen sind als komplexe Salze aufzufassen, sie sind ionisiert in das Anion $\text{Fe}(\text{CN})_6'''$, bzw. $\text{Fe}(\text{CN})_6''''$ und der Kation K_4'''' bzw. K_3'''' .

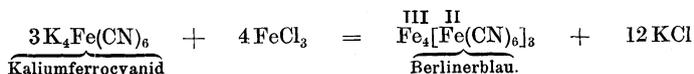
In den Ferro- und Ferricyanidverbindungen des Kaliums ist also das Eisen nicht als Ion vorhanden und deshalb auch nicht durch die üblichen Fällungsmittel für Eisen (Ammoniak, Schwefelammon) abscheidbar.

Kaliumferrocyanid, Ferrocyanokalium, gelbes Blutlaugensalz, Kalium ferrocyanatum, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Zu seiner Darstellung werden stickstoffhaltige organische Stoffe (Blut, Horn, Lederabfälle, Gasreinigungsmassen u. s. w.) oder daraus bereitete Kohle mit Kaliumkarbonat unter Zusatz von Eisen erhitzt. Durch Einwirkung der stickstoffhaltigen Kohle auf Kaliumkarbonat entsteht Kaliumcyanid, welches beim Auslaugen durch Wasser mit Schwefeleisen, durch Einwirkung der schwefelhaltigen organischen Stoffe auf Eisen gebildet, sich umsetzt zu Kaliumferrocyanid und Kaliumsulfid.

Kaliumferrocyanid kristallisiert in Form großer, gelber, luftbeständiger Oktaëder. Die Kristalle sind sehr weich; bei 100° verlieren sie das ganze Wasser und zerfallen zu einem weißen Pulver. Sie lösen sich in 4 T. Wasser von 15° und in 2 T. siedendem Wasser. Die Lösung ist nicht giftig. Mit mäßig verdünnter Schwefelsäure wird beim Erhitzen Cyanwasserstoff entwickelt (s. oben). Das Kalium läßt sich durch andere Metalle ersetzen, z. B. durch Silber,

Kupfer, Zink, auch durch Eisen. Kaliumferrocyanid bildet mit Eisen, das sich in der Oxydform befindet, einen blau gefärbten Niederschlag, Berlinerblau:

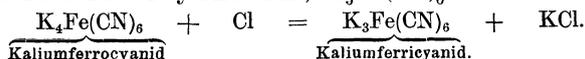


Kaliumferrocyanid dient daher als Reagens auf Eisenoxysalze, mit welchen es eine Blaufärbung, bzw. blauen Niederschlag hervorruft.

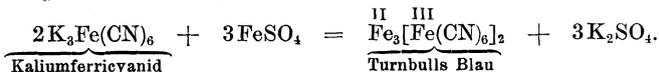
In reinem Wasser ist Berlinerblau löslich, nicht aber in Salzlösungen.

Durch Einwirkung oxydierender Mittel auf Kaliumferrocyanid, z. B. durch Einleiten von Chlor in eine wässrige Lösung desselben, bis diese mit Ferrisalz keine Blaufärbung mehr gibt, entsteht

Kaliumferricyanid, Ferricyankalium, rotes Blutlaugensalz, Kalium ferricyanatum, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$:



Kaliumferricyanid bildet dunkelrubinrote, rhombische Prismen, welche sich in $2\frac{1}{2}$ T. Wasser von 15° und $1\frac{1}{2}$ T. siedendem Wasser lösen. Läßt man Kaliumferricyanid auf Ferrosalze einwirken, so wird ein blau gefärbter Stoff, Turnbulls Blau, gefällt:



Läßt man auf Kaliumferrocyanid Salpetersäure einwirken und neutralisiert die vom auskristallisierten Salpeter abfiltrierte Lösung mit Natriumkarbonat, so erhält man nach der Konzentration rote Prismen von der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, das Nitroprussidnatrium. Es ist ein empfindliches Reagens auf Schwefelalkalien und Schwefelwasserstoff, mit welchen eine ammoniakalische Lösung von Nitroprussidnatrium sich violett färbt, sowie auf Aceton (s. dort).

Kaliumcyanid, Cyankalium, Kalium cyanatum, KCN. Zu seiner Darstellung mischt man 8 T. entwässertes Kaliumferrocyanid und 3 T. Kaliumkarbonat und erhitzt bis zum ruhigen Schmelzen. Da hierbei stets auch Kaliumcyanat (CNOK) gebildet wird, so fügt man dem obigen Gemisch vor dem Schmelzen etwas Kohle bei, welche eine Reduktion des Cyanats zu Cyanid veranlaßt.

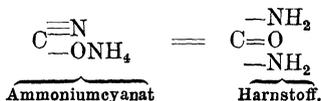
Kaliumcyanid ist sehr giftig. Die wässrige Lösung zersetzt sich beim Aufbewahren, schneller beim Kochen, indem unter Entweichen von Ammoniak Kaliumformiat gebildet wird.

In völlig trockenem Zustande ist Kaliumcyanid geruchlos; es zieht jedoch leicht Feuchtigkeit an und riecht dann infolge der Einwirkung des Kohlendioxyds der Luft nach Blausäure. Wird Kaliumcyanid mit Bleioxyd zusammengeschmolzen, so entzieht es dem letzteren Sauerstoff (auch anderen Metalloxyden gegenüber wirkt es als Reduktionsmittel) und geht in cyansaures Kalium (Kaliumcyanat) über.

Anwendung. Kaliumcyanid wird in der Photographie zum Lösen des Bromsilbers, in der Technik zur Herstellung von Gold- und Silberbädern zwecks galvanischer Vergoldung und Versilberung, sowie endlich zur Extraktion von Gold aus den goldführenden Gesteinen (s. Gold) benutzt.

Kaliumcyanat, cyansaures Kalium, Kalium cyanicum, CNOK, kristallisiert aus Alkohol in Form farbloser Blättchen, die mit Wasser gekocht in Ammonium- und Kaliumkarbonat zerfallen.

Ammoniumcyanat, cyansaures Ammon, CNO(NH₄), welches als lockeres Pulver durch Vereinigung von Cyansäure und Ammoniakdampf erhalten werden kann, hat die bemerkenswerte Eigenschaft, in wässriger Lösung beim Eindampfen eine molekulare Umlagerung zu erleiden und Harnstoff, das Diamid der Kohlensäure, zu bilden:



Isomer der Cyansäure ist die

Knallsäure oder Carbyloxim, C = N · OH, eine der Blausäure ähnlich riechende und, wie diese, stark giftige Verbindung. Von ihren Salzen findet das Quecksilbersalz, das Knallquecksilber, (C = NO)₂Hg · 1/2H₂O als Explosionserreger zur Füllung der Zündhütchen Verwendung. Man gewinnt dieses Salz, indem man Quecksilber in überschüssiger Salpetersäure löst und diese Lösung der Einwirkung von Alkohol aussetzt. Knallquecksilber kristallisiert in weißen, seidenglänzenden Nadeln.

XI. Thiocyanate und Isothiocyanverbindungen.

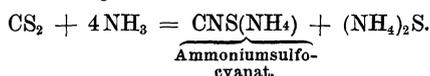
Stoffe, welche an Stelle des Sauerstoffs der Cyansäure oder Isocyanensäure Schwefel enthalten, sind

CNSH (Thiocyansäure) und CSNH (Isothiocyansäure.)

Thiocyansäure oder Rhodanwasserstoff läßt sich durch Destillation seines Kaliumsalzes mit Schwefelsäure erhalten.

Das Kaliumsalz, Kalium rhodanatum, Kalium sulfocyanatum, CNSK, bildet sich beim Zusammenschmelzen von gelbem Blutlaugensalz mit Kaliumkarbonat und Schwefel. Auch entsteht es beim Kochen einer konz. wässrigen Kaliumcyanidlösung mit Schwefel und kristallisiert aus Alkohol in langen, farblosen, an feuchter Luft zerfließlichen Prismen.

Thiocyansaures Ammonium, Ammonium rhodanatum, Ammonium sulfocyanatum, wird durch Eintragen von 25 T. Schwefelkohlenstoff in ein Gemisch aus 100 T. starkem Salmiakgeist und 100 T. Alkohol dargestellt:



Die Salze der Thiocyan säure geben mit organischen Eisenoxydsalzen blutrote Färbungen und werden daher als Reagens auf Eisenoxydsalze benutzt.

Die Isothiocyan säure $C \begin{smallmatrix} =S \\ =NH \end{smallmatrix}$ ist nicht im freien Zustande bekannt. Ihre Ester spielen in der Medizin und Pharmazie eine wichtige Rolle.

Die unter dem Namen **Senföle** bekannte Reihe schwefelhaltiger organischer Verbindungen leitet sich von der Isothiocyan säure ab.

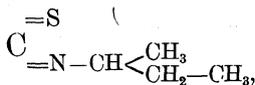
Hier kommen besonders zwei Senföle in Betracht:

das **Allylsenföl** oder Oleum Sinapis des Deutschen Arzneibuches, als

Isothiocyan säure - Allylester, $C \begin{smallmatrix} =S \\ =N \end{smallmatrix} \cdot CH_2-CH=CH_2$,
aufzufassen, und

das **Butylsenföl**, welches sich im ätherischen Öle des Löffelkrautes (*Cochlearia officinalis*) findet und im Spiritus *Cochleariae* enthalten ist. Es wird als

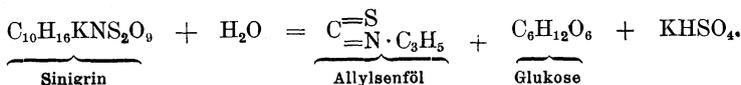
Isothiocyan säureester des sekundären Butylalkohols



aufgefaßt.

Allylsenföl, Senföl, Oleum Sinapis, $C \begin{smallmatrix} =S \\ =N \end{smallmatrix} \cdot C_3H_5$.

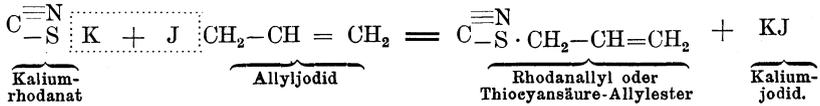
Senföl wird aus dem schwarzen Senfsamen (*Sinapis nigra*) oder Sareptasensamen (*Sinapis juncea*) gewonnen. Es ist darin nicht fertig gebildet. In den Senfsamen findet sich ein myronsaures Kalium (*Sinigrin*) genanntes Glukosid, das durch das in den Senfsamen gleichfalls enthaltene Ferment *Myrosin* bei Gegenwart von Wasser eine Spaltung erfährt:



Darstellung. Man rührt in einer verzinnnten Destillierblase 1 T. gepulverte und durch Pressen vom fetten Öl befreite Senfsamen mit 6 T. kaltem Wasser an, überläßt einige Stunden sich selbst und unterwirft der Destillation. Das Senföl ist in dem wässerigen Destillat enthalten und scheidet sich auf der Oberfläche desselben nach Hinzufügung von Natriumsulfat (wodurch das spez. Gewicht der wässerigen Flüssigkeit erhöht wird) ab; das Öl wird abgehoben, mit geschmolzenem Calciumchlorid entwässert und einer nochmaligen direkten Destillation unterworfen.

Man kann auch auf synthetischem Wege Allylsenföl gewinnen, und zwar aus dem Allyljodid. Zu dem Zwecke erhitzt man am Rückflußkühler ein Gemisch von Kaliumrhodanat und Allyljodid in alkoholischer Lösung so lange, bis die Menge des sich abscheidenden Kaliumjodids sich nicht mehr vermehrt, verdünnt hierauf

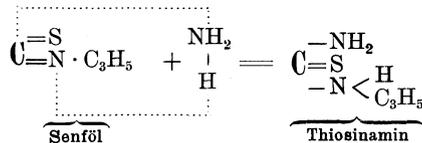
mit Wasser, hebt das Senföl ab, entwässert es und reinigt es durch Destillation:



Der solcherweise anfänglich gebildete Allylester der Thiocyan-säure wird in der Wärme in den der Isothiocyansäure umgelagert:



Nach dem Deutschen Arzneibuch ist dieses synthetische Senföl zu verwenden. Es bildet eine äußerst scharf riechende, farblose oder gelbliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,022 bis 1,025. Der Siedepunkt liegt zwischen 148° bis 150°. In Weingeist ist Senföl in jedem Verhältnis löslich. Beim Erwärmen mit Ammoniak bildet sich Thiosinamin oder Allylschwefel-harnstoff:



Gehaltsbestimmung des Senföls: 5 ccm einer Lösung des Senföls in Weingeist (1 + 49) werden in einem Meßkolben von 100 ccm Inhalt mit 10 ccm Ammoniakflüssigkeit und 50 ccm Zehntel-Normal-Silbernitratlösung gemischt. Dem Kolben wird ein kleiner Trichter aufgesetzt und die Mischung 1 Stunde lang im Wasserbade erhitzt. Nach dem Abkühlen und Auffüllen mit Wasser auf 100 ccm dürfen für 50 ccm des klaren Filtrats nach Zusatz von 6 ccm Salpetersäure und 1 ccm Ferri-Ammoniumsulfatlösung höchstens 16,8 ccm Zehntel-Normal-Ammoniumrhodanidlösung bis zum Eintritt der Rotfärbung erforderlich sein, was einem Mindestgehalte von 97% Allylsenföl entspricht (1 ccm Zehntel-Normal-Silbernitratlösung = 0,004 956 g Allylsenföl, Ferri-Ammoniumsulfat als Indikator).

Ammoniak bildet mit dem Allylsenföl Allylthioharnstoff (s. oben) und durch die Einwirkung von Silbernitrat auf letzteren findet Zersetzung unter Bildung von sich abscheidendem schwarzen Silbersulfid statt. Zur Zersetzung von 1 Mol. Allylthioharnstoff sind 2 Mol. Silbernitrat erforderlich.

1 ccm Zehntel-Normal-Silbernitratlösung zersetzt daher, da das Molekulargewicht des Senföles 99,12 ist, $\frac{99,12}{2 \cdot 10000} = 0,004956$ g Senföl. Den nicht in Reaktion getretenen Überschuß an Silbernitrat titriert man mit Zehntel-Normal-Ammoniumrhodanidlösung zurück. Diese wird, sobald sämtliches Silber als Rhodanid gefällt ist, durch die Ferrisalzlösung rot gefärbt; die Ferriammoniumsulfatlösung dient daher als Indikator.

Zur Titration gelangen 5 ccm einer Lösung von 1 + 49, also 0,1 ccm Senföl und von der auf 100 ccm aufgefüllten Lösung schließlich die Hälfte, also $\frac{0,1}{2} = 0,05$ ccm Senföl.

Zur Zurücktitration des nicht gebundenen Silbernitrats müssen 16,8 Zehntel-Normal-Ammoniumrhodanidlösung erforderlich sein, also zur Bindung der in 0,05 ccm Oleum Sinapis enthaltenen Menge an Allylsenföl $25 - 16,8 = 8,2$ ccm. Man ermittelt daher

$$\begin{aligned} 0,004956 \cdot 8,2 &= 0,0406392 \text{ g,} \\ \text{das sind für 100 ccm Oleum Sinapis} \\ 0,05 : 0,0406392 &= 100 : x \\ x &= \frac{0,0406392 \cdot 100}{0,05} = 81,2784\%. \end{aligned}$$

Berücksichtigt man, daß das spezifische Gewicht der weingeistigen Lösung gegen 0,835 beträgt, so erhält man den wahren Prozentgehalt, indem man mit dieser Zahl in den erhaltenen Wert 81,2784 dividiert.

Das Oleum Sinapis soll daher einen Gehalt an Allylsenföl haben von

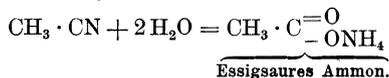
$$\frac{81,2784}{0,835} = \text{rund } 97\%.$$

Anwendung. Äußerlich als Hautreizmittel in weingeistiger Lösung (als Spiritus Sinapis). Vorsichtig aufzubewahren!

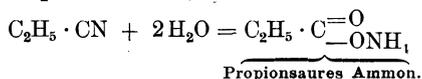
XII. Nitrile und Isonitrile.

Das Wasserstoffatom des Cyanwasserstoffs kann durch Alkoholreste (Alkyle) ersetzt werden.

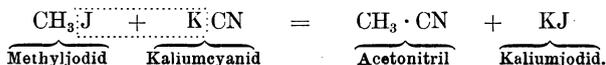
Diese Alkylcyanide, z. B. $\text{CH}_3 \cdot \text{CN}$, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CN}$ u. s. w., werden mit dem Namen Nitrile bezeichnet. Da sie beim Erhitzen mit Wasser leicht in Säuren, bzw. deren Ammoniumsalze übergehen, so nennt man sie auch Säurenitrile, und zwar je nach der entstehenden Säure, z. B. heißt $\text{CH}_3 \cdot \text{CN}$: Acetonitril, denn



$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CN}$ heißt Propionnitril, denn

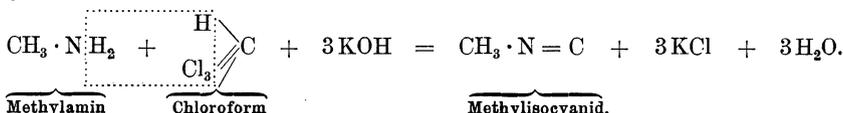


Die Nitrile werden u. a. gebildet durch Erhitzen von Jodalkylen mit Kaliumcyanid:



Die Nitrile sind farblose, ätherartig riechende, flüchtige Flüssigkeiten.

Isonitrile heißen Verbindungen, die sich vom Isocyan — $\text{N} = \text{C}$ ableiten, welches an einen Alkoholrest gekettet ist. Das Radikal ist also an Stickstoff gebunden. Die Isonitrile sind äußerst unangenehm riechende, giftige Flüssigkeiten, die beim Erwärmen von Chloroform und einer primären Aminbase mit alkoholischer Kalilauge gebildet werden:



Auch die der aromatischen Reihe angehörenden Amine geben, mit Chloroform und alkoholischer Kalilauge erhitzt, Isonitrile, deren Entstehen sich durch den widerlichen Geruch kennzeichnet.

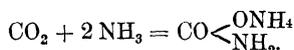
XIII. Amidderivate der Kohlensäure.

Carbaminsäure ist als das Monamid der Kohlensäure,

Harnstoff als das Diamid derselben aufzufassen:

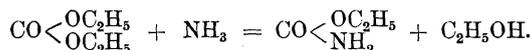


Läßt man trockenes Kohlendioxyd und trockenes Ammoniak zusammentreten, so vereinigen sich beide Stoffe zu carbaminsaurem Ammon:



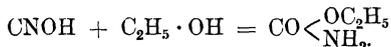
In dem käuflichen Ammoniumcarbonat (Hirschhornsalz), siehe S. 155, ist neben saurem Ammoniumcarbonat carbaminsaures Ammon (Ammoniumcarbamat) enthalten.

Die Ester der Carbaminsäure führen den Namen Urethane. Sie werden gebildet z. B. durch Einwirkung von Ammoniak auf Kohlensäureester oder Chlorkohlensäureester:



Kohlensäureester entstehen bei der Einwirkung von Alkoholen auf Chlorkohlenoxyd.

Die Urethane lassen sich auch erhalten durch Erhitzen von Cyansäure mit Alkoholen:



Das Äthylurethan, oder kurzweg Urethan genannt, findet als Hypnotikum medizinische Anwendung. Es bildet farblose, säulenförmige Kristalle oder Blättchen vom Schmelzpunkt 50^0 — 51^0 . Sie sind leicht löslich in Wasser.

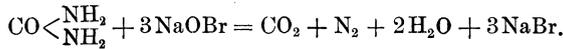
Harnstoff, Carbamid, $\text{CO} < \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{array}$, findet sich im Harn der Säugetiere. Beim Eindampfen des mit Salpetersäure versetzten Harns wird salpetersaurer Harnstoff (1 Mol. Harnstoff + 1 Mol. Salpetersäure) erhalten. Harnstoff entsteht durch Zersetzung von Eiweißstoffen. Ein erwachsener Mensch scheidet täglich gegen 30 g Harnstoff ab.

Künstlich erhält man Harnstoff beim Eindampfen einer Lösung von cyansaurem Ammonium, welches infolge einer intramolekularen Atomverschiebung in Harnstoff übergeht (s. Cyansäure).

Harnstoff schmilzt bei 132 — 133^0 , kristallisiert in langen, rhombischen Prismen oder Nadeln und besitzt einen kühlenden, dem Salpeter ähnlichen Geschmack. Er löst sich in 1 T. kaltem Wasser und in 5 T. Alkohol. Beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt zerfällt er in Ammoniak, Ammelid, Biuret (Allophansäureamid, $\text{CO} < \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{NH} - \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \end{array}$) und Cyanursäure: $\text{C}_3\text{H}_3 \cdot \text{O}_3\text{N}_3$.

Löst man diese Schmelze nach dem Erkalten in Wasser und fügt zu der Lösung etwas Kalilauge und Cuprisulfat, so gibt das Allophansäureamid eine violettrote Färbung. Man nennt diese Reaktion Biuretreaktion. Auch Eiweißstoffe geben eine ähnliche Reaktion bei gleicher Behandlung.

Läßt man auf Harnstoff unterbromigsäures Salz einwirken, so zerfällt er in Kohlendioxyd und Stickstoff:



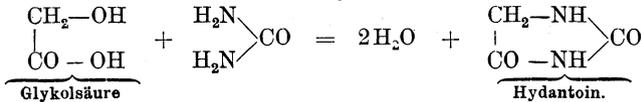
Hierauf gründet sich eine quantitative Harnstoffbestimmung unter Verwendung des Knop-Hüfnerschen Apparates.

Anwendung. Harnstoff wird als harnsäurelösendes Mittel und als Diuretikum medizinisch benutzt.

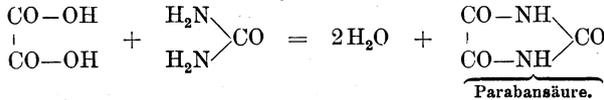
XIV. Cyklische Derivate des Harnstoffs (Ureide).

Als Ureide bezeichnet man die cyklischen amidartigen Derivate des Harnstoffs mit organischen Säuren.

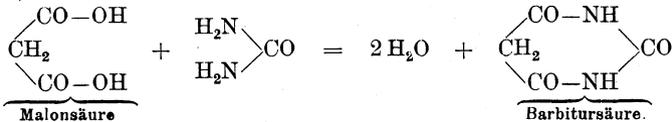
Läßt man auf Harnstoff Glykolsäure einwirken, so entsteht das Ureid der Glykolsäure, welches den Namen Hydantoin führt:



Bei der Kondensation von Harnstoff und Oxalsäure entsteht das Ureid derselben, welches Parabansäure genannt wird:

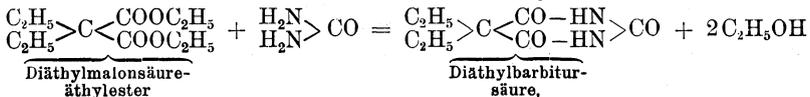


Das nächst höhere Homologe der Oxalsäure, die Malonsäure, liefert ein Ureid, welches Barbitursäure heißt:



Man verwendet zur Kondensation am besten Malonsäureester und einen Zusatz von Natriummethylat.

Kondensiert man Harnstoff mit Diäthylmalonsäureester:



so erhält man Diäthylmalonylharnstoff, welcher unter dem Namen Veronal oder Diäthylbarbitursäure (Acidum diaethylbarbituricum) als Schlafmittel arzneiliche Verwendung findet. Veronal bildet ein weißes, schwach bitter schmeckendes Kristallpulver. Es schmilzt bei 190⁰—191⁰ und ist ohne Rückstand sublimierbar. Veronal löst sich in 170 T. Wasser von 15⁰ und in 17 T. siedendem Wasser; leicht löslich ist es in Äther, Aceton, Essigäther,

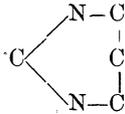
warmem Alkohol, schwerer löslich in Chloroform und Eisessig. Die wässrige Lösung rötet Lackmuspapier.

Medizinale Anwendung. Bei Erwachsenen rufen 0,5 g Veronal mehrstündigen Schlaf hervor. Für Frauen genügen oft 0,3 g. Man nimmt es in heißem Tee oder Milch. Vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzelgabe 0,75 g, größte Tagesgabe 1,5 g.

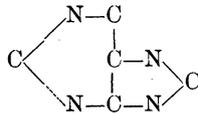
Als Medinal kommt das Mononatriumsalz der Diäthylbarbitursäure in den Handel und wird zu gleichem Zweck und in gleicher Dosis wie das Veronal verwendet.

XV. Die Puringruppe.

Bei der Kondensation der Malonsäure mit Harnstoff (s. vorstehend) entsteht Barbitursäure; ein Sechsring, in welchem die Kohlenstoff- und Stickstoffatome sich wie folgt ordnen:

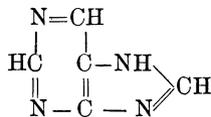


Nimmt man an, daß sich an dieses Gebilde noch ein Molekül Harnstoff anordnet, so entsteht eine bicyclische Verbindung, ein Diureid:

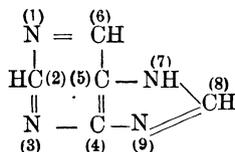


Derivate eines solchen Diureids sind im Tier- und Pflanzenreich sehr verbreitet. Es gehören dazu die in tierischen Sekreten vorkommenden Stoffe: Harnsäure, Xanthin, Hypoxanthin, Adenin, Guanin. Pflanzliche Diureide sind die Alkaloide Theobromin, Theophyllin (Theocin) und Coffein.

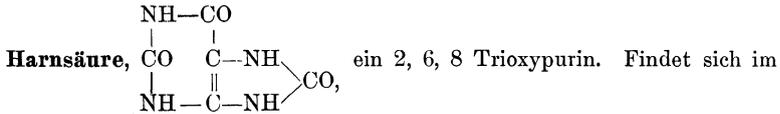
Diese Ureide lassen sich von einer Stammsubstanz ableiten, der die Formel



zukommt, und welcher E. Fischer den Namen Purin gegeben hat. Um die Stellen im „Purinkern“, an welchen die Atome oder Atomgruppen sich befinden, bezeichnen zu können, sind die das Ringsystem als Glieder bildenden Elemente mit Ziffern versehen worden.



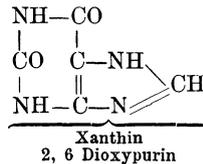
Von Purinderivaten sollen die folgenden erläutert werden:



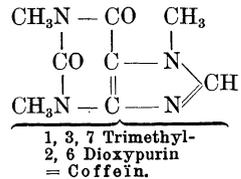
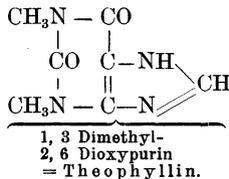
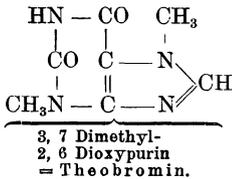
Harn der Wirbeltiere, im menschlichen und Säugetier-Harn nur in geringer Menge in Form von Salzen, in reichlicher Menge ist sie vorhanden in dem Harn der Vögel. Dunstet man diesen ein, so besteht die Hauptmasse des Rückstandes aus dem Ammoniumsalz der Harnsäure. So erklärt sich das reichliche Harnsäurevorkommen im Guano. Auch die Verdauungsprodukte der Schlangen, Eidechsen, Insekten sind reich an Harnsäure. Sie bildet oft den wesentlichen Bestandteil der Blasensteine, Harnsteine, der Nierensteine und der Harnsedimente. Eine durch Anhäufung von Harnsäure bzw. Uraten (harnsauren Salzen) im Blute hervorgerufene Krankheit ist die Gicht (Arthritis).

Harnsäure bildet in reinem Zustande kleine farblose Kristalle, die sehr schwer in Wasser löslich sind.

Xanthin und **Hypoxanthin** findet sich im normalen Harn; es läßt sich durch die folgende Formel charakterisieren:



Methylxanthine sind in verschiedenen Pflanzen vorkommende, wichtige, zur Gruppe der Alkaloide gehörende Stoffe; Dimethylxanthine sind das Theobromin und Theophyllin, Trimethylxanthin das Coffein. Ihre Formeln veranschaulichen die folgenden Bilder:



Coffein, Kaffein, Thein, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, findet sich in den Kaffeebohnen (*Coffea arabica*) bis zu 2%, im Tee (*Thea chinensis* und *Thea Bohea*) bis zu 1,8%, im Paraguaytee oder Maté (*Ilex paraguayensis*) bis zu 1%, in den Samen der *Paulinia sorbilis* (zerquetscht und zu Broten geformt unter dem Namen Guarana bekannt) bis zu 2,85%, in den Kolanüssen bis zu 2,1% u. s. w.

Theobromin kommt in den Kakaobohnen (*Theobroma cacao*) vor.

Zur Gewinnung des Coffeins wird der sog. Teestaub, der auf den Teelagern abfallende Kehrlicht, benutzt. Man kocht den Teestaub unter Beigabe von gelöschtem Kalk mit Wasser aus, dampft die Auszüge unter Zusatz von Bleiessig ein, zieht den Rückstand mit heißem Alkohol oder Benzol oder Chloroform aus, verdampft das Lösungsmittel und kristallisiert das Coffein aus Wasser um.

Das Coffein kristallisiert in langen, weißen, seidenglänzenden, biegsamen Nadeln mit 1 Mol. Kristallwasser, die sich in 80 T. Wasser von 15° zu einer farblosen, neutralen, schwach bitter schmeckenden Flüssigkeit lösen. Von siedendem Wasser sind 2 T. zur Lösung erforderlich. Es löst sich in nahezu 50 T. Weingeist und in 9 T. Chloroform; von Äther wird es wenig aufgenommen. An der Luft verliert es einen Teil seines Kristallwassers; bei 100° wird es wasserfrei. Es schmilzt bei 234—235°, beginnt jedoch schon bei wenig über 100° sich in geringer Menge zu verflüchtigen und bei 180° ohne Rückstand zu sublimieren.

Wird eine Lösung von 1 T. Coffein in 10 T. frischem Chlorwasser auf dem Wasserbade eingedampft, so verbleibt ein gelbroter Rückstand, der bei sofortiger Einwirkung von ^{ist}Ammoniak schön purpurrot gefärbt wird. (Murexidreaktion.)

Von den Salzen des Coffeins lassen sich das chlor- und bromwasserstoffsäure, sowie das schwefelsäure in farblosen Kristallen erhalten. Das unter dem Namen Coffeinum citricum in den Handel gelangende Präparat ist ein Gemenge von Coffein und Zitronensäure. Coffeinum-Natrium salicylicum ist ein Gemisch aus 50 T. Coffein und 60 T. Natriumsalicylat. Theobromino-natrium salicylicum ist ein Theobrominnatriumsalicylat, welches unter dem Namen Diuretin dem Arzneischatz übergeben wurde und als Diuretikum benutzt wird. Über seine Gehaltsbestimmung enthält das Arzneibuch genaue Angaben, ebenso über die Prüfung des Theophyllin.

Anwendung. Coffein und seine Präparate werden als Analeptikum, Diuretikum, in manchen Fällen von idiopathischer und hysterischer Hemikranie benutzt; Dosis 0,05 g bis 0,5 g mehrmals täglich, bei Collaps als Erregungsmittel, als Antidot bei Morphinvergiftung. Ihrem Gehalte an Coffein bzw. Theobromin verdanken auch Kaffee, Tee, Kakao, Kola die hohe Bedeutung als anregende Genußmittel. Coffein ist vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzeldosis 0,5 g; größte Tagesgabe 1,5 g.

XVI. Kohlenhydrate.

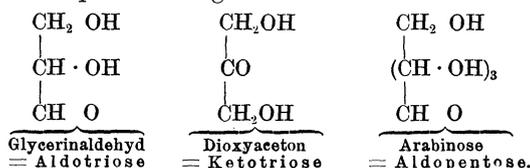
Zu den Kohlenhydraten rechnet man die aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden Verbindungen, in welchen die Elemente Wasserstoff und Sauerstoff sich in dem Verhältnis der Zusammensetzung des Wassers, also wie 2:1 befinden. Die natürlich vorkommenden Zuckerarten, Stärkemehl, Dextrin, Cellulose, Gummi werden unter dem Begriff „Kohlenhydrate“ zusammengefaßt. Den Arbeiten Emil Fischers verdanken wir eine besonders gute Kenntnis der Zuckerarten.

Hiernach sind die Zuckerarten die ersten Oxydationsprodukte mehrwertiger Alkohole von Aldehyd- oder Ketoncharakter.

Es gehören nach dieser Auffassung also auch der Glykolaldehyd, CH_2OH
 $\begin{array}{c} | \\ \text{CHO} \end{array}$, ferner der Glycerinaldehyd, $\text{CH}_2 \cdot \text{OH} - \text{CH} \cdot \text{OH} - \text{CHO}$,
 und das aus dem Glycerin durch Oxydation entstehende Dioxy-
 acetone, $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CO} - \text{CH}_2\text{OH}$, zu den Zuckerarten.

Die Aldehydalkohole (Aldehydzucker) werden Aldosen, die
 Ketonalkohole (Ketonzucker) Ketosen genannt.

Um die in einer Zuckerart enthaltene Anzahl Kohlenstoffatome
 zu kennzeichnen, schiebt man zwischen die Silben Aldo—sen bzw.
 Keto—sen das entsprechende griechische Zahlwort:



Die Glukose oder der Traubenzucker ist eine Aldo-
 hexose, die Fruktose oder der Fruchtzucker eine Keto-
 hexose, weil die Molekel dieser Zuckerarten je 6 Kohlenstoffatome
 enthält, ersterer Zucker aber ein Aldehyd- und letzterer ein Keton-
 zucker ist.

Die Molekeln eines einfachen Zuckers (z. B. der Glukose und
 Fruktose) können sich unter Austritt von Wasser zu einer größeren
 Molekel vereinigen, und diese kann auf einfache Weise (z. B. durch
 Erwärmen mit verdünnten Säuren) wieder in die einfachen Zucker-
 arten zerlegt werden.

Die einfachen Zucker, welche sich nicht spalten lassen, ohne
 daß der Charakter der Spaltprodukte als Zuckerart aufgehoben wird,
 nennt man Monosaccharide oder Monosen. Es gehören hierzu
 der Glycerinaldehyd, die Arabinosen und Xylosen, Trauben-
 und Fruchtzucker.

Wenn zwei Molekeln einfacher Zuckerarten zu einer größeren
 Molekel, einem ätherartigen Anhydrid, zusammentreten, so entsteht
 ein Disaccharid (Rohr-, Milchzucker, Maltose), aus drei
 Molekeln einfacher Zuckerarten ein Trisaccharid (Raffinose).
 Stärkemehl, Dextrin, Cellulose, deren Molekulargröße noch
 nicht bekannt ist, werden als Polysaccharide bezeichnet.

Die Kohlenhydrate finden sich vorzugsweise im Pflanzenreich
 und gehören zu den physiologisch wichtigsten Stoffen; sie werden
 vielfach als „Reservestoffe“ in den Pflanzen aufgespeichert und später
 assimiliert. Eine außerordentlich große Bedeutung besitzen die
 Kohlenhydrate, besonders Rohrucker, Milchzucker, Stärkemehl, für
 die Ernährung von Menschen und Tieren.

a) Monosaccharide.

Die Monosaccharide sind in der Natur weit verbreitet. Sie
 können auch durch hydrolytische Spaltung aus Di- und Trisaccha-
 riden, sowie bei der Spaltung von Glukosiden mittelst Säuren oder

Fermenten gewonnen werden. Die Monosaccharide sind optisch aktiv, da sie „asymmetrische“ Kohlenstoffatome besitzen. Vielfach zeigen sie die Erscheinung der Mutarotation (s. später). Sie schmecken süß, haben neutrale Reaktion, sind in Wasser leicht löslich und kristallisieren in reinem Zustande meist gut. Unter der Einwirkung des Hefepilzes unterliegen mehrere Monosaccharide der alkoholischen Gärung, wobei Kohlensäure und Alkohol entstehen. Einige Zuckerarten, wie die natürliche d-Glukose (rechts drehende Glukose) und die d-Fruktose, vergären leicht, ihre synthetisch dargestellten optischen Antipoden, die l-Glukose (links drehende Glukose) und die l-Fruktose aber nicht.

Für die Monosaccharide sind die folgenden Reaktionen charakteristisch:

1. Die Monosaccharide reduzieren beim Erwärmen mit ammoniakalischer Silberlösung diese unter Abscheidung von metallischem Silber.

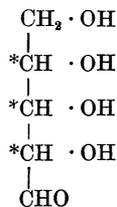
2. Beim Erwärmen mit Fehlingscher Lösung (alkalischer Kupfertartratlösung) scheidet sich rotes Kupferoxydul ab.

3. Beim Erwärmen mit Kali- oder Natronlauge färben sich die Monosaccharide gelb, dann braun und verharzen.

4. Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin, $C_6H_5NH-NH_2$, in essigsaurer Lösung entsteht ein gelber, kristallinischer, in Wasser schwer löslicher Niederschlag, ein Osazon.

Pentosen. $C_5H_{10}O_5$.

Eine Aldopentose läßt sich durch die folgende Formel ausdrücken, bei welcher die drei asymmetrischen Kohlenstoffatome mit * gekennzeichnet sind:

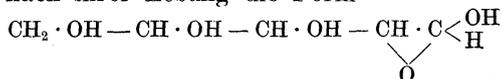


Zu den Pentosen gehören die Arabinosen und Xylosen. Praktisch stellt man die l-Arabinose aus Gummi arabicum oder Kirschgummi dar durch Kochen dieser mit verdünnter Schwefelsäure. Die d-Xylose (Holzzucker) erhält man durch Kochen von Kleie, Holz, Stroh u. s. w. mit verdünnten Säuren.

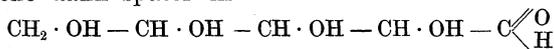
Bei schwacher Oxydation gehen Arabinose und Xylose über in Arbonsäure bzw. Xylonsäure, $CH_2 \cdot OH-(CH \cdot OH)_3-COOH$, bei kräftiger Oxydation in Trioxylglutarsäure, $COOH-(CH \cdot OH)_3-COOH$.

Die wässrige Lösung der beiden Pentosen zeigt die Erscheinung der sog. Mutarotation, d. h. die Lösung dreht unmittelbar nach ihrer Bereitung die Ebene des polarisierten Lichtes stärker als nach einiger Zeit. Die Konstanz des Drehungswinkels tritt erst später ein. Man erklärt diese Erscheinung, welche übrigens auch bei anderen

optisch aktiven Substanzen beobachtet wird, z. B. bei der Glukose, dadurch, daß in wässriger Lösung die Monose einen Übergang in eine andere Modifikation erfährt. Man hält es für möglich, daß Xylose gleich nach ihrer Lösung die Form



besitzt, welche dann später in



übergeht.

Die Pentosen lassen sich durch eine charakteristische Reaktion erkennen. Beim Kochen mit verdünnten Säuren (Schwefelsäure oder Salzsäure) wird Furfurol gebildet, das sich im Destillat nachweisen läßt. Furfurol färbt sich mit Anilin und Salzsäure schön rot. Furfurol wurde zuerst durch Destillation von Kleie (furfur, daher der Name „Furfurol“) mit verdünnter Schwefelsäure erhalten. Es ist ein zur Gruppe der cyclischen Verbindungen gehörender Aldehyd, $\text{C}_4\text{H}_3\text{O} \cdot \text{CHO}$, ein Abkömmling des Furans.

In vielen Pflanzen finden sich Polyosen der Pentosen, welche Pentosane genannt werden. Auch sie geben die Furfurolreaktion.

Hexosen.

Zu den Hexosen gehören Glukose (Traubenzucker), Fruktose (Lävulose, Fruchtzucker), Mannose, Galaktose.

1. **Glukose** oder Traubenzucker, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, auch wohl Dextrose genannt, findet sich in dem Saft der Weintrauben, der Feigen, neben Fruktose im Honig und in vielen süß schmeckenden Früchten. Das Blut, die Leber und andere innere Organteile der Säugetiere enthalten kleine Mengen Glukose; bei einigen Krankheiten, z. B. der Harnruhr (Diabetes mellitus) wird Glukose in erheblicher Menge erzeugt und mit dem Harn abgeschieden (Harnzucker). Aus dem Rohrzucker entsteht neben Fruktose Glukose, wenn Lösungen des ersteren mit verdünnten Säuren erwärmt, „invertiert“ werden (Invertzucker). Der Honig besteht im wesentlichen aus einem Gemisch von Glukose und Fruktose.

Fabrikmäßig wird Glukose dargestellt durch Erhitzen von Stärkemehl mit verdünnten Säuren. Man nennt die Glukose daher auch Stärkezucker.

Glukose ist eine Aldohexose. Sie kristallisiert aus Wasser mit 1 Mol. Kristallwasser meist in kleinen, farblosen, warzenförmigen, süß schmeckenden Kristallen. 100 Teile Wasser lösen bei gewöhnlicher Wärme 100 Teile der kristallwasserhaltigen, 100 Teile 85proz. Alkohols bei 17° 2 Teile der kristallwasserfreien Glukose, bei Siedehitze 21,7 Teile. Der Schmelzpunkt reiner wasserfreier Glukose liegt bei 146° . Das Osazon der d-Glukose (d-Glukosazon) schmilzt bei 204° bis 205° , rasches Erhitzen vorausgesetzt. Glukose läßt sich leicht vergären. Sie lenkt den polarisierten Lichtstrahl nach rechts ab und zeigt Mutarotation.

Durch Oxydation entsteht aus der Glukose Glukonsäure, $\text{CH}_2\cdot\text{OH}-(\text{CH}\cdot\text{OH})_4-\text{COOH}$. Weitere Oxydation führt die Glukonsäure in Zuckersäure, $\text{COOH}-(\text{CH}\cdot\text{OH})_4-\text{COOH}$, über.

2. **Fruktose** oder Fruchtzucker ist eine Ketose. Das Vorkommen der Fruktose ist bereits bei der Glukose erwähnt. Während Stärkemehl bei der Hydrolyse (Kochen mit verdünnten Säuren) ausschließlich Glukose liefert, entsteht durch Hydrolyse einer in den Dahliaknollen vorkommenden Polyose, des Inulins, ausschließlich Fruktose.

Fruktose löst sich leicht in Wasser. Sie dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nach links, trotzdem wird sie als d-Fruktose bezeichnet. Das geschieht, weil die d-Glukose über das Osazon und Oson hinaus in Fruktose übergeht und letztere deshalb mit der d-Glukose in genetischem Zusammenhange steht.

Das Osazon der Fruktose ist mit dem der Glukose identisch.

Als allgemeine Reaktion auf Hexosen wird die Bildung von Lävulinsäure angesprochen, die beim Kochen der Hexosen mit konzentrierter Salzsäure entsteht. Als Nebenprodukt werden braune Massen (Humusstoffe) abgeschieden.

Lävulinsäure, $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$, ist eine γ -Ketonensäure; sie bildet ein in Wasser schwer lösliches Silbersalz.

Mel, Honig, besteht hauptsächlich aus den von Honigbienen aufgesogenen Nektarsäften der Blumen, welche von den Bienen in die Wabenzellen entleert und zur Ernährung der jungen Brut aufgespeichert werden. Zur Gewinnung läßt man den Honig unter schwachem Erwärmen aus den Honigwaben ausfließen oder schleudert ihn mittelst Zentrifugen aus diesen aus.

Honig ist gelblich bis braun, frisch von Sirupkonsistenz, durchscheinend, durch längeres Stehen dicker und kristallinisch werdend, von angenehmem, eigenartigem Geruch und süßem Geschmack. Spez. Gewicht 1,410 und 1,445. Er reagiert schwach sauer und besteht im wesentlichen aus Glukose und Fruktose neben etwas Rohrzucker, sowie geringen Mengen Farbstoffen, Wachs, freier Ameisensäure und Eiweißstoffen. Unter dem Mikroskop erkennt man Blütenpollen verschiedener Gestalt.

Verfälschungen durch Stärkesirup und Rohrzucker sind nicht immer leicht nachzuweisen; die Honiglösung zeigt zufolge des höheren Fruktosegehaltes eine Linksdrehung, doch gibt es auch echte Honige (z. B. Koniferenhonige), welche die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts ablenken.

Eine Mischung aus 1 Teil Honig und 2 Teilen Wasser muß ein spezifisches Gewicht von 1,111 haben.

Die filtrierte wässrige Lösung darf durch Silbernitrat- und Baryumnitratlösung nur schwach getrübt (Prüfung auf Chloride und Sulfatgehalt) und durch Zusatz eines gleichen Raumteiles Ammoniakflüssigkeit (fremde Farbstoffe) nicht verändert werden. 5 ccm dieser Honig-

lösung dürfen durch einige Tropfen rauchende Salzsäure nicht sofort rosa oder rot gefärbt werden (Azofarbstoff).

Werden 15 ccm der wässerigen Lösung (1 + 2) auf dem Wasserbade erwärmt, mit 0,5 ccm Gerbsäurelösung versetzt und nach der Klärung filtriert, so darf 1 ccm des erkalteten, klaren Filtrates nach Zusatz von 2 Tropfen rauchender Salzsäure durch 10 ccm absoluten Alkohol nicht milchig getrübt werden (Stärkesirup, Dextrin). Zum Neutralisieren von 10 g Honig dürfen, nach dem Verdünnen mit der fünffachen Menge Wasser, nicht mehr als 0,5 ccm Normal-KOH erforderlich sein, Phenolphthalein als Indikator. Ein höherer Säuregehalt (Essigsäure) könnte auf die eingetretene saure Gärung zurückgeführt werden.

Honig darf nach dem Verbrennen nicht weniger als 0,1 und nicht mehr als 0,8% Rückstand hinterlassen (Invertzucker, Stärkezucker).

Zu arzneilichem Gebrauch wird der Honig durch Auflösen in Wasser, Klären und Kolieren gereinigt und durch Wiedereindampfen zur Sirupkonsistenz gebracht.

B. Disaccharide.

Zu den Disacchariden gehören der Rohrzucker, Milchzucker und die Maltose.

Rohrzucker, Saccharose, Saccharum, $C_{12}H_{22}O_{11}$, findet sich fertig gebildet im Saft des Zuckerrohrs (Saccharum officinarum L.), der Zuckerrübe (mehrerer durch Kultur erzeugter Spielarten von Beta vulgaris), des Zuckerahorns (Acer dasycarpum Willd.), des Sorghos (Sorghum vulgare Pers.) und in vielen anderen Pflanzen. Für Europa ist die Rübenzuckergewinnung von größter Bedeutung geworden.

Rohrzuckergewinnung aus den Rüben. Die 15–20% Zucker enthaltenden Rüben werden zunächst in eisernen, mit Flügelwelle versehenen Zylindern gewaschen, das Kopfende und etwaige faulige Stellen durch Ausschneiden beseitigt und die Rüben sodann zu einem gleichmäßigen Brei zerquetscht. Zweckmäßig macht man den Brei durch Hinzufügen von Wasser noch dünnflüssiger und preßt ihn dann aus (Preßverfahren). Man kann auch durch Zentrifugieren den Saft von den festen Bestandteilen sondern. Zurzeit wird das Diffusionsverfahren bevorzugt, welches darin besteht, daß die in feine „Schnitzel“ gebrachten Rüben in Diffusionsapparaten mit Wasser ausgelaugt werden.

Der nach der einen oder anderen Methode gewonnene Saft wird auf gegen 80° erwärmt, mit frisch gelöschtem Kalk versetzt, bis zum Sieden erhitzt und einige Zeit im Kochen erhalten. Die freien Säuren des Saftes (Oxalsäure, Zitronensäure u. a.) werden an Calcium gebunden, und mit diesen Kalksalzen scheiden sich Eiweiß, Schleim und andere Verunreinigungen des Saftes teils als feste Schaumdecke, teils als schlammiger Bodensatz ab. Man überläßt die Flüssigkeit kurze Zeit dem Klären, sammelt den Schlamm, welcher nochmals mit Wasser ausgezogen wird, und bringt die vom Bodensatz befreite Flüssigkeit auf die Vorfilter, das sind Eisenblechkästen mit siebartig durchlöcherter Boden. Der Boden ist mit einem Tuche bedeckt, auf welchem eine Schicht gekörnter Knochenkohle ausgebreitet ist. In den filtrierten Saft, welcher neben Salzen freien und an Calcium gebundenen Zucker (Calciumsaccharat) enthält, wird Kohlensäure zur Zerlegung des Calciumsaccharats geleitet. Nach dem Absetzen des Calciumkarbonats wird die überstehende klare Zuckerlösung zur Entfärbung durch mit

gekörnter Knochenkohle gefüllte zylindrische Gefäße gedrückt und der erhaltene „Dünnsaft“ in großen Vakuumapparaten eingedickt. Der „Dicksaft“ wird nochmals durch Knochenkohle filtriert und sodann in den Vakuumapparaten bis zur Kristallisation eingedampft. Man benutzt zur Klärung der gefärbten Zuckersirupe an Stelle der Knochenkohle auch die entfärbende Kraft der schwefligen Säure. — Der kristallisierende Anteil, die Moskowade, wird von der nicht kristallisierenden Melasse, einem dicken, braunen Sirup, getrennt und den Zuckerraffinerien übergeben, wo durch nochmaliges Umkristallisieren schließlich der reine Zucker in Form von Hutzucker, Würfelzucker, Farin dargestellt wird.

Zu dem Zwecke läßt man die im Vakuum hinreichend eingekochte Flüssigkeit in einen geräumigen, durch Dampf heizbaren Kessel, den Kühler, abfließen, erhitzt in diesem zunächst auf 85–90° und überläßt einem ganz allmählichen Abkühlen unter zeitweiligem Umrühren. Sobald sich Kristalle in reichlicher Menge abscheiden, schöpft man die Flüssigkeit in die bekannten Zuckerhutformen aus Eisenblech, welche im Innern mit Kopallack überzogen sind und in der Spitze eine durch Stopfen verschließbare Öffnung besitzen. Man rührt den Inhalt der gefüllten Form häufig um, entfernt, nachdem er erstarrt ist, den Stopfen und läßt die Mutterlauge abfließen. Es bleibt jedoch eine gewisse Menge des bräunlich gefärbten Sirups in den Zwischenräumen der Kristalle hängen und erteilt dem Zuckerbrote eine gelbliche Färbung. Zur Beseitigung des Sirups befestigt man die Formen mit der offenen Spitze auf Röhren, in denen ein luftverdünnter Raum hergestellt ist (Nutschapparat) und bringt auf die obere, breite Fläche des Zuckerhutes eine Schicht farblosen Zuckersirups (das „Decken“ des Zuckers). Diese durchdringt allmählich das Zuckerbrot und verdrängt die gefärbte Mutterlauge, welche durch die Tätigkeit des Nutschapparates in die Röhren abfließt. Das Zuckerbrot erscheint dann bis auf die Spitze weiß; die gelblich gefärbte Spitze wird abgeschlagen, dem Brote eine neue Spitze angedreht und dasselbe schließlich bei 25°–40° völlig ausgetrocknet.

In den eingekochten Saft pflegt man vor dem Ausschöpfen in die Form eine geringe Menge Ultramarinblau einzurühren, wodurch der Raffinadezucker einen schwach bläulichen Ton erhält und eine „blendende Weiße“ vortäuscht.

Ein mit Ultramarinblau versetzter Zucker ist von dem pharmazeutischen Gebrauch auszuschließen.

Zur Bereitung von Melis verwendet man den von der Raffinade abfließenden Sirup, welcher auf „gröberes Korn“ eingekocht wird.

Unter Kandi versteht man einen großkristallisierten Zucker.

Aus der Melasse, in welcher noch reichlich kristallisierbarer Zucker enthalten ist, wird durch weitere Konzentration das sog. Nachprodukt oder Farin gewonnen. Schließlich scheidet man den darin noch enthaltenen Rohrzucker entweder durch das Osmose- oder das Elutionsverfahren ab. Ersteres Verfahren bezweckt, den großen Salzgehalt der Melasse durch Dialyse zu entfernen; der Salzgehalt verhindert die Kristallisierbarkeit des Zuckers. Bei dem Elutionsverfahren bindet man den Rohrzucker an Strontiumhydroxyd. Diese Verbindung ist in einer heißen Lösung des Strontiumhydroxyds nahezu unlöslich. Die Abscheidung wird mit reinem Wasser aufgenommen und mit Kohlensäure zerlegt. Aus dem Filtrat gewinnt man durch Abdampfen kristallisierten Rohrzucker.

Die Rübenmelasse findet auch Verwendung zur Gewinnung von Weingeist.

Rohrzucker kristallisiert in farblosen, monoklinen Prismen, welche sich leicht in Wasser zu einer klaren, rein süß schmeckenden Flüssigkeit lösen. In 90%igem Alkohol ist er schwer löslich. Die wässrige Lösung lenkt den polarisierten Lichtstrahl nach rechts ab. Rohrzuckerlösung ist in der Wärme ohne Einwirkung auf Fehlingsche Lösung. Beim Erhitzen bis auf 160° schmilzt der Rohrzucker und erstarrt beim Erkalten zu einer glasigen Masse (Gerstenzucker), welche erst nach längerem Liegen wieder kristallinisch wird. Beim Erhitzen bis auf 200° geht der Rohrzucker in Karamel über; eine wässrige Lösung von Karamel dient als „Zucker-couleur“ zum Braunfärben von Likören, Tunken u. s. w.

Mit starken Basen vereinigt sich der Rohrzucker zu Saccharaten; setzt man zu Zuckersirup Calciumhydroxyd, so wird dieses in beträchtlicher Menge gelöst, und auf Zusatz von Weingeist fällt ein Calciumsaccharat aus. Einige Metalloxyde (Kupferoxyd, Eisenoxyd), welche in reinem Wasser unlöslich sind, werden von zuckerhaltigem Wasser in kleiner Menge gelöst, namentlich bei Gegenwart von Alkalien (vgl. Ferrum oxydatum saccharatum). Rohrzuckerlösungen werden beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure invertiert, d. h. ihr Drehungsvermögen wird umgekehrt. Während Rohrzucker stark rechts dreht, ist der durch Inversion erhaltene Invertzucker (Glukose + Fruktose) linksdrehend. Die Fruktose dreht stärker nach links, als die Glukose entsprechend nach rechts.

Milchzucker, Lactose, Lactobiose, Saccharum Lactis, $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$, findet sich in der Milch der Säugetiere. Die Frauenmilch enthält ca. 5%, die Kuhmilch 4—5% Milchzucker. Die Gewinnung desselben geschieht aus der Kuhmilch in größeren Molkereien, indem man die Molken — die nach Entfernung des Butterfettes und des Caseins aus der Kuhmilch mittelst Lab hinterbleibende Flüssigkeit — in Vakuumapparaten zu einem dünnen Sirup eindunstet. Es werden Holzstäbe eingehängt, an welchen sich die Milchzuckerkristalle ansetzen. Durch mehrmaliges Umkristallisieren wird der Milchzucker in Form rhombischer Kristalle mit 1 Mol. Wasser erhalten. Diese lösen sich in 7 T. Wasser von 15° und in 1 T. siedendem Wasser und werden von absolutem Alkohol und von Äther nicht aufgenommen. Die wässrige Lösung dreht den polarisierten Lichtstrahl nach rechts. Milchzucker schmeckt nur wenig süß. Er reduziert Fehlingsche Lösung und alkalische Wismutoxydlösung.

Durch Hydrolyse zerfällt der Milchzucker in Galaktose und Glukose. Zur Prüfung auf Rohrzucker benutzt man Schwefelsäure, welche den Rohrzucker innerhalb kurzer Zeit bräunt, Milchzucker innerhalb einer Stunde aber nur gelblich färbt (s. Arzneibuch).

Reine Hefe versetzt Milchzucker nicht in Gärung, jedoch wird diese durch zymogene Schizomyceten veranlaßt. Es wird neben Milchsäure hierbei stets Alkohol gebildet. In der Kirgisensteppe bereitet man aus Stutenmilch ein alkoholisches Getränk, Kumys genannt, aus Kuhmilch ein solches, welches Kefir heißt und als diätetisches Heilmittel angewendet wird. Yoghurt wird ein in Bulgarien, neuerdings auch in Deutschland mit Hilfe des Fermentes Maya aus Milch hergestelltes Präparat genannt, das dieser eine dickliche Beschaffenheit und bananenartigen Geschmack verleiht. Bei Verdauungskrankheiten empfohlen. Das Sauerwerden der Milch beruht darauf, daß ein Teil des Milchzuckers in Milchsäure übergeht, welche letztere die Gerinnung des Caseins und damit das „Dickwerden“ der Milch bewirkt.

Maltose wird aus Stärkemehl durch Einwirkung von Diastase (s. Seite 265) gewonnen und ist in dem Malz enthalten. Ein in der Hefe enthaltenes Ferment führt vor Eintritt der Gärung die Maltose in zwei Molekeln Glukose über.

Maltose kristallisiert in weißen feinen Nadeln. Sie dreht stark rechts. Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren wird nur d-Glukose gebildet.

C. Trisaccharide.

Zu den Trisacchariden gehören die Raffinose, Melezitose und Stachyose.

Raffinose, Melitose, Melitriose, $C_{18}H_{32}O_{16} \cdot 5 H_2O$, kommt in reichlicher Menge in der von Eucalyptusarten gewonnenen australischen Manna vor, in geringerer Menge im Baumwollensamenmehl und in den Runkelrüben. Die Raffinose wird aus den Mutterlaugen von der Rübenzuckerkrystallisation (aus der Melasse) gewonnen. Die Raffinose zerfällt bei der Hydrolyse in d-Glukose, d-Fruktose und d-Galaktose.

D. Polysaccharide.

Polysaccharide sind meist amorphe, nicht süß schmeckende Stoffe, die durch Hydrolyse in Pentosen und Hexosen spaltbar sind.

Zu den Polysacchariden gehören Cellulose, Stärkemehl, Dextrin, Gummi.

Cellulose, $(C_6H_{10}O_5)_n$, kommt in mehr oder weniger reinem Zustande in allen Pflanzen vor, den Hauptbestandteil der Zellwänden bildend. Meist ist die Cellulose von fremdartigen Stoffen durchsetzt, die nur schwer daraus abgeschieden werden können. Der wesentliche Bestandteil des Holzes, die Flachsfaser, Baumwolle, das Holundermark u. s. w. sind Cellulose. In besonders reiner Form kann man sie aus der Baumwolle gewinnen, indem man diese mit verdünnten Ätzalkalien, darauffolgend mit verdünnter Salzsäure, mit Chlorwasser, Wasser, Alkohol und schließlich mit Äther behandelt.

Reine Cellulose ist ein weißer, etwas durchscheinender Stoff, welcher eine große Aufsaugungsfähigkeit für Flüssigkeiten besitzt und daher als Verbandwatte bei der Wundbehandlung in Anwendung kommt. Aus mehr oder weniger reiner Cellulose wird Papier bereitet und werden Kleidungsstücke hergestellt. Die Cellulose ist durch ihre Löslichkeit in konzentrierter wässriger Lösung von Kupferoxydammoniak (Schweizers Reagens) ausgezeichnet. Bei der Einwirkung von kalter konzentrierter Schwefelsäure auf Cellulose quillt diese zu einer kleisterartigen Masse auf (Amyloid). Wird Papier kurze Zeit in kalte konzentrierte Schwefelsäure getaucht, so überzieht sich die Oberfläche des Papiers mit Amyloid, und man erhält Pergamentpapier. Wird Cellulose (z. B. Baumwolle oder Papier) zunächst mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt, dann mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so wird ausschließlich d-Glukose gebildet.

Starke Salpetersäure führt die Cellulose in sog. Nitrocellulose über. Diese Bezeichnung ist aber unrichtig, denn tatsächlich entstehen Salpetersäureester der Cellulose. Je nach der Stärke der

Salpetersäure, der Dauer der Einwirkung und der Höhe der hierbei obwaltenden Temperatur werden verschiedene Produkte gebildet (Kollodiumwatte, Pyroxylin oder Schießbaumwolle). Die in einem Äther-Alkohol-Gemisch lösliche Kollodiumwolle (die Flüssigkeit heißt Kollodium) besteht im wesentlichen aus einem Gemisch von Cellulosetetranitrat, $C_{12}H_{16}(ONO_2)_4O_6$, und Cellulosepentanitrat, $C_{12}H_{15}(ONO_2)_5O_5$, während die zu Sprengzwecken benutzte Schießbaumwolle ein Cellulosehexanitrat, $C_{12}H_{14}(ONO_2)_6O_4$, darstellt. Durch Lösen von Kollodiumwolle in „Nitroglycerin“ zu gleichen Teilen gewinnt man eine Sprenggelatine (rauchloses Pulver).

Das zur Herstellung mannigfacher Schmuck- und Gebrauchsgegenstände benutzte Celluloid wird durch Auflösung von Kollodiumwolle in einer ätherischen Kampferlösung bereitet. Celluloid ist leicht brennbar. Ein Ersatzmittel dafür ist ein unter dem Namen Cellon bekannt gewordenes Celluloseacetat.

Stärkemehl, Amylum, kommt in vielen Pflanzenzellen in Form mikroskopischer, eigentümlich geschichteter Körnchen vor, die unter dem Einflusse des Lichts und der Kohlensäure der Luft in den Chlorophyllkörnern der Pflanzen gebildet werden. Das Stärkemehl lagert sich entweder in den Wurzeln oder Knollen ab (Marantastärke oder Arrow-root, Kartoffelstärke), im Innern des Stammes (Sago), oder in den Früchten und Samen (Weizenstärke, Mais-, Reisstärke u. s. w.). (S. Botanischer Teil der Schule der Pharmazie.)

Stärkemehl hat die Eigenschaft, mit heißem Wasser aufzuquellen und Kleister zu bilden. Hierbei wird die Schichtung der Körner undeutlich, die Hülle zersprengt, und das Innere tritt heraus.

Weizenstärke quillt bei 50^0 mit Wasser auf und „verkleistert“ bei 65^0 , Roggenstärke bereits bei $62,5^0$. Kocht man Stärkekleister längere Zeit, so verliert er die schleimige Beschaffenheit; es bildet sich lösliche Stärke (Amylogen). Durch Jod wird Stärkekleister in der Kälte unter Bildung von Jodstärke tiefblau gefärbt.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird die Stärke gespalten, und es entsteht ausschließlich d-Glukose.

Wird Stärkemehl mit verdünnten Säuren oder Malzaufguß nur schwach erwärmt, so bildet sich ein klar löslicher, die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts ablenkender und deshalb Dextrin genannter Stoff. Auch beim Erhitzen der trockenen Stärke auf 200^0 entsteht Dextrin, und erklärt sich so das Vorkommen desselben in Brot und anderen Backwaren. Verschiedene Modifikationen des Dextrins, die beim Erhitzen desselben entstehen, heißen Amylodextrin, Erythrodextrin, Achroodextrin. Sie sind bisher wenig untersucht.

Dextrin oder Stärkegummi bildet eine mehr oder weniger gelblich gefärbte, gummiartige Masse, die sich in Wasser klar löst und daraus auf Zusatz von Weingeist flockig gefällt wird. Eine reine Dextrinlösung wird durch Jod nicht gebläut, alkalische

Kupferoxydlösung (Fehlingsche Lösung) durch Dextrin in der Kälte nicht reduziert, wohl aber in der Wärme.

Dextrin ist ein Polysaccharid, dessen Molekel kleiner als das der Stärke ist. Das Dextrin dient vielfach als Klebemittel.

Zu den Stärkearten rechnet man auch das Lichenin, die Moosstärke, welche in vielen Flechten, so im isländischen Moos vorkommt, das Inulin, welches sich in den Wurzeln der Georginen, in Inula Helenium und anderen Kompositen findet. Bei der Einwirkung von verdünnten Säuren geht Lichenin in d-Glukose, Inulin in d-Fruktose über.

Die **Gummiarten**, $(C_6H_{10}O_5)_n$, werden in eigentliche Gummiarten (welche in Wasser leicht löslich sind) und in Pflanzenschleime (welche in Wasser zu Gallerten aufquellen) eingeteilt.

Zu den eigentlichen Gummiarten gehört das arabische Gummi, Gummi arabicum, das im wesentlichen aus dem Calciumsalz der Formel $(C_6H_{10}O_5)_n$ entsprechenden Arabinsäure, Gummisäure, oder dem Arabin besteht. Gummi arabicum bildet farblose oder gelbliche, durchsichtige, rundliche Massen mit muschligem, glasglänzendem Bruche, welche von Wasser zu einer dicken, klebrigen Flüssigkeit (Mucilago Gummi arabici) gelöst werden und in Alkohol und Äther unlöslich sind.

Das Kirschgummi und Tragantgummi stehen hinsichtlich ihrer Zusammensetzung dem Gummi arabicum nahe. Dieses vermittelt den Übergang zu den Pflanzenschleimen, die sich in zahlreichen Pflanzen (im Leinsamen, Flohsamen, in den Quittenkernen, in der Althäawurzel, in den Knollen von Orchisarten [Salep], in Lichen Carrageen u. s. w.) finden und mit Wasser gallertige Flüssigkeit bilden.

B. Carboyclische Verbindungen.

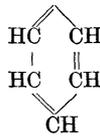
Unter carboyclischen Verbindungen werden Stoffe verstanden, welche Kohlenstoffatome ringförmig miteinander verknüpft enthalten.

Gehören dem Ringe drei Kohlenstoffatome an, so heißen diese Verbindungen tricarboyclisch, tetracarboyclisch, wenn sie vier, pentacarboyclisch, wenn sie fünf, hexacarboyclisch, wenn sie sechs, heptacarboyclisch, wenn sie sieben und octocarboyclisch, wenn sie acht Kohlenstoffatome im Ringe enthalten. Von diesen Verbindungen haben die Sechsringe hervorragende Bedeutung. Zu ihnen gehören die Verbindungen der Benzolreihe, die früher mit dem Namen „aromatische Stoffe“ belegt wurden.

I. Hexacarboyclische Verbindungen.

Die hexacarboyclischen oder die der Benzol- oder aromatischen Reihe angehörenden Verbindungen lassen sich von dem Benzol ableiten, einem Kohlenwasserstoff der Formel C_6H_6 . Die Konstitution dieses Stoffes hat A. Kekulé zuerst als eine ring-

förmige bezeichnet und als passendsten Ausdruck hierfür folgende Atomgruppierung angenommen:

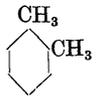


Drückt man das Benzol durch ein Sechseck aus und bezeichnet die Ecken mit Ziffern in folgender Anordnung:



so sind z. B. beim Eintritt von zwei Methylgruppen in das Benzol (Dimethylbenzol oder Xylol) **drei** Stellungsisomere, nämlich 1:2 oder 1:6; 1:3 oder 1:5; 1:4, möglich und bekannt.

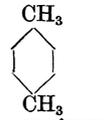
Die benachbart substituierten Verbindungen 1:2 (oder 1:6) heißen **Ortho**-¹⁾, die in den Stellungen 1:3 (oder 1:5) heißen **Meta**-²⁾, und 1:4 substituierten heißen **Para**-³⁾verbindungen.



Orthoxytol



Metaxytol



Paraxytol

1. Benzol und seine Homologen.

Benzol, C_6H_6 , entsteht beim Durchleiten von Acetylen durch glühende eiserne Röhren und wird bei der fraktionierten Destillation des Steinkohlenteers gewonnen. Es ist neben seinen Homologen, dem Toluol und Xylol, in dem bis 150° übergehenden Anteile, dem Leichtöle, enthalten.

Bei der trockenen Destillation der Steinkohlen entstehen gasförmige Produkte (Kohlenwasserstoffe der aliphatischen Reihe, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Schwefelwasserstoff, Cyanwasserstoff u. a.), ein wässriges Destillat, das sog. Gaswasser, das Ammoniumsalze, namentlich Ammoniumkarbonat enthält, dann ein Teer. In diesem kommen vor neben aromatischen Kohlenwasserstoffen auch Fettkohlenwasserstoffe, Thiophen (s. weiter unten) und dessen methylierte Derivate, Phenole, Anilin, Pyridinbasen u. s. w. Durch fraktionierte Destillation läßt sich der Steinkohlenteer in folgende Fraktionen zerlegen:

- I. Fraktion: Leichtöl, 3–5%, bis 150° siedend, spezifisch leichter als Wasser;
- II. Fraktion: Mittelöl, 8–10%, zwischen 150 und 210° siedend, ungefähr vom spez. Gew. 1;
- III. Fraktion: Schweröl, 8–10%, zwischen 210 und 270° siedend, spezifisch schwerer als Wasser;
- IV. Fraktion: Grünöl oder Anthracenöl, 16–20%, grün gefärbt, Siedepunkt 270 – 400° .
- V. Rückstand: Pech.

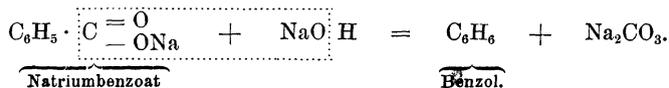
¹⁾ Abgeleitet von $\delta\rho\theta\acute{o}\varsigma$ (orthos), in gerader Richtung.

²⁾ Abgeleitet von $\mu\acute{\epsilon}\tau\alpha$ (meta), hinterher, nach.

³⁾ Abgeleitet von $\pi\alpha\rho\acute{\alpha}$ (para), darüberhinaus.

Das Benzol des Steinkohlenteers ist meist durch einen schwefelhaltigen cyclischen Stoff $\left. \begin{array}{l} \text{CH} = \text{CH} \\ | \\ \text{CH} = \text{CH} \end{array} \right\} \text{S}$, Thiophen, verunreinigt.

Beim Erhitzen von benzoësaurem Natrium mit Natriumhydroxyd (oder Natronkalk) erhält man reines Benzol:



Benzol ist eine farblose, aromatisch riechende, bei $80,4^{\circ}$ siedende Flüssigkeit, die beim Abkühlen kristallinisch erstarrt. Spez. Gew. 0,8799 bei 20° . Benzol ist in Wasser nahezu unlöslich, hingegen mischbar mit abs. Alkohol, Äther, Aceton u. s. w. Benzol brennt mit leuchtender und rußender Flamme.

Benzol wird als Lösungsmittel für viele organische Stoffe benutzt und dient daher zum Umkristallisieren solcher. Die Hauptverwendung findet es zur Darstellung des Nitrobenzols und Anilins, sowie als Betriebsstoff für Automobile.

Toluol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, wird aus dem Steinkohlenteer gewonnen. Es entsteht bei der trockenen Destillation des Tolubalsams und leitet hiervon seinen Namen ab. Siedep. $110,3^{\circ}$. Toluol wird besonders verwendet zur Gewinnung des Benzylalkohols, des Benzaldehyds, der Benzoësäure, des Saccharins, von Sprengstoffen (Trinitrotoluol).

Die Siedepunkte der verschiedenen Dimethylbenzole oder **Xylole** (Ortho-, Meta- und Paraxylole) liegen zwischen 138° und 142° .

Zu den Trimethylbenzolen gehören das **Mesitylen** (symmetrisches Trimethylbenzol), **Pseudocumol** und **Hemimellitrol**. **Cumol** ist ein Isopropylbenzol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$.

Ein p-Methylisopropylbenzol $\left(\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CH}_3(1) \\ \text{CH} \begin{array}{l} \text{CH}_3(4) \\ \text{CH}_3(4) \end{array} \end{array} \right)$ ist das **Cymol**, welches in verschiedenen ätherischen Ölen aufgefunden worden ist, zuerst im römischen Kümmelöl (von Cuminum cyminum); daher sein Name. Cymol steht in Beziehung zu den Terpenen (s. dort).

2. Stickstoffhaltige Abkömmlinge des Benzols und Toluols.

Nitrobenzol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, wird im großen dargestellt, indem man unter Umrühren ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure (Nitriersäure) zu Benzol fließen läßt, das sich in gußeisernen Zylindern befindet.

Darstellung im Laboratorium: Man trägt vorsichtig 100 g Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 (ca. 65% HNO_3) zu 150 g konz. Schwefelsäure, die sich in einem Halbliterkolben befindet, unter Umschütteln ein und fügt zu dem erkalteten Gemisch allmählich 50 g Benzol hinzu. Steigt die Temperatur hierbei über 60° , so senkt man den Kolben in kaltes Wasser zum Abkühlen. Schließlich beendigt man die Einwirkung des Nitriergemisches auf das Benzol durch Erwärmen des mit einem Rückflußkühler versehenen Kolbens auf dem Wasserbade. Im Kolben haben sich zwei Schichten gebildet, deren untere aus dem Nitriergemisch besteht und mittelst eines Scheidetrichters von der oberen, im wesentlichen aus Nitrobenzol bestehenden Schicht getrennt wird. Diese

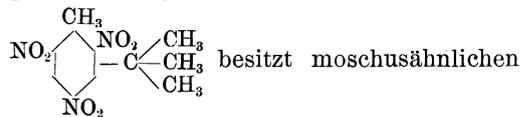
wäscht man mit Wasser, welches sich nunmehr über dem Nitrobenzol ansammelt, trennt letzteres mittelst Scheidetrichters vom Waschwasser, trocknet das Nitrobenzol mit Calciumchlorid und reinigt es durch Destillation aus einem Fraktionierkolben. Ausbeute ca. 65 g.

Nitrobenzol ist eine gelbliche, nach Bittermandelöl riechende, bei 206—207° siedende Flüssigkeit, welche unter dem Namen Mirbanöl, Essence de Mirban, zu Parfüms (besonders als Zusatz zu Seifen) Verwendung findet.

Über die Gewinnung von Anilin aus Nitrobenzol s. weiter unten.

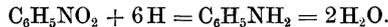
Durch den Eintritt einer Nitrogruppe in die Molekel des Toluols können 3 Nitrotoluole entstehen. Bei der direkten Nitrierung von Toluol bilden sich o- und p-Nitrotoluole.

Ein 2, 4, 6 Trinitropseudobutyltoluol



Geruch und kommt als künstlicher Moschus in den Verkehr.

Anilin, Phenylamin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$. Unterwirft man Nitrobenzol der reduzierenden Einwirkung von Wasserstoff in statu nascendi in saurer Lösung, so wird die Nitrogruppe in die Aminogruppe umgewandelt, und es entsteht **Aminobenzol** oder Anilin:



Reduziert man Nitrobenzol mit Zinn und Salzsäure, so bindet sich das Anilin an die Salzsäure, und das salzsaure Anilin bildet mit dem Zinnchlorür ein Zinndoppelsatz, welches durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zerlegt wird. Nach Abfiltrieren des Schwefelzinns wird aus dem Filtrat durch Hinzufügen von Calciumhydroxyd das Anilin in Freiheit gesetzt und mittelst Wasserdämpfe abdestilliert.

Anilin wurde 1826 von Unverdorben durch Destillation des Indigos entdeckt, daher auch sein Name (die Indigopflanze heißt Indigofera anil).

In der Technik gewinnt man Anilin durch Reduktion von Nitrobenzol mit Eisen und Salzsäure oder Essigsäure.

Darstellung von Anilin im Laboratorium. In einem 1½ l-Kolben übergießt man 90 g granuliertes Zinn mit 50 g Nitrobenzol und fügt nach und nach 250 g Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 hinzu. Die erste Einwirkung erfolgt meist unter starker Temperaturerhöhung; es muß daher gekühlt werden. Gegen Ende der Einwirkung erwärmt man schwach. Man vermischt sodann mit 100 ccm Wasser, setzt durch Hinzufügen einer Lösung von 150 g Natriumhydroxyd in 200 ccm Wasser oder soviel Natronlauge, daß die Reaktion der Lösung alkalisch ist, das Anilin in Freiheit und destilliert es mit Wasserdämpfen ab. Das ca. 300 ccm betragende Destillat versetzt man mit ca. 75 g Natriumchlorid zur besseren Abscheidung des Anilins und schüttelt dieses mit Äther aus. Beim vorsichtigen Abdampfen oder Abdestillieren des Äthers hinterbleibt dann das Anilin.

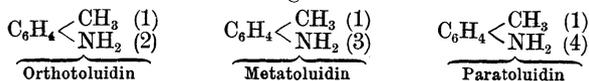
Reines **Anilin** ist eine farblose, ölige Flüssigkeit vom Siedepunkt 184,5°, welche sich an der Luft und dem Licht schnell dunkel färbt. Chlorkalklösung färbt das Anilin purpurviolett, nach und nach schmutzig rot. Auch andere Oxydationsmittel, wie Chromsäure, Salpetersäure u. s. w., rufen blaue bis rote Färbungen hervor. Durch die wässrige Lösung der Anilinsalze wird Holzstoff

(Fichtenholz, Holundermark) gelb gefärbt. Diese Reaktion kann daher zum Nachweis von Holzfaser in Papier benutzt werden.

Anilin bildet mit Säuren Salze, indem Säure sich an das Stickstoffatom des Anilins in analoger Weise anlagert, wie an das des Ammoniaks, z. B. $C_6H_5NH_2 \cdot HCl$.

Anilin und seine Salze sind giftig.

Anilin dient neben Toluidinen zur Herstellung von Anilinfarbstoffen. Unter Toluidinen werden die durch Reduktion der Nitrotoluole erhaltenen Verbindungen



verstanden.

Läßt man auf ein Gemisch von Anilin und Ortho- und Paratoluidin (man nennt dieses Gemisch Anilinöl) oxydierende Mittel, wie Zinnchlorid, Quecksilberchlorid, Arsensäure u. s. w., einwirken, so entstehen Verbindungen, die Rosanilin, $C_{20}H_{19}N_3$, bzw. Pararosanilin, $C_{19}H_{17}N_3$, genannt werden. Die salzsauren Salze dieser Rosaniline (im Handel befinden sich meist Gemische derselben) bilden den als Anilinrot oder Fuchsin bekannten Anilinfarbstoff. Auch andere Anilinfarbstoffe leiten sich von den Rosanilinen ab.

Mit schwefliger Säure verbindet sich das Fuchsin zu einer farblosen Verbindung, welche durch Aldehyde eine Rotfärbung erfährt.

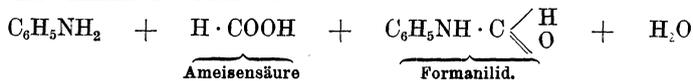
Erhitzt man Anilin und Anilinchlorhydrat auf 140° , so erhält man Diphenylamin, $C_6H_5 - NH - C_6H_5$:



Eine Lösung von Diphenylamin in konz. Schwefelsäure erfährt durch Spuren Salpetersäure infolge einer Oxydationswirkung eine tief dunkelblaue Färbung. Man benutzt daher Diphenylamin als empfindliches Reagens auf Salpetersäure.

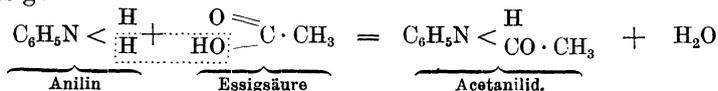
Anilide einbasischer Fettsäuren.

Beim Erhitzen von Fettsäuren mit Anilin entstehen unter Wasserabspaltung Anilide, z. B. bildet sich beim Kochen von Ameisensäure mit Anilin Formanilid:



Von den Aniliden findet das Acetanilid oder Antifebrin, $C_6H_5NH \cdot COCH_3$, medizinische Verwendung.

Zu seiner Darstellung kocht man gleiche Teile Anilin und Eisessig:



Darstellung: Man mischt in einem 500 ccm-Kolben 100 g Anilin und 100 g Essigsäure (96%), setzt auf den Kolben mittelst eines Korkes ein ca. 1 m langes und 1 cm im Lichten weites Rohr und hält die Flüssigkeit auf einem Drahtnetz ca. 6 Stunden lang im Sieden. (Bei Zusatz von 10 g entwässertem

Natriumacetat bedarf es eines Siedens von etwa 4 Stunden.) Das lange Glasrohr wirkt hierbei als Rückflußkühler für die Essigsäure. Dann gießt man die Lösung in 2 l kaltes destilliertes Wasser und sammelt das sich in fester Form ausscheidende Acetanilid auf einem Filter, wäscht es mit Wasser aus und kristallisiert es (ev. unter Benutzung von Tierkohle) aus Wasser um. Hierzu sind ca. $3\frac{1}{2}$ l siedendes Wasser erforderlich.

Acetanilid bildet farblose, glänzende Kristallblättchen vom Schmelzpunkt 113° — 114° . Sie lösen sich in 230 T. Wasser von 15° und etwa 22 T. siedendem Wasser, sowie in 4 T. Weingeist. In Äther und Chloroform sind sie leicht löslich. Mit Kalilauge erhitzt, entwickelt Acetanilid aromatisch riechende Dämpfe; auf Zusatz einiger Tropfen Chloroform und erneutes Erhitzen tritt der widerliche Isonitriengeruch auf (s. S. 337).

Anwendung. Besonders als Antineuralgikum. Dosis 0,25 g. Vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzelgabe 0,5 g; größte Tagesgabe 1,5 g!

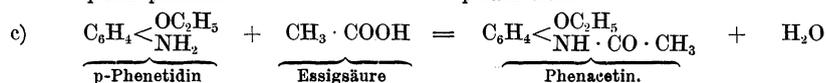
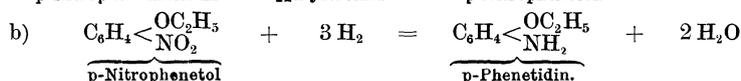
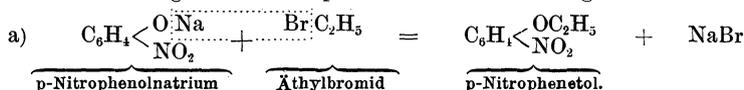
In naher Beziehung zum Acetanilid steht das **p-Acetphenetidin** oder **Phenacetin**. Es ist ein p-Äthoxyacetanilid, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} OC_2H_5 \\ NH \cdot CO \cdot CH_3 \end{array} \right. (1)$.

Man gewinnt Phenacetin, indem man bei niedriger Temperatur Salpetersäure auf Phenol (Karbolsäure) einwirken läßt, wobei Ortho- und Para-Nitrophenol entstehen:



Man verflüchtigt die Ortho-Verbindung, die in schön gelben Nadeln kristallisiert, mit Wasserdämpfen. Aus dem Rückstand scheidet sich das mit Wasserdämpfen nicht flüchtige p-Nitrophenol ab.

Auf p-Nitrophenolnatrium läßt man im Druckgefäß (Autoklaven) bei höherer Temperatur Äthylbromid einwirken, reduziert den entstandenen Äthyläther des p-Nitrophenols (p-Nitrophenetol) mit Wasserstoff in statu nascenti (Zinn und Salzsäure) und kocht das in geeigneter Weise abgeschiedene p-Phenetidin mit Essigsäure:



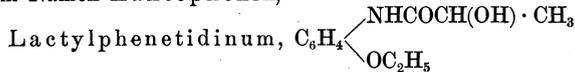
Phenacetin kristallisiert aus Wasser in farblosen, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 135° . Sie geben mit 1400 T. kaltem und mit 70 T. siedendem Wasser, sowie mit etwa 16 T. Weingeist neutral reagierende Lösungen. Beim Schütteln mit Salpetersäure wird Phenacetin gelb gefärbt (Bildung von Nitrophenacetin). Kocht man 0,2 g Phenacetin mit 2 ccm Salzsäure 1 Minute lang, verdünnt hierauf die Lösung mit 10 ccm Wasser und filtriert nach dem Erkalten, so nimmt die Flüssigkeit auf Zusatz von 6 Tropfen Chromsäurelösung allmählich eine rubinrote Färbung an. Das Phenetidin ist

ein leicht oxydierbarer Stoff und geht hierbei in gefärbte Verbindungen über.

Man prüft Phenacetin auf eine Verfälschung mit Acetanilid (s. Arzneibuch).

Anwendung. Besonders als Antineuralgikum und bei Gelenkrheumatismus. Dosis 0,5 g bis 1,0 g. Vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzelgabe 1,0 g; größte Tagesgabe 3,0 g!

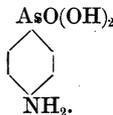
Mit dem Namen Laktophenin,



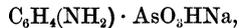
bezeichnet man die aus p-Phenetidin und Milchsäure unter Wasserabspaltung hergestellte Verbindung.

Arsanilsäure und ihre Derivate.

Läßt man auf Anilin Arsensäure bei 190—200° einwirken, so tritt in p-Stellung zur Aminogruppe der Arsensäurerest, und man erhält eine als Arsanilsäure, $C_6H_4(NH_2) \cdot AsO_3H_2$, bezeichnete Substanz:



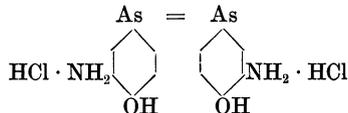
Ihr Natriumsalz, das Natrium arsanilicum,



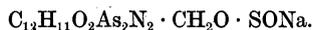
führt den Namen Atoxyl und wird gegen die Schlafkrankheit empfohlen.

Kocht man Atoxyl mit Eisessig, oder läßt man es bei Zimmertemperatur mit Essigsäureanhydrid stehen, so wird die Aminogruppe acetyliert, und man erhält Acetyl-p-aminophenylarsinsäure, deren Natriumsalz, Natrium acetylarsanilicum, unter dem Namen Arsacetin in den Arzneischatz eingeführt wurde. Prüfung und Wertbestimmung s. Arzneibuch. Sowohl das Natrium arsanilicum wie das Natrium acetylarsanilicum sind sehr vorsichtig aufzubewahren! Größte Einzelgabe für beide Präparate je 0,2 g.

Durch Reduktion einer p-Oxy-m-Nitrophenylarsinsäure entsteht ein p-Dioxy-m-Diamidoarsenobenzol, dessen salzsaures Salz:

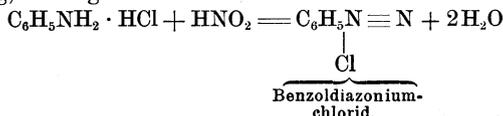


unter dem Namen Salvarsan zur Bekämpfung der Syphilis Verwendung findet. Neosalvarsan ist eine Verbindung des Salvarsans mit Formaldehydnatriumsulfoxylat:



Hydrazinverbindungen.

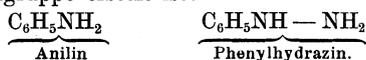
Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Anilinsalz entsteht eine Diazoverbindung, ein sog. Diazoniumsalz:



Die Diazoniumsalze lassen sich durch Reduktion in Hydrazine überführen. Läßt man auf Benzoldiazoniumchlorid Zinnchlorür in salzsaurer Lösung einwirken, so bildet sich salzsaures Phenylhydrazin:



Phenylhydrazin ist als Anilin aufzufassen, dessen eines Amidwasserstoffatom durch eine Amidgruppe ersetzt ist:



Phenylhydrazin bildet bei 23° schmelzende tafelförmige Kristalle, Siedepunkt 241°—242° unter teilweiser Zersetzung. Phenylhydrazin zersetzt sich an der Luft, indem es sich bräunt und ammoniakalischen Geruch annimmt.

Es ist ein wichtiges Reagens in der Zuckergruppe und bildet das Ausgangsmaterial zur Darstellung des Antipyrins.

3. Phenole.

Phenole sind aromatische Hydroxylverbindungen, welche als Abkömmlinge des Benzols oder seiner Homologen aufzufassen sind, indem am Kern befindliche Wasserstoffatome durch Hydroxylgruppen ersetzt werden.

Das einfachste Phenol ist die kurzweg als Phenol, Benzophenol oder Karbolsäure bezeichnete Verbindung, ein Benzol, in welchem 1 Wasserstoffatom durch Hydroxyl ersetzt ist: $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OH}$.

Unter „aromatischen Alkoholen“ werden diejenigen Benzolabkömmlinge verstanden, welche in den Seitenketten alkoholische Hydroxylgruppen enthalten, z. B.: Benzylalkohol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$.

Die Phenole werden, wie in der Fettreihe die Alkohole, nach der Anzahl der an Kernkohlenstoffatome gebundenen Hydroxylgruppen als ein- und mehrwertige (ein- und mehrsaurige) unterschieden.

*Übersicht der medizinisch-pharmazeutisch wichtigsten Phenole.***a) Einwertige Phenole.**

Phenol. Kresole. Thymol. Carvacrol.

b) Zweiwertige Phenole.

Brenzkatechin. Resorcin. Hydrochinon.

c) Dreiwertige Phenole.

Pyrogallol. Phloroglucin. Oxyhydrochinon.

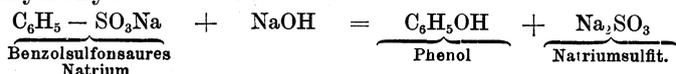
a) Einwertige Phenole.

Phenol, Benzophenol, Karbolsäure, Acidum carbolicum s. phenylicum, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OH}$, findet sich unter den Produkten der trockenen Destillation der Steinkohlen, in geringer Menge auch in

denjenigen der Braunkohlen und des Holzes. Die Karbolsäure entsteht bei der Fäulnis der Eiweißstoffe.

Synthetisch wird sie gewonnen:

1. Durch Schmelzen von Benzolsulfonsäure mit Kalium- oder Natriumhydroxyd:



2. Durch Kochen von Benzoldiazoniumsulfat mit Wasser.

Die praktische Gewinnung des Phenols geschieht aus dem Steinkohlenteer, welchen man einer fraktionierten Destillation unterwirft. Das Schweröl (die bis 270° übergehenden Anteile) wird mit Natronlauge behandelt, worin sich die Karbolsäure und andere Phenole, besonders Kresole und Xylenole, lösen, während Kohlenwasserstoffe und andere Nebenstoffe beim Verdünnen der Natronlösung mit Wasser sich als Ölschicht absondern.

Die Natronlösung der Phenole wird zunächst mit wenig Schwefelsäure angesäuert, wodurch braune, harzartige Stoffe gefällt werden, und sodann mit einem weiteren kleinen Anteil Schwefelsäure versetzt, welcher die teilweise Abscheidung der Kresole, Xylenole u. s. w. bewirkt. Hierauf übersättigt man die Lösung mit Schwefelsäure und unterwirft die abgeschiedenen und dann entwässerten Phenole der Rektifikation, indem man die zwischen 180° und 190° übergehenden Anteile gesondert auffängt. Bei einer wiederholten Destillation sammelt man als reines Phenol die zwischen 182° und 183° destillierende Flüssigkeit, die an einem kühlen Orte rasch zu Kristallen erstarrt.

Phenol kristallisiert in farblosen Nadeln, die in völlig wasserfreiem Zustand zwischen 41° und 42° schmelzen und zwischen 182° und 183° sieden. Es löst sich in 14 T. Wasser von 15° zu einer farblosen, Lackmusfarbstoff schwach rötenden Flüssigkeit. Mit Ferrichlorid gibt es in verdünnter wässriger Lösung eine Violettfärbung. In Alkohol, Äther, Chloroform, Glycerin, Schwefelkohlenstoff, fetten Ölen und ätzenden Alkalien ist es leicht löslich. Mit letzteren, sowie mit anderen Basen geht es feste Verbindungen ein, die sog. Phenolate (Natriumphenolat, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{ONa}$, Quecksilberphenolat, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{Hg}$ u. s. w.). Die Phenolate sind Verbindungen, welche durch Kohlensäure wieder gespalten werden. Bromwasser erzeugt noch in einer Lösung von 1 Teil Karbolsäure in 50000 Teilen Wasser einen weißen flockigen Niederschlag von Tribromphenol, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{OH}$.

Von der Reinheit der Karbolsäure überzeugt man sich durch Bestimmung des Erstarrungs- und Siedepunktes, sowie durch die Klarlöslichkeit in 15 Teilen Wasser. Enthält die Karbolsäure höhere Homologe des Phenols, wie Kresole, Xylenole, so erhält man, weil diese sehr schwer oder unlöslich in Wasser sind, trübe Lösungen. Karbolsäure darf beim Verdampfen auf dem Wasserbade höchstens 0,1% Rückstand hinterlassen. Das häufig beobachtete Rotwerden der Karbolsäure ist nicht immer auf Verunreinigungen derselben zurückzuführen, sondern kann auch durch äußere Einflüsse bedingt sein; der entstehende rote Farbstoff ist ein Oxydationsprodukt des Phenols.

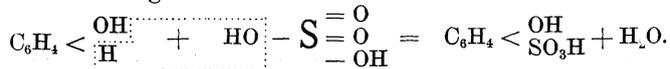
Anwendung. In 2- bis 3%iger wässriger Lösung dient es als Antiseptikum bei der Wundbehandlung. Zur bequemeren Dispensation schreibt das Deutsche Arzneibuch ein Acidum carbolicum liquefactum vor, welches durch Lösen von 1 T. Wasser in 10 T. Phenol bereitet wird und ein bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleibendes, klares Gemisch darstellt.

Phenol ist giftig. Es wirkt stark ätzend und ruft auf der Haut weiße Flecken hervor. Vorsichtig aufzubewahren. Innerlich größte Einzelgabe 0,1 g; größte Tagesgabe 0,3 g.

Die sog. rohe Karbolsäure des Handels, Acidum carbolicum crudum, enthält kein oder nur Spuren der Verbindung $C_6H_5 \cdot OH$, besteht vielmehr aus wechselnden Mengen anderer Phenole (besonders der bei der Karbolsäuregewinnung abfallenden Kresole) und aus Kohlenwasserstoffen. Der Wert der verschiedenen Handelsorten „roher Karbolsäure“ wird nach ihrem Gehalt an Kresolen bemessen.

Die „rohe Karbolsäure“ oder die Roh-Kresole finden in mannigfachen Zubereitungen unter verschiedenen Namen Verwendung zu Desinfektionszwecken. So ist Kreolin eine Kresolschwefelsäure, in welcher Teerkohlenwasserstoffe gelöst sind, Lysol eine durch Kaliseife hergestellte Lösung der Kresole.

Phenolsulfonsäure, $C_6H_4(OH) \cdot SO_3H$. Läßt man auf Phenol konz. Schwefelsäure einwirken, so wird unter Abspaltung von Wasser Phenolsulfonsäure gebildet:



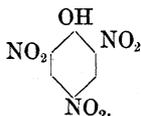
Bei mittlerer Temperatur (15° bis 20°) entsteht hierbei Orthophenolsulfonsäure, beim Erwärmen auf gegen 90° Paraphenolsulfonsäure. Man sättigt mit Baryumkarbonat, wobei die nicht in Verbindung getretene Schwefelsäure als Baryumsulfat abgeschieden wird, während paraphenolsulfonsaures Baryum in Lösung bleibt. Zur Darstellung des medizinisch verwendeten

Zincum sulfocarbolicum, paraphenolsulfonsauren Zinks, $[C_6H_4(OH)SO_3]_2Zn \cdot 8H_2O$, wird das Baryumsalz der Paraphenolsulfonsäure mit der berechneten Menge Zinksulfat versetzt und die vom abgeschiedenen Baryumsulfat abfiltrierte Flüssigkeit zur Kristallisation eingedampft.

Das Zinksalz kristallisiert in farblosen rhombischen Prismen oder Tafeln, welche von 2 T. Wasser und von 2 T. Alkohol gelöst werden.

Trinitrophenol, Pikrinsäure, Acidum picronitricum, $C_6H_2(NO_2)_3OH$. Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Phenol findet je nach der Dauer der Einwirkung, der Höhe der hierbei obwaltenden Temperatur und der Stärke der Salpetersäure eine verschieden verlaufende Nitrierung statt. Pikrinsäure bildet sich bei der Behandlung vieler organischer Verbindungen, z. B. von Indigo, Anilin, Leder, Wolle, Harzen mit Salpetersäure.

Trinitrophenol oder Pikrinsäure besitzt die Konstitution:



Pikrinsäure bildet bei 122° schmelzende, glänzende, gelbliche Blättchen oder Prismen, welche bei mittlerer Temperatur von 86 T. Wasser zu einer stark gelb gefärbten Flüssigkeit gelöst werden. Pikrinsäure färbt in saurem Bade Seide und Wolle schön gelb und dient besonders zur Herstellung von Sprengstoffen.

Kresole, Oxytoluole. Die drei Isomeren werden als o-, m- und p-Kresol bezeichnet.

o-Kresol, $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_3(1) \\ \text{OH}(2) \end{array} \right.$, Schmp. 31°, Sdp. 188°.

m-Kresol, $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_3(1) \\ \text{OH}(3) \end{array} \right.$, Schmp. 4°, Sdp. 201°.

p-Kresol, $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_3(1) \\ \text{OH}(4) \end{array} \right.$, Schmp. 36°, Sdp. 198°.

Das Deutsche Arzneibuch verlangt für die arzneiliche Verwendung ein rohes Kresol, welches gegen 50% m-Kresol enthalten soll. Es ist eine klare, gelbliche oder gelblich-braune Flüssigkeit, die in viel Wasser bis auf wenige Flocken, in Weingeist und Äther völlig löslich ist. Die wässrige Lösung wird durch Ferrichloridlösung blau-violett gefärbt.

Schüttelt man 10 ccm rohes Kresol mit 50 ccm Natronlauge und 50 ccm Wasser in einem Meßzylinder von 200 ccm Inhalt, so dürfen nach halbstündigem Stehen nur wenige Flocken ungelöst bleiben (Naphthalin). Setzt man dann 30 ccm Salzsäure und 10 g Natriumchlorid hinzu, schüttelt und läßt darauf ruhig stehen, so sammelt sich die ölartige Kresolschicht oben an; sie muß mindestens 9 ccm betragen. Den m-Kresol-Gehalt bestimmt man durch Einwirkung eines Gemisches von konz. Schwefelsäure und Salpetersäure auf das Rohkresol, wobei o- und p-Kresole zerstört werden und das m-Kresol in kristallisierendes Trinitro-m-Kresol übergeführt wird (s. Arzneibuch). Roh-Kresol ist vorsichtig aufzubewahren.

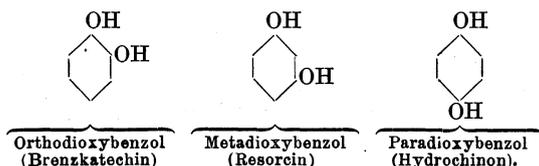
Thymol, Methylisopropylphenol, $\text{C}_6\text{H}_3 \left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{OH} \end{array} \right. [1, 4, 3]$, findet sich in verschiedenen ätherischen Ölen, so im Thymianöl (von *Thymus vulgaris*), im Monardaöl (von *Monarda punctata*), im Ajowanöl (von *Ptychotis Ajowan*) u. s. w. und wird daraus durch Behandeln mit Natronlauge und Abscheidung des in dieser gelösten Phenols mit Salzsäure gewonnen. Thymol bildet farblose, hexagonale Kristalle vom Schmelzpunkt 49°—50°, die sich in weniger als 1 T. Weingeist, Äther, Chloroform, in etwa 1100 T. Wasser, sowie in 2 T. Natronlauge lösen. Thymol besitzt einen angenehm thymianartigen Geruch und findet als Antiseptikum besonders für Mundwasser, zum Verbands bei Geschwüren und bei Verbrennungen Anwendung,

Carvacrol, dem Thymol isomer, $C_6H_3 \left\langle \begin{array}{l} CH_3 \\ CH(CH_3)_2 \\ OH \end{array} \right\rangle [1, 4, 2]$, ist im Kümmelöl (von *Carum carvi*) und im ätherischen Öle einiger Satureja-Arten aufgefunden worden.

b) Zweiwertige Phenole.

Die zweiwertigen Phenole

Brenzkatechin, Resorcin und Hydrochinon werden nach der Stellung ihrer Hydroxylgruppen unterschieden:



Von diesen Verbindungen werden das Resorcin und Hydrochinon arzneilich verwendet.

Resorcin entsteht beim Schmelzen verschiedener Gummiharze (z. B. Galbanum, *Asa foetida*) mit Kaliumhydroxyd und wird praktisch durch Schmelzen der Metaphenolsulfonsäure oder der Metabenzoldisulfonsäure mit Kaliumhydroxyd gewonnen.

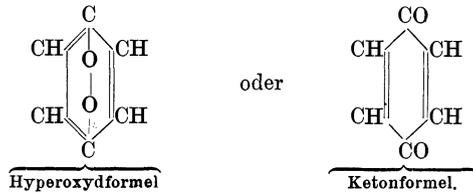
Resorcin kristallisiert in farblosen Tafeln oder Prismen vom Schmelzpunkt 110° — 111° , die sich in 1 T. Wasser, 1 T. Weingeist, leicht in Äther, sowie in Glycerin, schwer in Chloroform und Schwefelkohlenstoff lösen. Die wässrige Lösung (1 + 19) wird durch Bleiessig weiß gefällt (o-Dioxycyclohexadien wird auch von neutralem Bleiacetat gefällt, Resorcin nicht). Erwärmt man 0,05 g Resorcin und 0,1 g Weinsäure und 10 Tropfen Schwefelsäure vorsichtig, so entsteht eine dunkelkarminrote Färbung. Resorcin soll vor Licht geschützt aufbewahrt werden.

Beim Erhitzen von Resorcin mit Phthalsäureanhydrid entsteht Fluorescein. Durch Einwirkung von Brom auf eine Eisessiglösung des Fluoresceins entsteht Tetrabromfluorescein, $C_{20}H_8Br_4O_3$, das Eosin genannt und in der Maßanalyse als Indikator benutzt wird.

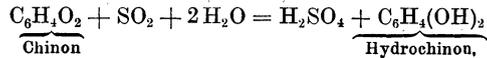
Hydrochinon bildet farblose, bei 169° schmelzende, süß schmeckende Nadeln. Es wird bei der trockenen Destillation der Chinasäure gebildet und praktisch dargestellt aus dem Chinon, einer Verbindung, die bei der Oxydation von Anilin mit Chromsäure entsteht.

Chinone werden diejenigen Verbindungen genannt, in welchen zwei dem Benzolkern angehörende Wasserstoffatome durch zwei Sauerstoffatome meist in Parastellung, selten in Orthostellung ersetzt sind. Man nennt die Chinone hiernach Parachinone bzw. Orthochinone. Metachinone sind nicht bekannt.

Man gibt dem einfachsten Chinon, dem Benzochinon, folgende Konstitutionsformeln:



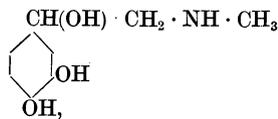
Man gewinnt es, indem man in eine Lösung von Anilin in überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure allmählich unter guter Kühlung gepulvertes Kaliumdichromat einträgt und nach beendeter Reaktion aus dem erkalteten Gemisch das Chinon mit Äther ausschüttelt. Leitet man vor der Ausschüttelung mit Äther Schwefeldioxyd in die Flüssigkeit ein, so wird das Chinon in Hydrochinon übergeführt:



welches beim Ausschütteln mit Äther in diesen übergeht.

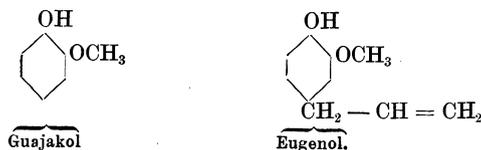
Chinon bildet eigenartig riechende, goldgelbe Prismen vom Schmelzpunkt 116°.

Brenzkatechin ist als solches pharmazeutisch von geringem Interesse, wohl aber sind zu ihm in Beziehung stehende Verbindungen, das Adrenalin, Guajakol und Eugenol, wichtig. Das **Adrenalin** wurde von Takamine aus der Nebenniere isoliert. Es ist das blutdrucksteigernde Prinzip derselben und als o-Dioxyphenyläthanolmethylamin zu bezeichnen:



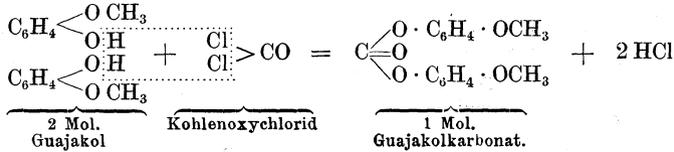
also ein Derivat des Brenzkatechins. Adrenalin ist synthetisch dargestellt worden und kommt in Form des salzsauren Salzes auch als Suprareninhydrochlorid, Paranephrin, Epinephrin, Epirenan in den Verkehr.

Guajakol ist als der Monomethyläther des Brenzkatechins aufzufassen, das Eugenol als ein Guajakol, in welchem ein Kernwasserstoffatom durch die Allylgruppe ersetzt ist:



Guajakol kommt im Buchenholzteer vor und bildet den Hauptbestandteil des daraus durch fraktionierte Destillation gewonnenen **Kreosots**. Reines Guajakol schmilzt bei 28° und siedet über 200° . Es findet in reinem Zustande, sowie als Benzoylverbindung (Benzoylguajakol) oder als Karbonat (Guajacolum carbonicum) arzneiliche Verwendung bei phthisischen Zuständen.

Guajakolkarbonat wird bei der Einwirkung von Kohlenoxychlorid auf Guajakol erhalten:



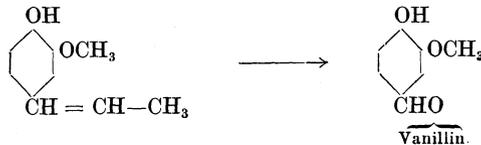
Es ist ein weißes kristallinisches Pulver, leicht löslich in Chloroform und heißem Weingeist, schwer löslich in Äther. Schmelzpt. $86-88^{\circ}$.

Eugenol ist in verschiedenen ätherischen Ölen nachgewiesen worden und bildet den Hauptbestandteil des Nelkenöls (Oleum Caryophyllorum). Es kommt darin auch in kleiner Menge als Acetylverbindung vor. Eugenol siedet bei 274° .

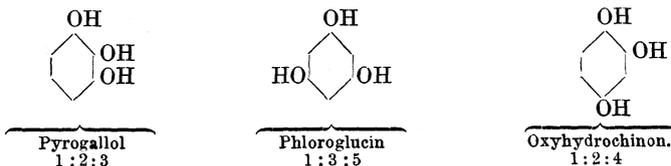
Es dient besonders zur synthetischen Herstellung des Vanillins. Eugenol wird durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge am Rückflußkühler in Isoeugenol umgewandelt, wobei die Allylgruppe des Eugenols in eine Propenylgruppe übergeht:



Bei der Oxydation des Isoeugenols wird der Kohlenwasserstoffrest der Seitenkette, welche durch Doppelbindung mit einem Kohlenstoffatom verbunden ist, abgesprengt und dafür ein O-Atom eingesetzt; es entsteht der Monomethyläther des Protocatechualdehyds oder das Vanillin:

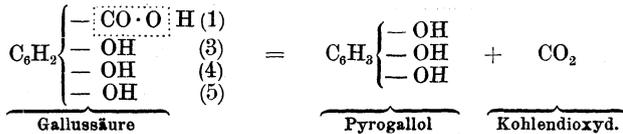


c) Dreiwertige Phenole.



Von diesen Verbindungen wird das Phloroglucin beim Schmelzen verschiedener Harze (Kino, Katechu, Drachenblut) mit Kalium- oder Natriumhydroxyd und bei der Zerlegung verschiedener Glukoside (Phloridzin, Quercetin, Hesperidin) erhalten. Schnell erhitzt, schmilzt es bei 218°. Es kristallisiert mit 2 Mol. Wasser und ist in Wasser, Alkohol und Äther löslich. Es besitzt süßen Geschmack.

Pyrogallol (früher als Pyrogallussäure bezeichnet) entsteht beim Erhitzen der Gallussäure (s. später) für sich oder mit Wasser auf 200° bis 210°. Zweckmäßig nimmt man das Erhitzen in einem Kohlendioxydstrom vor; gegen 200° verflüchtigt sich das Pyrogallol:



Pyrogallol kristallisiert in farblosen, glänzenden Nadeln oder Blättchen, welche sich leicht in Wasser, Alkohol und Äther lösen. Schmelzp. 132°. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimiert es, ohne sich zu zersetzen. Die Lösung des Pyrogallols in Kali- oder Natronlauge nimmt unter Braunfärbung schnell Sauerstoff aus der Luft auf, und es werden im wesentlichen Kohlensäure und Essigsäure gebildet. Man benutzt daher die alkalische Pyrogallollösung in der Gasanalyse zur Bindung und quantitativen Bestimmung von freiem Sauerstoff in Gasgemengen. Die große Aufnahmefähigkeit für Sauerstoff äußert das Pyrogallol auch gegenüber Gold-, Silber- und Quecksilbersalzen, welche es zu Metallen reduziert.

Die wässrige Lösung des Pyrogallols wird durch eine frisch bereitete Lösung von Ferrosulfat indigoblau, durch Ferrichloridlösung braunrot gefärbt.

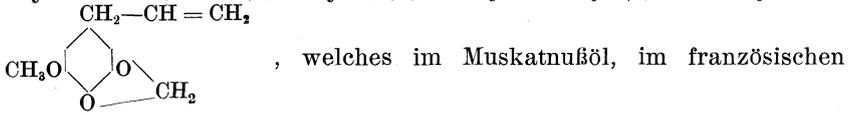
Anwendung. Bei Psoriasis, bei Eczema marginatum und bei Lupus. Als Applikationsform dient vorzugsweise Salbe 1 : 10 bis 20, bei Ozaena 2 proz. wässrige Lösung. Innerlich bei Lungen- und Magenblutung 0,05 g mehrmals täglich. Vor Licht geschützt aufzubewahren!

4. Phenoläther.

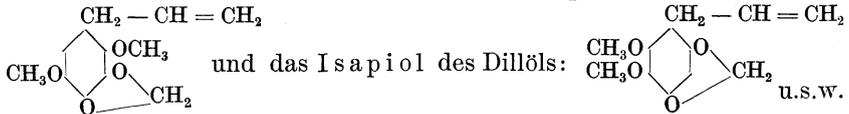
Unter Phenoläthern versteht man alkylierte Phenole, d. h. Phenole, deren Hydroxylwasserstoffatome durch Alkylgruppen ersetzt sind. Man gewinnt die Phenoläther durch Behandeln von Alkali-phenolaten mit Alkyljodiden. Der Methyläther des Phenols heißt Anisol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$, der Äthyläther Phenetol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$. Viele Phenoläther finden sich in der Natur, besonders als Bestandteile ätherischer Öle.

Zu solchen gehören das Eugenol, das Asaron, ein Propenyltrimethoxybenzol $\text{CH}_3\text{O} \begin{array}{c} \diagup \text{---} \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \text{OCH}_3 \end{array}$, welches im Hasel-

wurz-, im Matico- und im Kalmusöl aufgefunden worden ist, das Myristicin, ein (1) Allyl (3,4) Methylendioxy (5) methoxybenzol



Petersilienöl und in Maticoölen vorkommt, das Apioöl des Petersilienöls:



5. Aromatische Aldehyde.

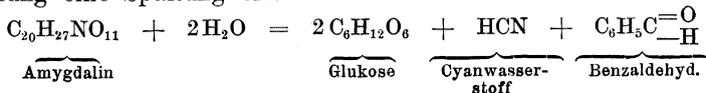
Die aromatischen Aldehyde sind wie diejenigen der Fettreihe durch die einwertige Gruppe CHO gekennzeichnet. Sie entstehen durch Oxydation primärer aromatischer Alkohole.

Von aromatischen Aldehyden sind pharmazeutisch wichtig Benzaldehyd, Zimtaldehyd und Salicylaldehyd.

Benzaldehyd (Bittermandelöl), $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHO}$. Bei der Einwirkung von Chlor auf siedendes Toluol wird zunächst Benzylchlorid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$, gebildet, welches bei der Behandlung mit Wasser Benzylalkohol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, liefert. Unterwirft man diesen einer vorsichtig geleiteten Oxydation, so geht er in Benzaldehyd über.

Das durch weitere Einwirkung von Chlor auf Benzylchlorid entstehende Benzalchlorid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2$, liefert beim Kochen mit Wasser direkt Benzaldehyd.

Benzaldehyd entsteht auch bei der Oxydation der Zimtsäure. Ferner wird Benzaldehyd gebildet durch Zerlegung eines in den bitteren Mandeln, in Pfirsichkernen und anderen Pflanzenteilen aus den Familien der Amygdaleae und Pomaceae vorkommenden Glukosides, des Amygdalins. Die bitteren Mandeln enthalten gegen 3% davon und ein Ferment, das Emulsin, welches bei Gegenwart von Wasser zersetzend auf das Amygdalin einwirkt. Bittere Mandeln sind in trockenem Zustande geruchlos; stößt man sie jedoch mit Wasser zu einem Brei an, so verbreitet sich ein ätherischer (sog. Bittermandelöl-) Geruch, indem das Amygdalin im Sinne folgender Gleichung eine Spaltung erfährt:



Unterwirft man den mit Wasser verdünnten Brei aus bitteren Mandeln der Destillation, so geht in das wässrige Destillat neben kleinen Mengen nebenher gebildeter Produkte im wesentlichen Cyanwasserstoff und Benzaldehyd, bzw. eine Verbindung beider, der Benzaldehydcyanwasserstoff, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} \text{---} \text{OH} \\ \text{---} \text{H} \\ \text{---} \text{CN} \end{array}$, über. Dieses wässrige Destillat wird unter dem Namen Bittermandelwasser,

Aqua Amygdalarum amararum, arzneilich verwendet. Es wird mit Wasser und Weingeist verdünnt, so daß 1000 T. Flüssigkeit 1 T. Cyanwasserstoff enthalten.

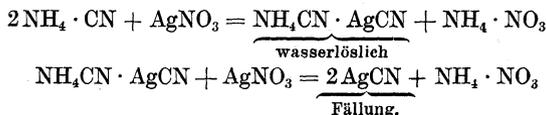
Bereitung von Bittermandelwasser. 12 T. grob gepulverte bittere Mandeln werden ohne Erwärmung durch Pressen soweit wie möglich von dem fetten Öl befreit, dann in ein mittelfeines Pulver verwandelt. Dieses wird, mit 20 T. destilliertem Wasser gut gemischt, in eine geräumige Destillierblase gebracht, welche so eingerichtet ist, daß gespannte Wasserdämpfe hindurchstreichen können. Man überläßt zweckmäßig 12 Stunden sich selbst und destilliert vorsichtig bei sorgfältiger Abkühlung 9 T. in eine Vorlage ab, welche 3 T. Weingeist enthält. Alsdann fängt man gesondert 3 T. eines zweiten Destillats auf. Die Destillate werden auf ihren Gehalt an Cyanwasserstoff geprüft; das erste Destillat wird nötigenfalls mit einer Mischung aus 1 T. Weingeist und 3 T. des zweiten Destillats soweit verdünnt, daß in 1000 T. 1 T. Cyanwasserstoff enthalten ist. Spez. Gew. 0,970–0,980.

Bei einem Gehalt von gegen 35% fettem Öl liefern die bitteren Mandeln ungefähr die doppelte Menge an Bittermandelwasser (auf ungepreßte Mandeln bezogen), welches der Vorschrift des Deutschen Arzneibuches Genüge leistet.

Gehaltsbestimmung von Aqua Amygdalarum amararum.

Werden 10 ccm Bittermandelwasser mit 0,8 ccm Zehntel-Normal-Silbernitrat und einigen Tropfen Salpetersäure vermischt, und wird vom entstandenen Niederschlage abfiltriert, so muß das Filtrat den eigenartigen Geruch des Bittermandelwassers zeigen und darf durch weiteren Zusatz von Zehntel-Normal-AgNO₃ nicht mehr getrübt werden. Da 1 ccm der letzteren = 0,002702 g HCN anzeigt, so werden durch 0,8 ccm in 10 ccm Bittermandelwasser 0,8 · 0,002702 = 0,0021616 g, in 100 ccm Bittermandelwasser = 0,021616 g und unter Berücksichtigung des spezifischen Gewichtes $\frac{0,021616}{0,970} =$ rund 0,021% freier

Cyanwasserstoff angezeigt. Der als Benzaldehydcyanhydrin im Bittermandelwasser gebundene Cyanwasserstoff wird durch Silbernitrat nicht gefällt. Den Gesamtcyanwasserstoffgehalt läßt das Arzneibuch nach der Liebigschen Methode bestimmen. Diese beruht darauf, daß bei der Einwirkung von Silbernitrat auf Cyankalium oder Cyanammonium erst dann eine Fällung von Cyansilber erfolgt, wenn das anfänglich entstehende wasserlösliche Doppelcyansalz mit einem Überschuß von Silbernitrat versetzt wird:



25 ccm Bittermandelwasser, mit 100 ccm Wasser verdünnt, versetze man mit 1 ccm Ammoniakflüssigkeit und mit 2 ccm Kaliumjodidlösung und füge unter fortwährendem Umrühren so lange Zehntel-Normal-Silbernitratlösung hinzu, bis eine bleibende weißliche Trübung eingetreten ist. Es müssen hierzu mindestens 4,5 und dürfen höchstens 4,8 ccm Silbernitratlösung erforderlich sein.

Hierdurch wird ein Prozentgehalt von mindestens 0,099 bis höchstens 0,107% HCN im Bittermandelwasser festgestellt.

Anwendung. Innerlich gegen Hustenreiz und Magenschmerzen, Dosis 0,5 g bis 1 g mehrmals täglich. Vielfach gemeinsam mit Morphium als schmerzstillendes Mittel. Für Aqua Lauro-Cerasi darf Bittermandelwasser abgegeben werden. Vor Licht geschützt und vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzelgabe 2,0 g! Größte Tagesgabe 6,0 g!

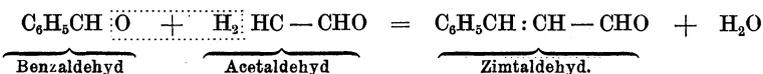
Durch Destillation der Kirschlorbeerblätter (von *Prunus Laurocerasus*) mit Wasserdämpfen erhält man Kirschlorbeerwasser, Aqua Laurocerasi, welches mit dem Bittermandelwasser fast völlige Übereinstimmung zeigt und ebenfalls mit 1/10 0/0 Cyanwasserstoffgehalt medizinisch benutzt wird.

Das durch Destillation von bitteren Mandeln mit Wasserdämpfen gewonnene Bittermandelöl ist wegen seines Cyanwasserstoffgehaltes stark giftig. Mit Hilfe von verdünnter Kali- oder Natronlauge kann man dem Bittermandelöl den Cyanwasserstoff entziehen. Ein solches Bittermandelöl befindet sich im Handel unter der Bezeichnung Oleum Amygdalarum amararum sine acido hydrocyanico.

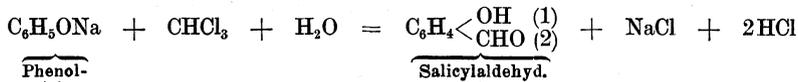
Reiner Benzaldehyd, das sog. künstliche Bittermandelöl, ist eine farblose oder etwas gelbliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 177—179°, welche schon durch die Oxydationswirkung der Luft in Benzoësäure übergeht. Man prüft den medizinisch verwendeten Benzaldehyd auf Blausäure, Nitrobenzol und Chlorverbindungen (s. Arzneibuch). Zum Nachweis der letzteren kann man ein zusammengefaltetes Stückchen Filtrierpapier mit 5 bis 6 Tropfen Benzaldehyd tränken und es in einer Porzellanschale unter einem großen, innen mit Wasser angefeuchteten Becherglase verbrennen. Nach der Verbrennung spült man den Inhalt des Becherglases mit wenig Wasser auf ein Filter. Enthielt der Benzaldehyd Chlorverbindungen, so scheidet das mit Salpetersäure angesäuerte Filtrat auf Zusatz von Silbernitratlösung Chlorsilber ab.

Zimtaldehyd, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CHO$, aufzufassen als β -Phenylacrolein, ist der Hauptbestandteil des Zimtöles, Oleum Cassiae, dessen Geruch er bedingt. Zimtaldehyd entsteht bei der Oxydation des Zimtalkohols, des Styrons, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2OH$, welches in Form seines Zimtsäureesters im flüssigen Styrax vorkommt.

Künstlich erhält man Zimtaldehyd durch Einwirkung von Salzsäuregas oder Natronlauge oder Natriumäthylat auf ein Gemisch von Benzaldehyd und Acetaldehyd (Perkinsche Synthese):



Salicylaldehyd, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CHO \\ OH \end{array} \right.$ ⁽¹⁾ oder Ortho-Oxybenzaldehyd findet sich im ätherischen Öl von *Spiraea Ulmaria* und wurde früher salicylige oder spiroylige Säure genannt. Synthetisch gewinnt man ihn durch Erhitzen von alkalischer Phenollösung mit Chloroform:



Von dem gleichzeitig sich bildenden p-Oxybenzaldehyd wird der Salicylaldehyd durch Destillation mit Wasserdämpfen, womit er leicht flüchtig ist, getrennt.

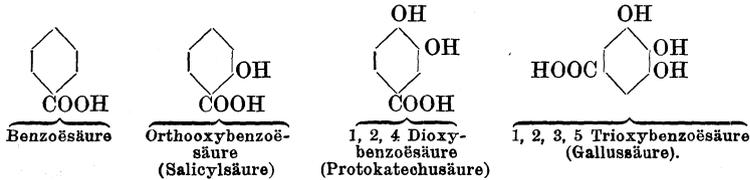
6. Aromatische Säuren.

Wie die Säuren der Fettreihe sind auch die aromatischen Säuren durch die einwertige Carboxylgruppe — COOH gekennzeichnet, welche entweder sich an einem Kernkohlenstoffatom des Benzols oder seiner Homologen oder in Seitenketten derselben befindet.

Man unterscheidet zwischen ein- und mehrbasischen aromatischen Säuren, je nach der Anzahl der in der Molekel enthaltenen Carboxylgruppen.

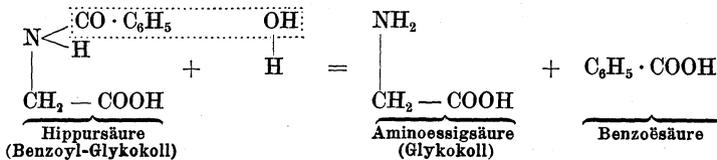
Eine einbasische, am Kern carboxylierte Säure ist die Benzoësäure, $C_6H_5 \cdot C \begin{smallmatrix} =O \\ -OH \end{smallmatrix}$, eine in der Seitenkette carboxylierte einbasische Säure die Zimtsäure, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C \begin{smallmatrix} =O \\ -OH \end{smallmatrix}$. Zu den zweibasischen Säuren gehört die Phthalsäure, $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CO \cdot OH \\ CO \cdot OH \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} (1) \\ (2) \end{smallmatrix}$.

Auch kennen wir in der aromatischen Reihe Oxysäuren (den Alkoholsäuren der Fettreihe entsprechend), z. B. **Salicylsäure**, **Protokatechusäure** und **Gallussäure**:

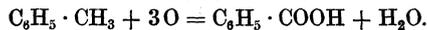


Die Oxysäuren besitzen zufolge ihrer an Kernkohlenstoffatome geketteten Hydroxyl-Gruppen phenolartige Eigenschaften.

Benzoësäure, Acidum benzoicum, $C_6H_5 \cdot COOH$. Benzoësäure kommt sowohl frei, wie in Form von Estern vor. In ungebundenem Zustande findet sich Benzoësäure in der Siam- und Sumatrabenzoe. Verestert ist sie im Perubalsam und Tolubalsam enthalten. Auf künstlichem Wege wird sie bei der Oxydation des Benzaldehyds, beim Behandeln von Benzotrchlorid mit heißem Wasser, bei der Spaltung der im Harn der Pflanzenfresser vorkommenden Hippursäure durch Fäulnis:



sowie endlich bei der Oxydation von Toluol mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure gewonnen:



Die künstliche Benzoësäure des Handels, *Acidum benzoicum artificiale*, wird meist durch Zersetzen des Benzotrichlorids mit Wasser dargestellt. Für den pharmazeutischen Gebrauch soll die Benzoësäure durch Sublimation aus Siambenzoë bereitet werden. Sumatrabenzoë liefert eine zintsäurehaltende Benzoësäure und ist von dem medizinischen Gebrauch ausgeschlossen.

Zur Darstellung kleiner Mengen Benzoësäure schüttet man auf einen flachen Tiegel aus Gußeisen oder Eisenblech (Abb. 63) eine 2 bis 3 cm hohe Schicht grob gepulvertes Benzoëharz, bedeckt mit einer Scheibe lockeren Filtrierpapieres (*o*), welches mit einer Nadel vielfach durchlocht ist, und stülpt darüber eine aus starkem Papier gedrehte Tüte, die bei *d* mittelst eines Bindfadens befestigt wird. Man setzt den Tiegel in ein Sandbad oder auf eine heiße Herdplatte und sorgt dafür, daß der Tiegelinhalt zwischen 130° und 140° einige Stunden lang erhitzt bleibt, welche Temperatur durch ein eingesetztes Thermometer beobachtet werden kann. In der Tüte haben sich nach einiger Zeit Benzoësäurekristalle angesetzt. Die Scheibe *o* dient dazu, das Zurückfallen der letzteren in den Tiegelinhalt zu verhindern.

Die Gewinnung von Benzoësäure im großen erfolgt in Apparaten, wie ein solcher in Abb. 64 abgebildet ist.

a ist ein kasserolleartiges Gefäß, dessen Boden mit einer 1 cm hohen Sandschicht bedeckt ist und das tiegelförmige Einsatzgefäß (Abb. 65) trägt. Dieses reicht mit seinem Rande nahe an die Rohrmündung des Kastens *b*, wird mit trockenem Sande umgeben und zu $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ mit gepulvertem Benzoëharz gefüllt. Das aus dem Deckel hervorragende Thermometer *t* taucht in das Benzoëharz ein und gestattet, die Temperatur, welche auf gegen 140° zu halten ist, zu beobachten.

Der aus Holz bestehende Kasten *b* ist mit glattem Papier ausgeklebt, weist durch die Wände *g* und *h* dem Benzoësäuredampf einen größeren Weg an und steht mit dem Schornstein *d* in Verbindung. Durch das nach unten gerichtete, an das Gefäß *a* angesetzte Rohr *ce* tritt in der Richtung des Pfeiles kalte Luft ein und bewirkt eine Fortführung des Benzoësäuredampfes. Der Luftzug wird durch eine am Schornstein angebrachte Verschlufkappe *f* geregelt. — Gutes Benzoëharz liefert, in diesem Apparat der Sublimation unterworfen, gegen 20% Benzoësäure. Um die letzten Anteile im Harz zurückbleibender Säure noch zu gewinnen, kocht man den Rückstand mit Sodalösung aus und fällt die Benzoësäure durch Ansäuern des Filtrats mit verd. Schwefelsäure. Die solcherart erhaltene Benzoësäure wird meist bei einer neuen Verarbeitung von Harz mit in das Sublimiergefäß gegeben.

Die durch Sublimation gewonnene Benzoësäure bildet weißliche, später gelblich bis bräunlichgelb werdende Blättchen oder nadelartige Kristalle von seidenartigem Glanze, benzoëartigem und zugleich brenzlichem Geruche. In etwa 370 T. kaltem Wasser, reichlich in siedendem Wasser, sowie in Weingeist, Äther und Chloroform ist sie löslich und mit Wasserdämpfen flüchtig.

Die gelbliche Färbung dieser Benzoësäure rührt von den nicht unangenehm riechenden Nebenprodukten der trockenen Destillation des Benzoëharzes her. Reine Benzoësäure bildet farblose, glänzende, geruchlose Nadeln, welche bei 121° schmelzen und schon weit unter ihrem Siedepunkt (250°) sublimieren.

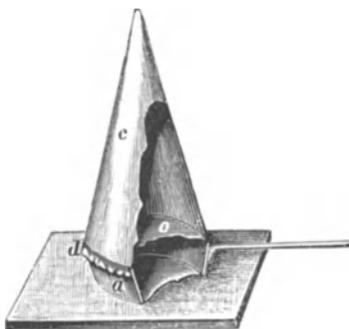


Abb. 63. Vorrichtung zur Benzoësäuresublimation.

Bei der Prüfung der Benzoëssäure wird Rücksicht genommen auf Zimtsäure und die chlorhaltige synthetische Benzoëssäure. Eine derartig verunreinigte Benzoëssäure ist für den pharmazeutischen

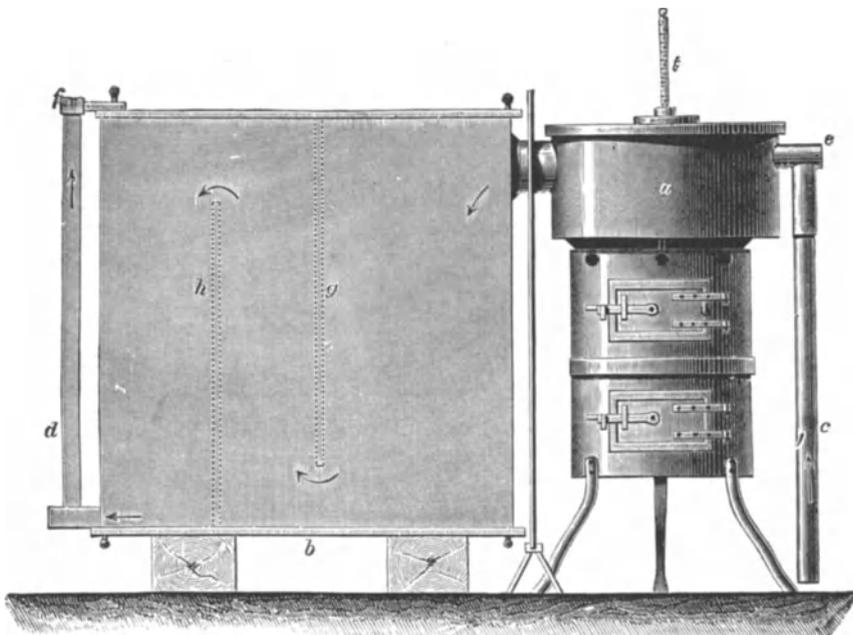


Abb. 64. Vorrichtung zur Sublimation von Benzoëssäure nach Hager.

Gebrauch zu verwerfen. Benzoëssäure soll empyreumatische Stoffe enthalten, deren Anwesenheit durch die Reduktionsfähigkeit gegenüber Permanganat festgestellt wird. (Über die Prüfung s. Arzneibuch.)

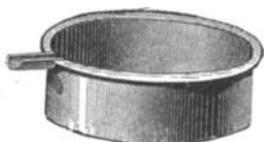


Abb. 65. Tiegelförmiges Einsatzgefäß.

Anwendung. Benzoëssäure wird als Expektorans und Excitans innerlich in Pulver- oder Pillenform von 0,1 g bis 0,5 g mehrmals täglich, als Antipyretikum [zu 0,5 g bis 1 g] 1- bis 3stündlich gebraucht. Als Zusatz zu Tinct. Opii benzoica.

Zu der Benzoëssäure in naher Beziehung steht der Abkömmling einer Sulfonbenzoëssäure, das als Süßstoff benutzte **Saccharin**.

Saccharin ist als o-Anhydrosulfaminbenzoëssäure oder Benzoëssäuresulfinid zu bezeichnen. Man gewinnt es, indem man Toluol durch Einwirkung von Schwefelsäure in ein Gemisch von o- und p-Toluolsulfonsäure verwandelt. Nur die erstere ist für die Saccharinfabrikation von Wert. Man führt sie mittelst Phosphorpentachlorids in das o-Toluolsulfochlorid $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ SO_2Cl \end{matrix} (1)$ über, welches durch Behandeln mit Ammoniak o-Toluolsulfamid $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ SO_2NH_2 \end{matrix} (2)$ bildet. Dieses wird mit Kaliumpermanganat der Oxydation unterworfen, wobei

zunächst o-Sulfaminbenzoesäure entsteht, die unter Wasserabspaltung in die Anhydrosäure übergeht.

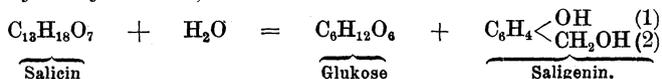


Das Saccharin besitzt die 500fache Süßkraft des Rohrzuckers. Das Natriumsalz wird gebildet durch Substitution des Imidwasserstoffs durch Natrium und ist in Wasser leicht löslich. Das kristallwasserhaltige Natriumsalz führt den Namen Kristallose.

Salicylsäure, Orthooxybenzoesäure, Acidum salicylicum, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{COOH} \text{ (2)} \\ \text{OH} \text{ (1)} \end{array}$. Salicylsäure findet sich als Methylester in dem ätherischen Öl von Gaultheria procumbens (Wintergreenöl), in dem ätherischen Öl der Betula lenta, in der Senegawurzel u. s. w.

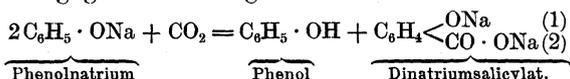
Salicylsäure wird aus dem in der Weidenrinde vorkommenden Glukosid Salicin (nach diesem Stoff trägt sie ihren Namen) erhalten.

Das Salicin zerfällt durch Emulsin in Glukose und Saligenin (Orthooxybenzylalkohol):



Das Saligenin geht bei der Oxydation in Salicylaldehyd und weiterhin in Salicylsäure über.

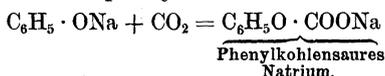
Zur synthetischen Darstellung der Salicylsäure nach Kolbes Verfahren wird Phenol (Karbolsäure) in Natronlauge gelöst, das sich bildende Phenolnatrium zur staubigen Trockene abgedampft und in einem Kohlensäurestrom mehrere Stunden lang auf 180° erhitzt. Es beginnt Phenol abzudestillieren. Man setzt das Erhitzen fort, solange noch Phenoldämpfe auftreten, indem man die Temperatur allmählich auf gegen 220° steigert:



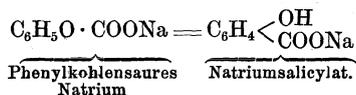
Man löst das entstandene Dinatriumsalicylat in Wasser und scheidet die Salicylsäure durch Salzsäure ab.

Verwendet man an Stelle des Phenolnatriums Phenolkalium bei obigem Prozeß, so wird nicht Salicylsäure, sondern im wesentlichen die isomere Paraoxybenzoesäure gebildet.

Nach dem Kolbeschen Darstellungsverfahren wird nur die Hälfte des Phenols in Salicylsäure umgewandelt. Die Gesamtmenge Phenol läßt sich nach Schmitt zur Gewinnung von Salicylsäure nutzbar machen, wenn man wie folgt verfährt. Trockenes Phenolnatrium wird im Autoklaven unter Abkühlung und unter Druck mit Kohlendioxyd gesättigt, wodurch phenylkohlen-saures Natrium entsteht:



das sich beim Erhitzen auf 120° bis 130° zu Natriumsalicylat umlagert :



Die aus dem Natriumsalicylat mittelst Salzsäure abgeschiedene Salicylsäure wird durch Umkristallisieren aus Wasser oder besser durch Sublimation gereinigt.

Salicylsäure bildet leichte, weiße, nadelförmige Kristalle oder ein lockeres, weißes kristallinisches, geruchloses Pulver von süßlich-saurem, kratzendem Geschmack, in etwa 500 T. Wasser von 15° und in 15 T. siedendem Wasser, leicht in heißem Chloroform, sehr leicht in Weingeist und in Äther löslich. Der Schmelzpunkt der reinen Säure liegt bei 157°. Ein Gehalt an Kresotinsäuren ($\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{COOH}$), entstanden bei Verwendung eines kresolhaltigen Phenols zur Darstellung der Salicylsäure, drückt den Schmelzpunkt herab. Wird Salicylsäure über den Schmelzpunkt hinaus erhitzt, so verflüchtigt sie sich bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt, sei schnellem Erhitzen unter Entwicklung von Phenol. Die wässrige Lösung der Salicylsäure wird durch Ferrichloridlösung dauernd blauviolett, in starker Verdünnung violettrot gefärbt. Über die Prüfung der Salicylsäure s. Arzneibuch.

Beim Kochen der wässrigen Lösung verflüchtigt sich Salicylsäure mit den Wasserdämpfen. Beim Kochen von Salicylsäure mit Essigsäure (besser Essigsäureanhydrid) entsteht Acetylsalicylsäure, $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{O} \cdot \text{COCH}_3 \\ \text{COOH} \end{array} \right.$, vom Schmelzpunkt 135°, die unter dem Namen Acidum acetylosalicylicum oder Aspirin an Stelle der Salicylsäure medizinische Verwendung findet.

Anwendung. Salicylsäure wird äußerlich in Form von Lösungen, Salben, Streupulvern u. s. w. bei der Wundbehandlung, bei Haut-, Mund- und Zahnkrankheiten, innerlich gegen akuten Gelenkrheumatismus und Hemicranie, als Antipyretikum verwendet. Bei Gastritis und Cystitis 0,1 g bis 0,5 g.

Acetylsalicylsäure wird besonders bei Influenza, Erkältungen, Gelenk- und Muskelrheumatismus, Neuralgien gerühmt. Dosis 0,5 bis 1,0 g bei Erwachsenen mehrmals täglich.

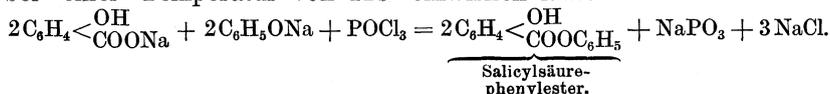
Von den Salzen der Salicylsäure sind erwähnenswert Natriumsalicylat, das basische Wismut- und basische Quecksilbersalicylat, von den Estern der Salicylsäuremethyl-ester (Wintergreenöl) und Salicylsäurephenylester (Salol).

Natriumsalicylat, Salicylsaures Natrium, Natrium salicylicum, $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{COONa} \end{array} \right.$ [1,2], wird dargestellt durch Verreiben von 16,5 T. reiner Salicylsäure und 10 T. Natriumbikarbonat mit wenig destilliertem Wasser in einer Porzellanschale und Eintrocknen auf dem Wasserbade. Das trockene Natriumsalicylat wird aus ätherhaltigem Alkohol umkristallisiert und bildet kleine, grauglänzende, schuppige Kristalle, welche von Wasser zu einer neutralen, süßlich

schmeckenden Flüssigkeit gelöst werden. Arzneilich wird Natrium-salicylat bei Gelenkrheumatismus, Gicht u. s. w. verwendet. Über die Prüfung s. Arzneibuch.

Salicylsäuremethylester, Gaultheriaöl, Wintergreenöl, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{CO} \cdot \text{OCH}_3 \end{smallmatrix}$, [1,2], wird künstlich dargestellt durch Destillation eines Gemenges aus 2 T. Salicylsäure, 2 T. Methylalkohol und 1 T. konzentrierter Schwefelsäure oder durch Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung der Salicylsäure in Methylalkohol. Salicylsäuremethylester ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 224°.

Salicylsäurephenylester, Phenylsalicylat, Phenylum salicylicum, Salol, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{COOC}_6H_5 \end{smallmatrix}$, [1,2], ist zu betrachten als Salicylsäure, deren Carboxylwasserstoff durch den einwertigen Phenylrest $-C_6H_5$ ersetzt ist. Man gewinnt Salol, indem man auf ein Gemenge von Natriumsalicylat und Phenolnatrium Phosphoroxychlorid bei einer Temperatur von 125° einwirken läßt:



Aus Alkohol kristallisiert, bildet Salol ein weißes, kristallinisches Pulver von schwach aromatischem Geruch und Geschmack, welches bei gegen 42° schmilzt, fast unlöslich in Wasser ist und sich in 10 T. Weingeist und 0,3 T. Äther löst. Über die Prüfung s. Arzneibuch.

Anwendung. Als Antirheumatikum, Dosis 1 g bis 2 g mehrmals täglich. Bei Blasenkatarrh 1 g bis 2 g 3 mal täglich bis 3stündlich. Als Streupulver bei chronischen Unterschenkelgeschwüren, bei Dysenterie der Kinder, Dosis 0,15 g 3stündlich.

Anissäure, p-Methoxybenzoësäure , wird durch Oxydation des Anethols, des Hauptbestandteiles des Anisöles, ge-

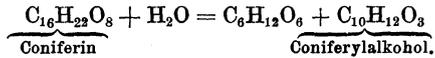
wonnen. Anethol ist ein p-Propenylanisol , das bei der Oxydation mit Chromsäure zunächst in Anisaldehyd

, bei weiterer Oxydation in Anissäure übergeht. Sie bildet bei 185° schmelzende Kristalle.

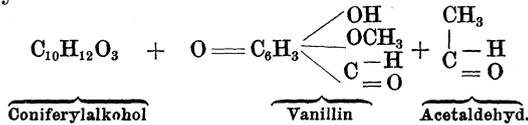
Protokatechusäure, Dioxybenzoësäure, $C_6H_3 \begin{smallmatrix} -\text{OH} & (1) \\ -\text{OH} & (2) \\ -\text{COOH} & (4) \end{smallmatrix}$

entsteht beim Schmelzen vieler Harze mit Kaliumhydroxyd. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 190°.

Ein Abkömmling des dieser Säure entsprechenden Aldehyds ist das Vanillin, der riechende Stoff der Vanilleschoten. Vanillin ist als der Monomethyläther des Protokatechualdehyds aufzufassen. Künstlich kann dieser Stoff aus dem Coniferin gewonnen werden, einem in dem Cambialsafte der Nadelhölzer vorkommenden Glukoside. Dieses zerfällt bei der Einwirkung verdünnter Säuren in Glukose und Coniferylalkohol:

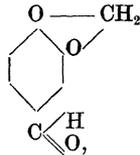


Coniferylalkohol geht bei der Oxydation (mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure) in Vanillin über bei gleichzeitiger Bildung von Acetaldehyd:

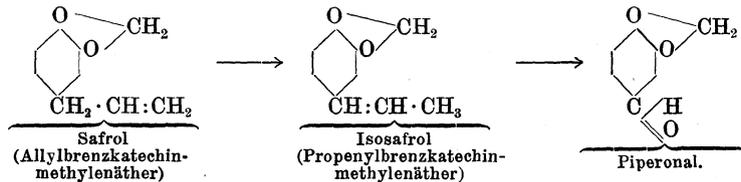


Auch bei der Oxydation des durch alkoholische Kalilauge aus dem Eugenol durch Atomumlagerung entstandenen Isoeugenols mit Kaliumpermanganat wird Vanillin erhalten (s. Eugenol S. 365).

Der Methylenäther des Protokatechualdehyds ist das Piperonal oder Heliotropin:



eine angenehm nach Heliotrop duftende Substanz, welche bei 37⁰ schmilzt und bei 263⁰ siedet. Sie bildet sich bei der Oxydation der bei der Spaltung des Pfefferalkaloids Piperin entstehenden Piperinsäure und wird synthetisch aus dem Safrol, bzw. Isosafrol durch Oxydation gewonnen.



Gallussäure, Trioxybenzoësäure, Acidum gallicum, $\text{C}_6\text{H}_2 \begin{cases} (\text{OH})_3 \\ \text{COOH} \end{cases}$, kommt im chinesischen Tee, im Sumach, in den Divi-Divi-Schoten (*Caesalpinia Coriaria*), in den Galläpfeln vor. Sie wird beim Kochen des Tannins mit verdünnten Säuren oder Alkalien, sowie bei der Gärung von Tanninlösungen erhalten. Gallussäure kristallisiert in farblosen, seidenglänzenden Nadeln, welche in 100 T. kaltem und in 3 T. siedendem Wasser löslich sind. Wird sie über ihren Schmelzpunkt, welcher bei gegen 220⁰ liegt, erhitzt, so zerfällt sie in Pyrogallol und Kohlendioxyd (s. Pyrogallol).

In naher Beziehung zur Gallussäure steht die Gallusgerbsäure oder das Tannin, ein zu den Gerbstoffen oder Tannoiden gerechneter Stoff.

Die Gerbstoffe oder Gerbsäuren sind im Pflanzenreich sehr verbreitet. Sie sind wasser- und alkohollöslich; viele schmecken herb zusammenziehend, werden durch Eisenoxydul- bzw. Eisenoxydsalze blau oder grün gefärbt, fällen Leim- und Alkaloidlösungen und führen tierische Häute in Leder über. Bleiacetat und Bleiessig fällen die Gerbstoffe aus ihren Lösungen. Einige Gerbstoffe werden durch Ammoniumsulfat aus ihren Lösungen abgeschieden, viele durch Natriumchlorid, Schwefelsäure u. s. w. Einige Gerbstoffe scheinen Glukoside der Gallussäure, andere Phloroglucide derselben und anderer Oxyssäuren zu sein. Es herrscht noch sehr wenig Klarheit auf dem ganzen Gebiete.

Gallusgerbsäure, Tannin, Gerbsäure, *Acidum tannicum*, findet sich in den kleinasiatischen Galläpfeln (*Gallae turticae*), welche auf den Blattknospen und jüngeren Ästen von *Quercus lusitanica* var. *tinctoria* durch den Stich der Gallwespe, *Cynips gallae tinctoriae*, entstehen, zu 50 bis 60%, ferner in den chinesischen Galläpfeln (*Gallae chinenses*), die auf den Blattstielen und Zweigen von *Rhus semialata* infolge des Stiches der *Aphis chinensis* vorkommen, zu 60—75% und in mehreren anderen Gallen verschiedener *Quercus*-Arten.

Zur Darstellung des Tannins dienen sowohl die kleinasiatischen sowie die chinesischen Gallen.

Um kleine Mengen Tannin aus Galläpfeln darzustellen, bedient man sich eines Scheidetrichters. Man füllt diesen mit grob zerstoßenen, vom Pulver durch Absieben befreiten Galläpfeln und überschichtet mit einem Gemisch aus 4 T. Äther und 1 T. Weingeist, so daß die Flüssigkeit einige Zentimeter über den Galläpfeln steht. Nach 2 Tagen läßt man die gefärbte Flüssigkeit durch Öffnen des Stopfens ablaufen, übergießt nochmals mit dem Alkohol-Äther-Gemisch und läßt nach eintägiger Einwirkung wiederum ab. Man sammelt die alkohol-ätherischen Extraktlösungen, filtriert nach dem Absetzen und schüttelt in einem Scheidetrichter mit $\frac{1}{3}$ Raumteil destilliertem Wasser. Es bilden sich hierbei drei Schichten, deren untere eine alkoholisch-wässrige Tanninlösung ist, deren mittlere wässrige nur wenig Tannin enthält, und deren obere eine ätherische Lösung von Fett, Harz, Farbstoff, Gallussäure, Ellagsäure u. s. w. darstellt. Die unteren beiden Schichten werden von der oberen Flüssigkeitsschicht gesondert, bei gelinder Wärme, am besten im Vakuum, abgedunstet und der völlig trockene Rückstand zu einem sehr feinen Pulver zerrieben.

Die Darstellung des Tannins im großen geschieht im wesentlichen nach den gleichen Grundsätzen wie den vorstehend erörterten.

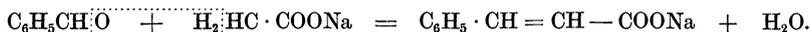
Man kennt im Handel neben dem gewöhnlichen Tannin auch ein *Acidum tannicum levissimum* oder Schaumtannin, welches durch Aufstreichen konzentrierter Tanninlösungen auf Glasplatten, Trocknen, Abstreichen mit einem Messer und Zerreiben bereitet wird. — Eine zu feinen Fäden ausgezogene dicke Tanninlösung verliert in erwärmten Räumen schnell Feuchtigkeit und liefert beim Zerbrechen der trockenen goldgelben Fäden das sog. Kristalltannin. Die technischen Tannine werden durch Ausziehen der Galläpfel mit Wasser und Eindunsten der erhaltenen Lösungen zur Trockene bereitet.

Gallusgerbsäure bildet ein schwach gelbliches Pulver oder eine glänzende, wenig gefärbte, lockere Masse, welche mit 1 T. Wasser sowie mit 2 T. Weingeist eine klare, eigentümlich riechende, sauer

7. Ungesättigte aromatische Säuren mit Carboxyl in der Seitenkette.

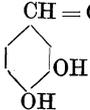
Zimtsäure, β -Phenylacrylsäure, $C_6H_5CH:CH \cdot COOH$, findet sich teils frei, teils verestert im Perubalsam, Tolubalsam, im Styrax und wird bei der Oxydation des Zimtaldehyds erhalten, welcher als wesentlicher Bestandteil im Zimtöl (Oleum Cassiae) vorkommt.

Technisch vorteilhaft gewinnt man Zimtsäure nach dem Perkin'schen Verfahren durch Erhitzen eines Gemenges von Benzaldehyd, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid:



Reine Zimtsäure ist eine aus Wasser in Nadeln kristallisierende Substanz vom Schmelzp. 133° . Sie löst sich in 3500 Teilen Wasser von 17° , leicht in heißem Wasser.

Eine *Ortho*-Oxyzimtsäure, , kommt in zwei Formen, als Cumarsäure und Cumarinsäure, vor. Sie ist nur in ihren Salzen bekannt und geht, aus diesen frei gemacht, unter Wasserabspaltung in Cumarin, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH} = \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{matrix} \text{CO}$, über. Cumarin ist der Riechstoff des Waldmeisters (*Asperula odorata*), der Tonkabohnen, des Wiesen-Ruchgrases (*Anthoxanthum odoratum*), des Steinklees (*Melilotus officinalis*).

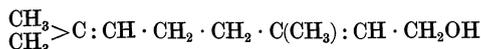
Eine 3,4 Dioxyzimtsäure, , ist die **Kaffeensäure**.

8. Hydroaromatische Verbindungen (Terpene und Kampfer).

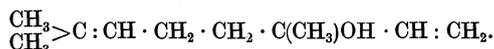
Als hydroaromatische Stoffe bzw. Derivate solcher sind die Terpene aufzufassen, die in vielen ätherischen Ölen vorkommenden Kohlenwasserstoffe, $C_{10}H_{16}$, und die von ihnen sich ableitenden sauerstoffhaltigen Verbindungen. Neben den Terpenen finden sich Sesquiterpene, $C_{15}H_{24}$ und Hemiterpene, C_8H_{14} , in ätherischen Ölen.

Die von den Terpenen sich ableitenden Alkohole und Ketone heißen Kampfer.

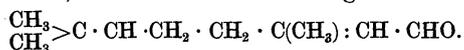
Olefinische Terpenalkohole sind das im Rosen-, Geranium-, Pelargoniumöl vorkommende Geraniol:



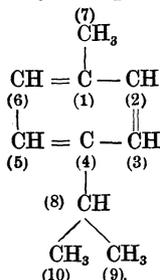
und das im Linaloöl, Bergamottöl, Limettöl, Lavendelöl vorkommende Linalool:



Von den in ätherischen Ölen, z. B. im Zitronenöl und Lemongrasöl, sich findenden olefinischen Terpenaldehyden sei das Citral (Geranial) erwähnt, welchem man die folgende Konstitution gibt:



Die Mehrzahl der cyclischen Terpene leitet sich von dem p-Cymol ab, einem p-Methylisopropylbenzol:



Man bezeichnet die Kohlenstoffatome des p-Cymols mit Ziffern in der vorstehenden Weise.

Mit Sicherheit sind folgende 8 verschiedene Terpene bekannt: Pinen, Camphen, Fenchon, Limonen, Dipenten, Sylvestren, Terpinolen, Terpinen und Phellandren, und zwar in optisch rechts- und linksdrehenden Formen.

Eines der weitestverbreitetsten Terpene ist das Pinen.

Es bildet den wesentlichen Bestandteil des deutschen, französischen und amerikanischen Terpentins. Letzteres dreht die Ebene des polarisierten Lichtes rechts, französisches links. Mit 1 Mol. HCl vereinigt sich Pinen zu einer bei 125° schmelzenden Kristallmasse, C₁₀H₁₆·HCl, von kampferähnlichem Geruch, dem „künstlichen Kampfer“. Dieses Präparat ist nicht zu verwechseln mit dem dem wirklichen Kampfer identischen bzw. isomeren, auf synthetischem Wege gewonnenen Produkt.

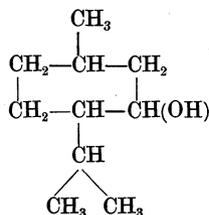
Läßt man Pinen mit verdünnter Salpetersäure und Alkohol stehen, so wird es in einen gut kristallisierenden Stoff, Terpinhydrat, C₁₀H₁₈(OH)₂·H₂O, übergeführt. Beim Kochen mit verdünnten Säuren spaltet das Terpinhydrat teilweise wieder Wasser ab und geht in einen angenehm riechenden Stoff Terpeneol, C₁₀H₁₇OH, über, durch weitere Wasserabspaltung bilden sich Dipenten, Terpinen, Terpinolen.

d-Limonen (rechtsdrehendes L.) findet sich im Pomeranzschalenöl und anderen ätherischen Ölen, l-Limonen (linksdrehendes L.) u. a. im Fichtennadelöl, im russischen Pfefferminzöl. Die Limonene riechen angenehm zitronenartig. Durch Vereinigung gleicher Teile von d- und l-Limonen entsteht Dipenten.

Zu den Sesquiterpenen rechnet man u. a. Cadinen, Caryophyllen. Isopren, C₅H₈, das durch Destillation von Kautschuk entsteht, ist ein Hemiterpen.

Von den Kampferarten Menthol und Borneol (Borneokampfer), Carvon, Thujon, Pulegon und Japankampfer (gewöhnlicher Kampfer), seien Menthol und Kampfer nachstehend besprochen.

Menthol, 1-Menthol, Menthakampfer, ist ein Abkömmling des Menthans, und zwar ein sekundärer Alkohol. Es ist der wesentliche Bestandteil des Pfefferminzöles (von *Mentha piperita*) und des Öles der japanischen Minze (der *Mentha canadensis piperascens* Briqu.). In dem aus den Blättern der letzteren *Mentha*-Art durch Destillation gewonnenen ätherischen Öl kommt es bis zu 85 % vor. Das ätherische Öl der *Mentha piperita* enthält nur bis gegen 50 % Menthol. Es wird durch Ausfrierenlassen aus dem ätherischen Öl gewonnen. Menthol bildet farblose, bei 44° schmelzende Kristalle von eigentümlichem kampferähnlichen Geruch. Seine Konstitution ist folgende:



Anwendung. Menthol wird äußerlich als lokales Anästhetikum in Form der Mentholstifte (Migränestifte) oder in Form einer alkoholischen Lösung (1 + 9), auch in Salbenform angewendet. Gebräuchlich ist ferner die Form von Schnupfpulver bei Katarrhen und Schleimhautschwellung. Innerlich wird Menthol verwendet bei Cardialgien, Kolikschmerzen, Erbrechen, Durchfall.

Zu gleichem Zweck dient auch das Pfefferminzöl, besonders innerlich gegen Blähungen, äußerlich als Zusatz zu Zahnpulvern.

Gewöhnlicher Kampfer, Japankampfer, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$, bildet eigenartig riechende, brennend schmeckende, bei 175° bis 179° schmelzende Kristalle. Sie werden aus dem Kampferöl gewonnen, das in den Zweigen und Blättern von *Cinnamomum Camphora* vorkommt und daraus durch Destillation abgeschieden wird.

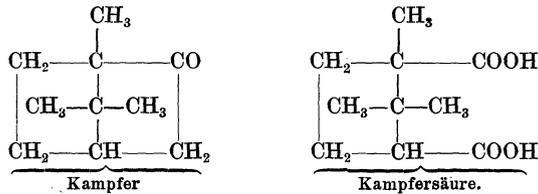
Kampfer bildet farblose oder weiße, kristallinische, mürbe Stücke, riecht eigenartig durchdringend und schmeckt brennend scharf. In Wasser ist er nur wenig, in Äther, Chloroform, Weingeist und in Ölen reichlich löslich. Kampfer dreht den polarisierten Lichtstrahl nach rechts. Für eine 20% ige Lösung in absolutem Alkohol ist $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +44,22^\circ$. Der Kampfer ist ein Keton; mit Hydroxylamin bildet er bei 118°—119° schmelzendes Kampferoxim $\text{C}_{10}\text{H}_{16} : \text{NOH}$. Durch Reduktionsmittel wird Kampfer in ein Gemisch von zwei sekundären Alkoholen, Borneol und Isborneol übergeführt.

Auf synthetischem Wege gewinnt man Kampfer, indem man durch Einwirkung von Salzsäuregas auf Terpentingöl bzw. auf Pinen Pinenhydrochlorid darstellt, welches in Isorneol und durch Oxydation in Kampfer übergeführt wird.

Der synthetische Kampfer dreht die Ebene des polarisierten Lichtes meist nicht oder nur unwesentlich und läßt sich dadurch von dem Naturkampfer unterscheiden.

Beim Erhitzen mit Salpetersäure liefert Kampfer vorwiegend d-Kampfersäure.

Dem Kampfer und der Kampfersäure gibt man die folgenden Konstitutionsformeln:



Die Kampfersäure kommt in 4 verschiedenen stereoisomeren Formen vor.

Die r-Kampfersäure ist eine bei 187° schmelzende, in farblosen Blättern kristallisierende Säure.

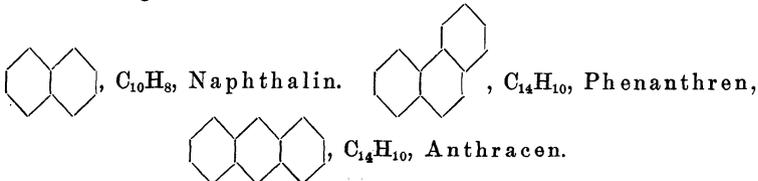
Anwendung. Kampfer findet Anwendung zur Herstellung von Spiritus camphoratus, Oleum camphoratum, Opodeldoc und zu verschiedenen Linimenten, als Zusatz zu Pflastern (Emplastrum fuscum camphoratum). Die Kampferlösungen werden äußerlich bei rheumatischen Schmerzen zum Einreiben benutzt. Innerlich dient der Kampfer wegen seiner belebenden Wirkung als Exzitans. In Vinum camphoratum und Tinctura Opii benzoica ist Kampfer enthalten. Kampfer wird besonders auch als Mottenmittel benutzt.

Kampfersäure dient gegen die Nachtschweisse der Phthisiker. Dosis 1 g bis 1,5 g. Äußerlich zu Ausspülungen bei Cystitis, als Adstringens bei Erkrankungen des Pharynx, Larynx und der Nase.

Ätherische Öle, von welchen das Deutsche Arzneibuch Wertbestimmungen ausführen läßt, sind Oleum Cinnamomi (Zimtaldehyd-gehalt 66—76%), Oleum Lavendulae (mit mindestens 29,3% Linalylacetat), Oleum Santali (mit mindestens 90% Santalol, einem Sesquiterpen-Alkohol der Formel C₁₅H₂₄O), Oleum Sinapis (s. S. 335), Oleum Thymi (mit mindestens 20% Thymol und Carvacrol).

II. Mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffe.

Zu diesen gehören:



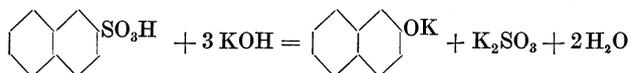
Naphthalin, C₁₀H₈, wird aus den zwischen 180° und 270° übergehenden Anteilen des Steinkohlenteers, dem sog. Schweröl, ge-

wonnen. Es scheidet sich daraus kristallinisch ab und wird nach dem Abpressen durch Sublimation und für den pharmazeutischen Gebrauch durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt.

Naphthalin kristallisiert in weißen, glänzenden Blättern, die bei 80° schmelzen und bei 218° sieden. Es besitzt einen eigenartigen durchdringenden Geruch und brennenden Geschmack. In Wasser löst es sich nicht, schwer in kaltem, leicht in heißem Alkohol und in Äther. Naphthalin verdampft schon bei gewöhnlicher Temperatur; angezündet, verbrennt es mit leuchtender, rußender Flamme.

Anwendung. Innerlich bei Erkrankungen der Luftwege als expektorierendes Mittel. Gegen veraltete Dickdarmkatarrhe, bei Brechdurchfall. Dosis 0,1 g bis 0,5 g bis 0,8. Gegen Spulwürmer bei Kindern. Dosis 0,1 g. Äußerlich (mit Zuckerpulver gemischt) zur antiseptischen Wundbehandlung, gegen Scabies und verschiedene Hautkrankheiten in Salbenform oder in Olivenöl (10%ige Lösung).

Erhitzt man Naphthalin und konz. Schwefelsäure zu gleichen Teilen mehrere Stunden lang unter häufigerem Umrühren auf 200°, so wird zum größten Teil β -Naphthalinsulfonsäure gebildet, welche beim Schmelzen mit Kalium- oder Natriumhydroxyd β -Naphthol liefert:



Das β -Naphthol, , bildet farblose, glänzende Kristall-

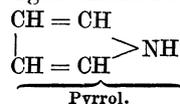
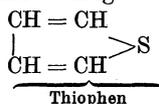
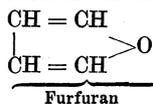
blättchen von schwach phenolartigem Geruch und brennend scharfem Geschmack. Schmelzpt. 122°. Es gibt mit 1000 T. kaltem und 75 T. siedendem Wasser Lösungen, welche Lackmuspapier nicht verändern. In Weingeist, Äther, Chloroform, Kali- und Natronlauge ist es leicht löslich.

Anwendung. β -Naphthol wird als äußerliches Mittel bei Scabies und verschiedenen Hautkrankheiten (Psoriasis, Akne) in Form von alkoholischen Lösungen oder Salben benutzt. Vor Licht geschützt aufzubewahren!

C. Heterocyklische Verbindungen.

1. Fünfgliedrige Ringe.

Von diesen sind das Furfuran (Furan), Thiophen und Pyrrol als Stammsubstanzen für eine Anzahl wichtiger Verbindungen anzuführen:



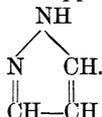
Von diesen steht das Pyrrol in genetischer Beziehung zu den Pyrazolonen.

Der Name Pyrrol leitet sich von dem griechischen $\piυρροδς$ (pyrros) feuerrot ab, weil Pyrrol einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan feuerrot färbt.

Man erhält Pyrrol synthetisch u. a. durch Destillation von Succinimid mit Zinkstaub.

Ein Tetrajodpyrrol $\begin{array}{c} \text{CJ} = \text{CJ} \\ | \\ \text{CJ} = \text{CJ} \end{array} > \text{NH}$, wird durch Behandeln einer alkoholischen Pyrrollösung mit alkoholischer Jodlösung erhalten. Es bildet ein gelbes, kristallinisches Pulver, das an Stelle des Jodoforms und zu gleichem Zweck wie dieses medizinische Verwendung findet. Es führt im Arzneischatz den Namen Jodol.

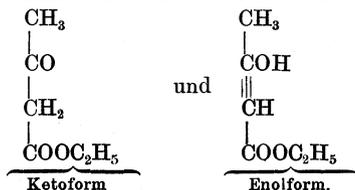
Ein Pyrrol, in welchem eine CH-Gruppe durch N ersetzt ist, heißt Pyrazol



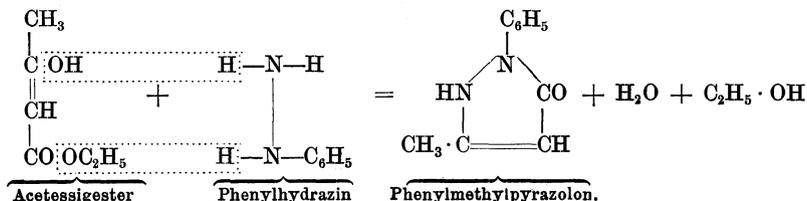
Mit dem Namen Pyrazolone werden Ketodihydropyrazole bezeichnet, welche L. Knorr 1883 entdeckte.

Ein medizinisch-pharmazeutisch wichtiges Derivat des Pyrazolons ist das Phenyl dimethylpyrazolon oder Antipyrin.

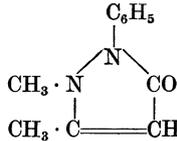
Zu seiner Darstellung bringt man Acetessigester und Phenylhydrazin zusammen. Acetessigester ist eine Verbindung, die bei der Einwirkung von metallischem Natrium auf Essigester gebildet wird, und welche in zwei Formen auftritt:



Bei der Vereinigung von Acetessigester mit Phenylhydrazin findet schon bei gewöhnlicher Temperatur Wasserabspaltung statt, beim Erhitzen des so entstandenen Phenylhydrazinacetessigesters auch Alkoholaustritt und zugleich Ringschluß zu dem Pyrazolon:

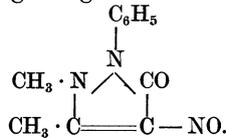


Wird Phenylmethylpyrazolon mit Methyljodid und Methylalkohol im Autoklaven bei 140° einige Stunden lang erhitzt, so lagert sich Methyljodid an das sekundäre Stickstoffatom an, und aus dem entstandenen jodwasserstoffsäuren Phenyl dimethylpyrazolon bildet sich mit Natronlauge die freie Base, das Phenyl dimethylpyrazolon oder Antipyrin, das sich mit Chloroform ausschütteln und aus Benzol oder Toluol oder auch Benzin umkristallisieren läßt.

Antipyrin oder Pyrazolonum phenyldimethylicum,

bildet farblose, tafelförmige, bitter schmeckende Kristalle vom Schmelzpunkt 110° bis 112°. 1 T. Antipyrin löst sich in 1 T. Wasser, in 1 T. Weingeist, 1,5 T. Chloroform und in 80 T. Äther. Die wässrige Lösung des Antipyrins (1 + 99) gibt mit Gerbsäurelösung eine reichliche weiße Fällung. 2 ccm wässriger Antipyrinlösung (1 + 999) geben mit 1 Tropfen Ferrichloridlösung eine tiefrote Färbung, welche auf Zusatz von 10 Tropfen Schwefelsäure in hellgelb übergeht.

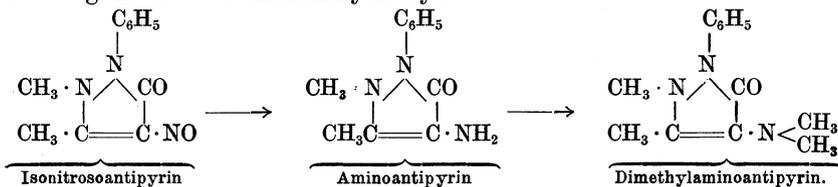
2 ccm der wässrigen Lösung (1 + 99) werden durch 2 Tropfen rauchender Salpetersäure grün gefärbt: es bildet sich Isonitrosoantipyrin:



Aus konzentrierteren Lösungen scheidet sich dieser Stoff in grünen Kristallen ab. Man erhält ihn am besten, wenn man die mit Kaliumnitritlösung versetzte Antipyrinlösung mit verdünnter Schwefelsäure ansäuert. Fügt man zu der durch rauchende Salpetersäure erhaltenen grünen Isonitrosoantipyrinlösung einen weiteren Tropfen rauchender Salpetersäure, so erscheint eine rote Färbung. Über die Prüfung des Antipyrins s. Arzneibuch.

Anwendung. Kräftig wirkendes Antipyretikum, auch bei Gelenkrheumatismus, als Antineuralgikum, bei Kinderdiarrhöen u. s. w. in Anwendung. Äußerlich zeigt es fäulnishemmende, hämostatische und anästhetische Eigenschaften. Dosis 0,5 g bis 1 g (3- bis 4 mal täglich) für Erwachsene. 0,2 g bis 0,5 g bis 0,8 g (3- bis 4 mal täglich) für Kinder. Vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzelgabe 2 g, größte Tagesgabe 4 g.

Pyramidon, Dimethylamino-Antipyrin, Pyrazolonum dimethylaminophenyldimethylicum, Dimethylaminophenyldimethylpyrazolon, ist aufzufassen als ein Antipyrin, in welchem ein Wasserstoffatom des Fünfringes durch die Dimethylamingruppe ersetzt ist. Man gewinnt es durch Reduktion des Isonitrosoantipyrins mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung zur Aminoverbindung und Methylierung der beiden Wasserstoffatome der NH₂-Gruppe mittelst Methyljodid in methylalkoholischer Lösung bei Gegenwart von Kaliumhydroxyd:



Pyramidon bildet farblose Kristalle, die sehr leicht in Weingeist, weniger leicht in Äther und in 20 T. Wasser löslich sind. Schmelzpunkt 108°. Ferrichloridlösung färbt die mit Salzsäure schwach angesäuerte wässrige Lösung des Pyramidons (1 + 20) blauviolett. Im Gegensatz zu Antipyrin gibt Pyramidon mit salpetriger Säure keine Grünfärbung, liefert also keine Isonitroverbindung, weil das Wasserstoffatom, für welches beim Antipyrin die Nitrosogruppe eintritt, beim Pyramidon durch die Dimethylamingruppe ersetzt ist. Über die Prüfung, s. Arzneibuch.

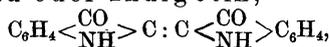
Anwendung. Pyramidon wird als Antipyretikum, Antineuralgikum, Analgetikum gebraucht, bei chronischen und akuten Fiebern, Kopfschmerzen und Influenza, Dosis 0,3 bis 0,5 g. Vor Licht geschützt und vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzelgabe 0,5 g, größte Tagesgabe 1,5 g.

Salipyrin, Salicylsaures Antipyrin, Pyrazolonum phenyldimethylicum salicylicum, $C_{11}H_{12}ON_2 \cdot C_7H_5O_3$, wird durch Zusammenschmelzen von Antipyrin und Salicylsäure in äquimolekularen Mengen und Umkristallisieren aus Alkohol dargestellt. Schmelzpunkt 91° bis 92°. Es bildet ein weißes, grobkristallinisches Pulver oder sechseckige Tafeln von schwach süßlichem Geschmack; löslich in 250 T. Wasser von 15° und in 40 T. siedendem Wasser, leicht in Weingeist, weniger leicht in Äther. Über die Prüfung s. Arzneibuch.

Anwendung. Als Antipyretikum, bei akutem und chronischem Gelenkrheumatismus, besonders als Mittel gegen Influenza gerühmt, sowie bei Menstrualbeschwerden. Dosis 0,5 g bis 1 g. Vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzelgabe 2 g, größte Tagesgabe 6 g.

Indigo, ein altbekannter und viel gebrauchter blauer Farbstoff, wird aus der Indigopflanze (*Indigofera tinctoria*) und dem Färber-Waid (*Isatis tinctoria*) gewonnen. In diesen Pflanzen kommt ein Glukosid vor, das Indikan, welches bei der Einwirkung verdünnter Säuren oder durch die oxydierende Einwirkung der Luft bei Gegenwart von Wasser gespalten wird und Indigo liefert. Den so gewonnenen Indigo befreit man von verunreinigenden Stoffen, wie Indigoleim, Indigobraun, Indigorot, durch Ausziehen mit Wasser, Alkohol und Alkalien. Es bleibt dann Indigotin als ein dunkelblaues Pulver zurück. Reduktionsmittel, z. B. Eisenvitriol und Kalk, führen es in einen weißen kristallinischen Stoff über, das Indigoweiß, welches sich vom Indigo durch einen Mehrgehalt von 2 Wasserstoffatomen unterscheidet. Indigoweiß ist in Alkalien löslich. Mit einer solchen alkalischen Lösung des Indigoweiß tränkt man die Gewebe, welche man mit Indigo blau färben will, und hängt sie an die Luft. Durch die Oxydationswirkung dieser wird das Indigoweiß dann allmählich oxydiert zu blauem Indigo, welcher auf der Faser des Gewebes fest haftet. Die alkalische Lösung des Indigoweiß heißt „Indigoküpe“.

Das Indigoblau oder Indigotin,



kann auf synthetischem Wege nach verschiedenen Methoden gewonnen werden, von denen einige in der Neuzeit eine technische Bedeutung erlangt haben und eine starke Konkurrenz für den natürlichen Indigo der englischen Indigopflanzungen Bengalens bilden.

2. Sechsgliedrige Ringe und deren Abkömmlinge.

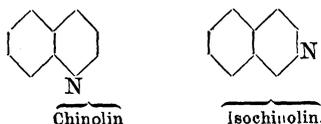
Unter den Produkten der trockenen Destillation der Steinkohlen finden sich neben den bereits früher erwähnten Stoffen auch die basischen Verbindungen Pyridin und Chinolin. Diese Basen werden bei der trockenen Destillation tierischer Abfälle, wie Leder, Haare, Leim u. s. w. gebildet und entstehen ferner bei der Zersetzung einiger natürlich vorkommender organischer Basen des Pflanzenreichs (Alkaloide).

Man faßt das **Pyridin**, C_5H_5N , als ein Benzol auf, in welchem eine CH -Gruppe durch Stickstoff ersetzt ist.

Das Pyridin und seine homologen Verbindungen: $C_5H_4(CH_3)N$ Picoline, $C_5H_3(CH_3)_2N$ Lutidine, $C_5H_2(CH_3)_3N$ Collidine, werden als Pyridinbasen bezeichnet. Es sind in reinem Zustande farblose, stark alkalisch reagierende, unangenehm stechend riechende Flüssigkeiten, welche sich unzersetzt verflüchtigen lassen und mit Säuren Salze bilden. Sie dienen u. a. zum Denaturieren des Alkohols, um ihn für Genußzwecke untauglich zu machen.

Das durch trockene Destillation tierischer Abfälle erhaltene Tieröl, **Oleum animale foetidum**, besteht neben Aminen, Nitrilen, Pyrrol u. s. w. zu einem großen Teil aus Pyridinbasen.

Die **Chinoline** sind als Benzopyridine aufzufassen. Die Konstitution des Chinolins und Isochinolins ist die folgende:



Das Chinolin wurde zuerst 1842 von Gerhardt bei der Destillation der Alkaloide Cinchonin und Chinin mit Kalihydrat beobachtet. Daher auch sein Name.

Synthetisch wurde Chinolin von Baeyer, von Königs und später von Skraup dargestellt. Nach des letzteren Methode wird Chinolin in der Praxis gewonnen.

Nach Skraup erhitzt man Anilin mit Glycerin, Schwefelsäure und Nitrobenzol. Das letztere dient als Oxydationsmittel.

Chinolin ist eine bei 239° siedende, farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von eigenartig aromatischem Geruch. Bei der Oxydation des Chinolins mit Kaliumpermanganat erhält man

α , β -Pyridindicarbonsäure C1=CC=C2C(=N)C(=C1)C(=O)O2, bei der Reduktion des Chinolins

mit Zinn und Salzsäure entsteht Tetrahydrochinolin C1=CC=C2C(=N)C=CC2=C1

Anwendung. Das Chinolin besitzt stark antiseptische Eigenschaften. Es wird in alkoholischer Lösung zu Mund- und Zahnwässern, zu Pinselungen und zu Gurgelwässern benutzt. Auch das weinsaure und salicylsaure Chinolin waren in Anwendung.

Alkaloide.

Die in Pflanzen vorkommenden, meist an organische Säuren gebundenen, stickstoffhaltigen, basischen Stoffe werden Alkaloide oder Pflanzenbasen genannt. Sie sind meist tertiäre Basen. In vielen Fällen sind sie Abkömmlinge des Pyridins und Chinolins und durch starke physiologische Wirkung ausgezeichnet. Die Konstitution mehrerer Alkaloide ist bereits mit Sicherheit festgestellt.

Man unterscheidet flüchtige und nichtflüchtige Alkaloide. Erstere werden in der Regel dadurch gewonnen, daß man die zerkleinerten Pflanzenteile nach Zusatz von Natronlauge oder Kalkmilch mit Wasserdämpfen destilliert. Die nichtflüchtigen Alkaloide pflegt man mit angesäuertem Wasser oder angesäuertem Alkohol aus den Pflanzenteilen auszuziehen. Aus den sauren wässrigen Lösungen werden nach Übersättigung mit Natronlauge, Soda oder Ammoniak die Alkaloide in Freiheit gesetzt, auf dem Filter gesammelt oder mit Äther, Chloroform, Benzol oder anderen Lösungsmitteln ausgeschüttelt und nach dem Verdampfen der Lösungsmittel in geeigneter Weise durch Umkristallisieren gereinigt. Hat man mit angesäuertem Alkohol aus den Pflanzenteilen Auszüge hergestellt, so werden sie auf dem Wasserbade verdampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und die Alkaloide durch Alkalien oder Ammoniak abgeschieden. Oft finden sich in den Pflanzen mehrere Alkaloide nebeneinander, und man erhält in diesem Falle bei der Fällung der wässrigen Salzlösungen mit Alkali Gemische der Alkaloide. Man bewirkt eine Trennung, indem man die Alkaloide oder ihre Salze mit verschiedenen Lösungsmitteln nacheinander behandelt, die in jedem Einzelfalle besonders herausgefunden werden müssen.

Die salzsauren Salze vieler Alkaloide vereinigen sich mit Platin- und Goldchlorid zu schwer löslichen, meist kristallisierbaren Doppelsalzen. Gerbsäure, Pikrinsäure, Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure, Jodjodkalium, Kaliumquecksilberjodid und Kaliumwismutjodid rufen in Alkaloidlösungen Niederschläge hervor und werden daher als Alkaloidreagenzien bezeichnet. Zur Erkennung der Alkaloide dienen Farbreaktionen, die mit konzentrierter Schwefelsäure, Vanadinschwefelsäure, mit Chromsäure, Salpetersäure, Ferrichlorid u. s. w. erhalten werden.

Erdmanns Alkaloidreagens ist ein Gemisch aus 10 Tropfen sehr verdünnter Salpetersäure (12 Tropfen Salpetersäure von 25% auf 100 ccm Wasser) und 20 g reiner konzentrierter Schwefelsäure.

Fröhdes Alkaloidreagens ist eine Lösung von 1 g Natrium- oder Ammoniummolybdat in 100 ccm konzentrierter Schwefelsäure.

Die Alkaloide werden als die Träger der Wirkung der Drogen angesprochen, in denen sie sich finden. Diese Ansicht ist indes nicht

völlig zutreffend, denn neben der Alkaloidwirkung kommt auch die Wirkung der Nebenstoffe, wie Gerbstoffe, Pflanzensäuren in Betracht. Oft ist auch die Wirkung der Droge nicht an ein in ihr vorkommendes Alkaloid gebunden, sondern stellt eine Gesamtwirkung der verschiedenen Alkaloide dar. Dies ist z. B. der Fall beim Opium und bei der Chinarinde. Die Opiumwirkung läßt sich nicht durch die Wirkung des Morphins, das neben anderen Alkaloiden in besonders reichlicher Menge im Opium vorkommt, ersetzen und ebenso ist die Anwendung der Chinarinde in Form von Dekokten, Extrakten und Tinkturen nicht überflüssig geworden dadurch, daß man eines ihrer wichtigsten Alkaloide, das Chinin, abschied und für sich therapeutisch benutzt.

Wenn dennoch eine Wertbestimmung vieler alkaloidführender Drogen auf die Bestimmung der Alkaloide oder meist des wichtigsten derselben (wie z. B. des Morphiums im Opium) sich beschränkt, so hat dies seinen Grund darin, daß quantitative Methoden zu einer Bestimmung der Nebenstoffe der Drogen entweder bisher nicht vorhanden oder in der Ausführung so schwierig sind, daß man davon absehen muß. Die quantitative Bestimmung des „führenden“ Alkaloids einer Droge bietet auch immerhin Gewähr, daß die Droge sorgfältig ausgewählt, bzw. zubereitet wurde und ihr von den wertvollen Alkaloiden nichts entzogen wurde. Das Deutsche Arzneibuch schreibt daher für die Alkaloid führenden Drogen Verfahren zur Alkaloidbestimmung vor.

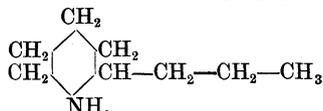
Sauerstofffreie Alkaloide.

Zu den sauerstofffreien Alkaloiden gehören das Coniin und Nikotin.

Coniin.

Coniin, $C_8H_{17}N$, kommt, wahrscheinlich an Äpfelsäure gebunden, in allen Teilen der Schierlingspflanze, *Conium maculatum*, besonders in den Früchten vor. Es ist eine farblose, stark giftige, nach Mäuseharn riechende, bei 166° bis 167° siedende Flüssigkeit. Spez. Gew. 0,866 bei 0° . $[\alpha]_D = +18,3^{\circ}$.

Coniin ist als ein d- α -Normalpropylpiperidin aufzufassen:



Ladenburg hat es auf synthetischem Wege erhalten.

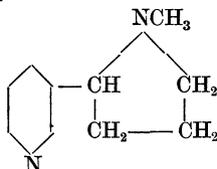
Neben dem Coniin sind im Schierling noch die Basen γ -Conicein, $C_8H_{15}N$, und Conhydrin, $C_8H_{17}NO$, in kleinen Mengen Pseudoconhydrin, $C_8H_{17}NO$, und Methylconiin, $C_9H_{19}N$, beobachtet worden.

Nikotin.

Nikotin, $C_{10}H_{14}N_2$, findet sich in den Blättern der verschiedenen Tabakarten (*Nicotiana tabacum*, *N. rustica*, *macrophylla* u. s. w.).

Es bildet eine farblose, an der Luft sich schnell gelb färbende, stark giftige Flüssigkeit, welche bei 245° siedet. Es löst sich in Wasser, Alkohol und Äther und besitzt einen betäubenden Geruch und einen brennenden Geschmack. Die Tabake enthalten bis gegen 5% Nikotin. In kleinen Mengen sind noch Nebenalkaloide im Tabak aufgefunden worden.

Das Nikotin ist nach Pinner als ein β -Pyridyl-*n*-Methylpyrrolidin aufzufassen:



Bei der Oxydation wird der Pyrrolring abgespalten und Nikotinsäure (β -Pyridincarbonsäure) gebildet.

Sauerstoffhaltige Alkaloide.

Die wichtigeren sauerstoffhaltigen Alkaloide gehören folgenden Pflanzenfamilien an:

- Liliaceae: *Sabadilla* (**Veratrin**) *Colchicum* (**Colchicin**).
- Ranunculaceae: *Aconitum* (**Aconitin**), *Hydrastis* (**Hydrastin**).
- Papaveraceae: *Papaver somniferum* (**Opiumbasen**: **Morphin**, **Codein**, **Narcotin**).
- Rutaceae: *Pilocarpus* (**Pilocarpin**).
- Erythroxylaceae: *Erythroxylum* (**Cocain**).
- Leguminosae: *Physostigma* (**Physostigmin**).
- Punicaceae: *Punica granatum* (**Pelletierin**, **Isopelletierin**, **Pseudopelletierin**, **Methylpelletierin**).
- Solanaceae: *Atropa* und *Hyoscyamus* (**Atropin**, **Hyoscyamin**, **Scopolamin**).
- Loganiaceae: *Strychnos* (**Strychnin**, **Brucin**).
- Rubiaceae: *Cinchona* (**Chinabasen**), *Coffea* (**Coffein**), *Cephaelis Ipecacuanha* (**Emetin**).

Veratrin. In den *Sabadilla*-samen (*Sabadilla officinalis*) kommt das Veratrin neben anderen Basen, nämlich *Sabadillin*, *Sabadin*, *Sabadinin* vor.

Das im Handel erhältliche amorphe Veratrin soll im wesentlichen aus einem Gemisch bestehen:

- von kristallisiertem Veratrin (*Cevadin*), $C_{32}H_{49}O_9N$,
- „ amorphem Veratrin (*Veratridin*), $C_{37}H_{53}O_{11}N$,
- „ *Sabadillin* (*Cevadillin*), $C_{34}H_{53}O_8N$.

Die Alkaloide sind in der Pflanze an *Cevadinsäure* und *Veratrumsäure* gebunden.

Das arzneilich verwendete Veratrin bildet ein weißes, lockeres Pulver oder weiße, amorphe Massen, deren Staub heftig zum Niesen reizt. Veratrin löst sich in 4 T. Weingeist und in 2 Teilen Chloroform; in Äther ist es weniger leicht, jedoch vollständig löslich. Diese Lösungen reagieren stark alkalisch. In verdünnter Schwefelsäure und in Salzsäure löst es sich zu scharf und bitter schmeckenden

Flüssigkeiten. Mit Salzsäure gekocht, liefert es eine rot gefärbte Lösung. Mit 100 Teilen Schwefelsäure verrieben, erteilt Veratrin dieser zunächst eine grünlichgelbe Fluoreszenz, allmählich (schnell beim Erhitzen) tritt jedoch starke Rotfärbung ein. Sehr vorsichtig aufzubewahren! Größte Einzelgabe 0,002 g; größte Tagesgabe 0,005 g.

Colchicin ist das Alkaloid der Samen der Herbstzeitlose (*Colchicum autumnale*) und wird daraus in Form einer amorphen, hellgelben, gummiartigen Masse, neuerdings auch kristallisiert, gewonnen. Colchicin schmilzt bei 145°, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, kaum in Äther, und ist in wässriger Lösung linksdrehend.

Das bitter schmeckende Alkaloid wirkt abführend und brechen-erregend. Es ist stark giftig und wird in kleiner Dosis als Mittel gegen Gicht (besonders in Vereinigung mit Kaliumjodid, Liqueur de La Ville) medizinisch benutzt. Sehr vorsichtig aufzubewahren!

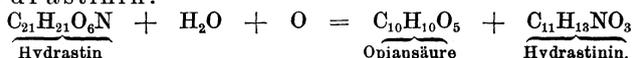
Aconitin, $C_{33}H_{45}O_{12}N$ (?), kommt an Aconitsäure gebunden im Kraut von *Aconitum Napellus* vor; in kleinerer Menge findet sich im Kraut neben Aconitin auch das Alkaloid Pikroaconitin.

Aconitum ferox enthält hauptsächlich Pseudoaconitin, *Aconitum japonicum* Japaconitin, *Aconitum heterophyllum* Atisin, *Aconitum Lycototum* Lyaconitin und Mycoctonin.

Aconitin ist der Essigester des Pikroaconitins, das letztere der Benzoësäureester des Aconins.

Das in Prismen kristallisierende Aconitin schmilzt bei schnellem Erhitzen bei 197°—198° und wird von 4500 T. Wasser gelöst. Leicht löslich ist es in Benzol, Alkohol und Chloroform, schwerer in Äther. Es ist stark giftig! Die unter der Bezeichnung deutsches, englisches und französisches Aconitin vorkommenden Handelsorten, welche aus *Aconitum Napellus* oder anderen Aconitarten dargestellt werden, sind meist Gemische von Aconitin mit anderen Aconitumbasen und besitzen daher nach dem größeren oder geringeren Gehalt an Aconitin verschieden starke Wirkung. Sehr vorsichtig aufzubewahren!

Hydrastin, $C_{21}H_{21}O_6N$, findet sich neben Berberin in dem Wurzelstock von *Hydrastis canadensis*. Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Hydrastin entsteht neben Opiansäure die Spaltbase Hydrastinin:



deren chlorwasserstoffsaures Salz als Blutstillungsmittel in die Therapie eingeführt wurde. Die wässrige Lösung des Hydrastininsalzes zeigt blaue Fluoreszenz. Hydrastinin ist auch synthetisch dargestellt worden.

Das Hydrastininhydrochlorid $C_{11}H_{11}O_2N \cdot HCl$ bildet schwach gelbliche nadelförmige Kristalle, welche sich leicht in Wasser und Alkohol lösen. Schmelzp. 210°. Die wässrige Lösung muß neutral reagieren und darf durch Ammoniakflüssigkeit nicht getrübt werden (Prüfung auf Hydrastin). Hydrastininhydrochlorid ist vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzelgabe 0,03 g; größte Tagesgabe 0,1 g.

Opiumbasen. In dem eingetrockneten Milchsaft, welcher beim Anritzen der unreifen Früchte von *Papaver somniferum* austritt, dem Opium, sind eine große Anzahl Alkaloide nachgewiesen worden, von welchen das Morphin oder Morphin am reichlichsten vorkommt und die weitaus größte Bedeutung beansprucht. Neben dem Morphin sind noch das Codein und Narcotin erwähnenswert; weniger wichtig sind Thebain, Papaverin, Narcein, Pseudomorphin, Cryptopin, Laudanin.

Das Morphin findet sich im Opium zu 10—18 Proz. Ein gutes Opium soll mindestens 12 Proz. enthalten; das Alkaloid ist im Opium an Mekonsäure gebunden.

Man gewinnt das Morphin, indem man gepulvertes Opium mit Wasser auszieht, mit Calciumchloridlösung versetzt und die vom ausgeschiedenen mekonsauren Calcium abfiltrierte Lösung eindampft, worauf die salzsauren Salze des Morphins und Codeins auskristallisieren. Diese werden in Wasser gelöst und mit Ammoniak versetzt, wodurch Morphin ausgeschieden wird. Kalium- und Natriumhydroxyd, auch Calciumhydroxyd lösen das Morphin und sind deshalb zur Fällung nicht geeignet.

Morphin, $C_{17}H_{19}O_3N$, kristallisiert mit 1 Mol. Wasser in kleinen, glänzenden, farblosen, prismatischen Kristallen, die in 1000 T. kaltem und 400 T. siedendem Wasser löslich sind. Von Alkohol sind gegen 35 T. zur Lösung erforderlich; schwer löslich ist es in Äther. Es besitzt ein starkes Reduktionsvermögen: Ferrisalze sowohl wie Silber- und Wismutsalze, auch Jodsäure werden reduziert. Reine konz. Schwefelsäure löst das Morphin ohne Färbung; überläßt man diese Lösung einige Stunden der Ruhe und fügt etwas Salpetersäure hinzu, so tritt eine blutrote Färbung auf. Fröhde'sches Reagens löst das Morphin mit violetter Farbe, Formaldehyd-Schwefelsäure mit purpurroter bis blauvioletter Farbe.

Von seinen Salzen ist das chlorwasserstoffsäure: **Morphinum hydrochloricum**, $C_{17}H_{19}O_3N \cdot HCl \cdot 3H_2O$, officinell. Es gelangt in Form weißer, seidenglänzender, oft büschelförmig vereiniger Kristallnadeln oder weißer, würfelförmiger Stücke von mikro-kristallinischer Beschaffenheit in den Handel. Es löst sich in 25 T. Wasser, sowie in 50 T. Weingeist zu einer farblosen, bitter schmeckenden Flüssigkeit. Man prüft es auf Apomorphin (s. Arzneibuch).

Anwendung. Wegen seiner schmerzstillenden, beruhigenden, krampfstillenden und schlafmachenden Wirkung ein vielgebrauchtes Arzneimittel, dessen Anwendung innerlich und subkutan (0,005 g bis 0,01 g) erfolgt. Vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzeldosis 0,03 g, größte Tagesgabe 0,1 g. Gegengifte des Morphins sind starker Kaffee, Begießungen und Waschungen, sowie Gaben von Atropin und Coffein.

Erhitzt man Morphin mit konz. Salzsäure auf 140° bis 150° , so spaltet sich eine Molekel Wasser ab, und man erhält **Apomorphin**, $C_{17}H_{17}O_2N$:

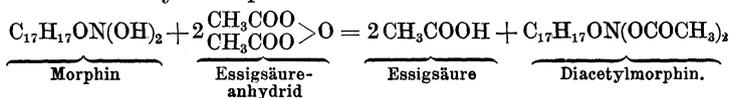


Auch beim Erhitzen von Morphin mit anderen wasserentziehenden Mitteln, z. B. Zinkchlorid, wird Apomorphin gebildet. Als Neben-

produkt kann sich hierbei bilden β -Chloromorphid, $C_{17}H_{18}O_2NCl$, welches die Wirkung des Apomorphins behindert und eine verstärkte morphin- bzw. strychninartige Wirkung des Präparates auslöst. Das salzsaure Salz, **Apomorphinum hydrochloricum**, $C_{17}H_{17}O_2N \cdot HCl \cdot \frac{1}{2}H_2O$, bildet weiße oder grauweiße Kriställchen, die mit etwa 50 T. Wasser oder 40 T. Weingeist neutrale Lösungen geben und in Äther und Chloroform fast unlöslich sind. An feuchter Luft, besonders unter Mitwirkung von Licht, färbt sich das Salz gleich der Base bald grün. Salpetersäure löst es mit blutroter Farbe. Die Lösung in überschüssiger Natronlauge färbt sich an der Luft purpurrot und allmählich schwarz. Der durch Natriumkarbonatlösung in der wässrigen Lösung des Salzes hervorgerufene Niederschlag nimmt an der Luft eine Grünfärbung an; er wird dann von Äther mit purpurovioletter, von Chloroform mit blauvioletter Farbe gelöst. Silbernitratlösung wird in der mit Ammoniak versetzten Lösung sogleich reduziert. Über die Prüfung s. Arzneibuch.

Anwendung. Besonders als Expectorans (Dosis 0,001 g bis 0,005 g für Erwachsene, bei Kindern 0,0002 g bis 0,0005 g in Lösung oder Pulvern) und als Emetikum (meist subkutan, Dosis 0,005 g bis 0,01 g für Erwachsene, für Kinder bis zu 3 Monaten 0,0005 g bis 0,0008 g, dann in steigender Dosis). Vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzelgabe 0,02 g, größte Tagesgabe 0,06 g.

Diacetylmorphin. Erhitzt man Morphin mit Essigsäureanhydrid auf 85° , so werden beide Hydroxylgruppen acetyliert, und man erhält das Diacetylmorphin:



Das salzsaure Salz des Diacetylmorphins, $C_{17}H_{17}ON(OCOCH_3)_2 \cdot HCl$, wird unter dem Namen **Heroïnhydrochlorid** verwendet. Das Präparat bildet ein kristallinisches, weißes, bitter schmeckendes, leicht wasserlösliches Pulver, das in Weingeist schwer löslich und in Äther unlöslich ist. Schmelzpunkt etwa 230° . Man prüft es auf Morphin (s. Arzneibuch).

Anwendung. Heroïnhydrochlorid übt eine beruhigende Wirkung auf die Atmung aus, die Atemfrequenz wird gemindert, der Hustenreiz beseitigt und zugleich eine narkotische Wirkung erzielt. Eine erhebliche, schmerzlindernde Wirkung kommt dem Mittel nicht zu. Vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzelgabe 0,005 g, größte Tagesgabe 0,015 g.

Codeïn¹⁾ ist ein Morphin, dessen phenolisches Hydroxyl methyliert ist. Es entspricht daher der Formel $C_{17}H_{17}ON(OH)(OCH_3)$ und wird synthetisch aus Morphin und Methyljodid dargestellt. Die freie Base kann in großen, farblosen Kristallen erhalten werden, die bei 153° schmelzen. Im Gegensatz zum Morphin wird Codeïn von Ätzalkalien kaum gelöst. Durch Sättigen mit Phosphorsäure erhält man

¹⁾ Abgeleitet von $\kappa\acute{o}\delta\epsilon\iota\alpha$ (kodeia), Mohnkopf.

das officinelle, mit 2 Mol. Wasser kristallisierende **Codeinum phosphoricum**, $C_{17}H_{17}ON(OH)OCH_3 \cdot H_3PO_4 \cdot 2H_2O$, welches feine, bitter schmeckende, leicht wasserlösliche Nadeln bildet. 0,01 g Codeinsalz liefert mit 10 ccm Schwefelsäure beim Erwärmen eine farblose Lösung. Verwendet man jedoch hierzu Schwefelsäure, die sehr geringe Mengen Ferrichlorid enthält, so färbt sich die Lösung blau oder violett. Das Präparat darf durch Trocknen bei 100° nicht mehr als 8,5 und nicht weniger als 8,2 Prozent an Gewicht verlieren (s. Arzneibuch).

Anwendung. Codeinphosphat wird als schmerzlinderndes Mittel in Dosen von 0,01 g bis 0,05 g mehrmals täglich in Lösung, Pillen oder Pulvern gegeben. Viel angewandt bei Affektionen der Respirationsorgane und des Verdauungstraktus. Vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzelgabe 0,1 g, größte Tagesgabe 0,3 g.

Äthylmorphin. Läßt man auf Morphin in äthylalkoholischer Lösung bei Gegenwart von Alkali Äthyljodid einwirken, so erhält man ein Äthylmorphin, dessen salzsaures Salz



unter dem Namen **Dionin** in den Arzneischatz eingeführt ist. Dionin bildet ein weißes, bitter schmeckendes Kristallpulver, das in 12 T. Wasser und in 25 T. Weingeist löslich ist. Es sintert bei 119° und ist bei 122° bis 123° völlig geschmolzen.

Anwendung. Zu gleichem therapeutischen Zweck wie das Codein. Vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzelgabe 0,03 g; größte Tagesgabe 0,1 g.

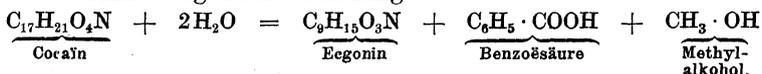
Pilocarpin, $C_{11}H_{16}O_2N_2$, kommt neben den Alkaloiden Jaborin und Pilocarpidin, in den Jaborandiblättern (Pilocarpus pennatifolius) vor.

Das salzsaure Salz des Pilocarpins, **Pilocarpinum hydrochloricum**, $C_{11}H_{16}O_2N_2 \cdot HCl$, bildet weiße, an der Luft Feuchtigkeit anziehende Kristalle von schwach bitterem Geschmack. Es wird durch Schwefelsäure ohne Färbung, durch rauchende Salpetersäure mit schwach grünlicher Farbe gelöst.

Pilocarpinhydrochlorid wirkt schweißtreibend und erzeugt Speichelfluß; in größerer Menge wirkt es giftig. Vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzelgabe 0,02 g, größte Tagesgabe 0,04 g.

Cocain, $C_{17}H_{21}O_4N$, kommt neben einer größeren Anzahl anderer ihm verwandter Alkaloide in den Blättern von Erythroxylon Coca vor. Die wichtigsten dieser Nebenalkaloide sind: Cinnamylcocain und Isatropylcocain.

Cocain bildet in reinem Zustande, farblose, prismatische Kristalle, die bei 98° schmelzen und leicht spaltbar sind. Schon die wässrige salzsaure Lösung des Cocains zersetzt sich beim Kochen; schneller erfolgt die Zersetzung beim Erhitzen mit Salzsäure im Sinne folgender Gleichung:



Das Cocaïn ist hiernach als ein Methyl-Benzoyl-Ecgonin aufzufassen.

Das salzsaure Salz, **Cocaïnium hydrochloricum**,
 $\text{HCl} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_7\text{H}_{10} \begin{cases} \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CO} \cdot \text{OCH}_3 \end{cases}$ besteht aus farblosen, durchscheinenden, wasserfreien Kristallen, die bei 183° schmelzen und mit Wasser und Weingeist neutrale Lösungen geben. Die Lösungen besitzen bitteren Geschmack und rufen auf der Zunge eine vorübergehende Unempfindlichkeit hervor. Man prüft das Cocaïn auf Nebenalkaloide (Cinnamyl- und Isatropylcocaïn) mit Kaliumpermanganat, welches durch diese entfärbt wird (s. Arzneibuch).

Anwendung. Als Lokalanästhetikum. Vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzelgabe 0,05 g, größte Tagesgabe 0,15 g.

In der Java-Coca findet sich neben Cocaïn und anderen Cocabasen eine, Tropacocaïn genannte Base, deren salzsaures Salz als **Tropacocaïnium hydrochloricum** ($\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO}$) $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{ON} \cdot \text{HCl}$ an Stelle von Cocaïn Verwendung findet. Vorsichtig aufzubewahren.

Physostigmin (Eserin), $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_3$, wird aus den Kalabarbohnen (*Physostigma venenosum*) gewonnen. **Physostigminum sulfuricum** bildet ein weißes, kristallinisches, an feuchter Luft zerfließendes Pulver, das sich sehr leicht in Wasser und Weingeist löst.

Das salicylsaure Salz, **Physostigminum salicylicum**, bildet farblose oder schwach gelbliche, glänzende Kristalle, welche in 85 T. Wasser und in 12 T. Weingeist löslich sind. Schmelzpunkt annähernd 180° . Die Lösungen färben sich in zerstreutem Licht innerhalb weniger Stunden rötlich.

Anwendung. Das Salicylat wird bei krankhaften Zuständen des Nervensystems (Epilepsie, Tetanus u. s. w.) angewendet. Da das Mittel hochgradige Pupillenverengung hervorruft, wird es in der ärztlichen Praxis in $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ prozentiger Lösung angewandt zur Beseitigung von Mydriasis, Akkommodationslähmungen und bei Glaukom.

Sehr vorsichtig aufzubewahren! Größte Einzelgabe 0,001 g, größte Tagesgabe 0,003 g.

Pelletierin, Isopelletierin, Pseudopelletierin und **Methylpelletierin** sind die Alkaloide der Granatwurzelnrinde. S. Wertbestimmung im Arzneibuch. Die Granatwurzelnrinde findet als Bandwurm-mittel Verwendung.

Atropin, Hyoscyamin, Scopolamin. In den verschiedenen Pflanzenteilen von *Atropa Belladonna*, *Hyoscyamus niger* und *H. albus*, *Datura Stramonium*, *Duboisia myoporoides*, *Scopolia carniolica*, *Mandragora officinarum* kommen hauptsächlich drei Alkaloide vor, das Atropin, $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N}$, das ihm isomere Hyoscyamin, $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N}$, und das Scopolamin (Hyoscin) $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}$. Neben verhältnismäßig großen Mengen Hyoscyamin, ist Atropin nur in kleiner Menge in den Drogen enthalten, in den Samen von *Hyoscyamus niger* wahrscheinlich nur Hyoscyamin.

Diese Tatsache war früher nicht völlig aufgeklärt, da bei der

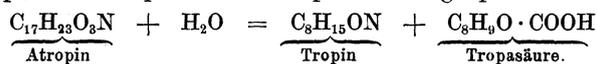
Verarbeitung jener Pflanzenteile auf Alkaloide stets in weitaus größter Menge Atropin erhalten wurde. Es hat sich gezeigt, daß das Hyoscyamin unter den Bedingungen der Darstellung in das isomere Atropin übergehen kann. Reines Hyoscyamin kann man in Atropin überführen, indem man jenes in luftverdünntem Raum 6 Stunden lang auf 110° erhitzt, oder indem man eine alkoholische, mit etwas Natronlauge versetzte Lösung von Hyoscyamin mehrere Stunden der Ruhe überläßt.

Aus *Atropa Belladonna* sind noch zwei andere Alkaloide: das Atropamin, $C_{17}H_{21}O_2N$, und das ihm isomere Belladonnin, aus *Duboisia myoporoides* Pseudohyoscyamin, $C_{17}H_{23}O_3N$, isoliert worden.

Zur Darstellung des Atropins benutzt man die zwei- bis dreijährigen, kurz vor dem Blühen der Pflanze gesammelten Belladonnawurzeln, welche man fein pulvert, mit $\frac{1}{25}$ des Gewichtes Calciumhydroxyd versetzt und mit 90% igem Alkohol bei mäßiger Wärme auszieht. Man filtriert, säuert schwach mit verdünnter Schwefelsäure an, filtriert abermals und destilliert im Wasserbade den Alkohol ab. Den Rückstand schüttelt man zur Befreiung von Harz, Fett u. s. w. mit Äther oder Petroleumäther aus und versetzt sodann bis zur schwach alkalischen Reaktion mit Kaliumkarbonatlösung. Hierdurch werden nach mehrstündigem Stehen noch die letzten Anteile Harz neben anderen Verunreinigungen abgeschieden, worauf man nunmehr das Filtrat mit Kaliumkarbonatlösung in starkem Überschuß versetzt. Nach 24stündigem Stehen sammelt man das Rohatropin auf einem Filter und kristallisiert aus verdünntem Alkohol um.

Atropin, $C_{17}H_{23}O_3N$, bildet farblose, glänzende, säulenförmige oder spießige Kristalle vom Schmelzpunkt 115,5°, die in gegen 600 T. Wasser löslich sind. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt das Atropin ohne Färbung auf, färbt sich aber beim Erwärmen braun. Wird Atropin mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt und sodann vorsichtig ein gleicher Raumteil Wasser hinzugefügt, so macht sich ein süßlicher Geruch bemerkbar, der als hyacinthartig, auch wohl als an Schlehenblüte erinnernd bezeichnet wird. Dampft man ein Körnchen Atropin in einem Porzellschälchen mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure ein, so hinterbleibt ein gelblicher Rückstand, der, mit alkoholischer Kalilauge befeuchtet, eine violette Färbung annimmt. (Vitalische Reaktion.)

Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure oder mit Barytwasser wird Atropin in Tropin und Tropasäure gespalten:



Wird tropasäures Tropin, $C_8H_{15}ON \cdot C_9H_{10}O_3$, längere Zeit mit überschüssiger verdünnter Salzsäure im Wasserbade erwärmt, so spaltet sich Wasser ab, und Atropin wird zurückgebildet.

Von den Salzen des Atropins ist das schwefelsaure:

Atropinum sulfuricum, $(C_{17}H_{23}O_3N)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot H_2O$, officinell. Es bildet ein weißes, kristallinisches, gegen 180° schmelzendes Pulver, das sich in gleichen Teilen Wasser und in 3 T. 90prozentigem Alkohol zu neutral reagierenden Flüssigkeiten löst.

Anwendung. Hauptsächlich in der Augenheilkunde, und zwar in allen Fällen, wo Erweiterungen der Pupille indiziert sind.

Sehr vorsichtig aufzubewahren! Größte Einzelgabe 0,001 g, größte Tagesgabe 0,003 g.

Skopolamin (Atroscin, Hyoscin), $C_{17}H_{21}O_4N$, stellt eine zähe, sirupöse Masse dar, deren bromwasserstoffsäures Salz:

Scopolaminum hydrobromicum, $C_{17}H_{21}O_4N \cdot HBr \cdot 3 H_2O$, in großen, farblosen Rhomben kristallisiert. Das über Schwefelsäure getrocknete Skopolaminhydrobromid schmilzt gegen 180° . Es ist in Wasser und in Weingeist zu einer blauen Lackmuspapier schwach rötenden Flüssigkeit von bitterem und zugleich kratzendem Geschmack leicht löslich.

Auch Skopolamin gibt die Vitalische Reaktion (s. bei Atropin).

Anwendung. Skopolaminhydrobromid wird als Mydriatikum benutzt bei Iritis, bei chronischer Entzündung, bei sekundärem Glaukom. Innerlich als Hypnotikum, besonders bei Aufregungszuständen Geisteskranker und Tobsüchtiger, meist subkutan: Dosis 0,0001 g bis 0,0005 g. Der Schlaf tritt in der Regel nach 10—12 Minuten ein und dauert bis gegen 8 Stunden. Sehr vorsichtig aufzubewahren! Größte Einzelgabe 0,0005 g, größte Tagesgabe 0,0015 g.

Wie mit der Tropasäure vermag das Tropin auch mit anderen Säuren esterartige Verbindungen zu bilden. Diese werden Tropeine genannt. Das Tropein aus Tropin und Mandelsäure, das Oxytoluyltropein führt den Namen Homatropin. Sein bromwasserstoffsäures Salz, $C_{16}H_{21}O_3N \cdot HBr$ bildet ein weißes kristallinisches Pulver. Schmelzp. annähernd 214° . Auch das Homatropin besitzt mydriatische Eigenschaften. Sehr vorsichtig aufzubewahren! Größte Einzelgabe 0,001 g, größte Tagesgabe 0,003 g.

Strychnin, $C_{21}H_{22}O_2N_2$, kommt in Begleitung von Brucin, an Äpfelsäure gebunden, in verschiedenen Teilen von Strychnosarten vor. Die Brechnüsse oder Krähenaugen, Samen der Strychnos nux vomica, enthalten gegen 0,9% dieser Alkaloide.

Zu ihrer Darstellung werden die Brechnüsse zwischen Walzen zerquetscht und mit 50%igem Alkohol ausgekocht. Die Auszüge läßt man absetzen, destilliert den Alkohol ab, versetzt mit Bleiacetat, fällt aus dem Filtrat das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff, dampft ein und scheidet mit Natronlauge oder Magnesia die Alkaloide ab. Die getrockneten Niederschläge kocht man mit 80%igem Alkohol aus, konzentriert die Auszüge durch Abdampfen und läßt erkalten, worauf sich das Strychnin kristallinisch abscheidet, während das leichter lösliche Brucin in der Mutterlauge verbleibt.

Strychnin bildet farblose, außerordentlich bitter schmeckende Prismen, die erst gegen 265° schmelzen. In Wasser, absolutem Alkohol und in Äther ist es sehr schwer löslich. Das salpetersaure Salz, **Strychninum nitricum**, $C_{21}H_{22}O_2N_2 \cdot HNO_3$, kristallisiert in farblosen Nadeln, welche mit 90 T. kaltem und 3 T. siedendem Wasser, sowie mit 70 T. kaltem und 5 T. siedendem Alkohol neutrale Lösungen geben. Aus der wässrigen Lösung des Strychninnitrats scheidet Kaliumdichromatlösung rotgelbe Kriställchen ab, welche, mit Schwefelsäure in Berührung gebracht, vorübergehend blaue bis violette Färbung annehmen. Strychnin ist ein Krampfgift. Zur Prüfung auf Brucin verreibt man Strychninnitrat mit Salpetersäure; es färbt sich rot, wenn Brucin zugegen ist.

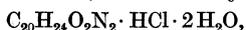
Anwendung. Bei atonischer Dyspepsie und chronischen Magenkatarrhen, bei Diarrhöen u. s. w. Gegen Alcoholismus chronicus bis 0,01 g pro die. Sehr vorsichtig aufzubewahren! Größte Einzelgabe 0,005 g, größte Tagesgabe 0,01 g.

Brucin, $C_{23}H_{26}O_4N_2 \cdot 4 H_2O$, bildet farblose, monokline Tafeln. Brucin löst sich schwer in Wasser und in Äther, leicht in Alkohol. Von reiner konz. Schwefelsäure wird Brucin ohne Färbung aufgenommen; fügt man aber selbst nur Spuren Salpetersäure hinzu, so färbt sich die Schwefelsäurelösung des Brucins blutrot. Diese Reaktion ist so scharf und kennzeichnend, daß man das Brucin zum Nachweis kleiner Mengen Salpetersäure, z. B. im Trinkwasser, benutzt. Sehr vorsichtig aufzubewahren!

Chinabasen. In den von verschiedenen Cinchona-Arten abstammenden Chinarinden sind eine größere Anzahl Alkaloide enthalten, deren wichtigstes das **Chinin** ist. Außer diesem sind erwähnenswert das Chinidin (Conchinin), Cinchonin, Cinchonidin, Chinamin. Zur Verarbeitung auf Chinabasen dient die Rinde kultivierter Cinchonon, neben der von Cinchona succirubra, die das Deutsche Arzneibuch als Cortex Chinae auführt, vorzugsweise die von Cinchona Calisaya Ledgeriana abstammende, welche die chininreichste ist (bis gegen 13%). In der arzneilich verwendeten Chinarinde sollen nach dem Deutschen Arzneibuch mindestens 6,5% Alkaloide enthalten sein.

Das **Chinin**, $C_{20}H_{24}O_2N_2$, wird aus den wässerigen Lösungen seiner Salze auf Zusatz von Alkalien als weißer, käsiger Niederschlag abgeschieden, der bald Wasser aufnimmt und das kristallinische Hydrat $C_{20}H_{24}O_2N_2 \cdot 3 H_2O$ bildet. Chininhydrat löst sich bei 15° in 1670 T. Wasser, das wasserfreie Chinin in 1960 T. Wasser. Versetzt man die wässrige oder alkoholische Lösung des Chinins mit Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, so entsteht eine schön blaue Fluoreszenz. Noch in einer Verdünnung von 1 : 100000 ist die durch Schwefelsäure hervorgerufene Fluoreszenz bemerkbar. Trockenes Chlorgas färbt das Chinin karminrot und führt es in eine wasserlösliche Verbindung über. Fügt man zur wässerigen Lösung eines Chininsalzes Chlorwasser und tropft sodann überschüssiges Ammoniak hinzu, so entsteht eine smaragdgrüne Färbung. Man bezeichnet diese Reaktion als Thalleiochinreaktion. Von den Salzen des Chinins werden das chlorwasserstoffsäure und schwefelsäure am häufigsten medizinisch benutzt. Chininum ferrociticum, Eisenchinineitrat wird durch Lösen von frisch gefälltem Chininhydrat in Ferricitratlösung und Eintrocknen der zu einem Sirup verdunsteten Lösung auf Glasplatten bereitet.

Chininum hydrochloricum, Chininhydrochlorid,



bildet weiße, glänzende, nadelförmige Kristalle von stark bitterem Geschmack, welche mit 3 T. Weingeist und mit 34 T. Wasser farblose, neutrale, nicht fluoreszierende Lösungen geben. Man prüft es

auf Sulfat, Baryumsalz, fremde Alkaloide, anorganische Beimengungen, Feuchtigkeitsgehalt (s. Arzneibuch).

Anwendung. Vorzugsweise gegen Malaria, Influenza, intermittierende Krankheiten und bei Neurosen und Neuralgien. Gegen Intermittens 0,5 g 2 bis 3 mal vor dem Anfalle, bei Neuralgien 0,1 g bis 0,2 g mehrmals täglich. Vor Licht geschützt aufzubewahren.

Chininum sulfuricum, Chininsulfat, $(C_{20}H_{24}O_2N_2)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 8H_2O$, kristallisiert in weißen, feinen Nadeln von sehr bitterem Geschmack, welche sich in etwa 800 T. kaltem, in 25 T. siedendem Wasser, sowie in 6 T. siedendem Alkohol lösen. Die wässrige Lösung ist neutral und zeigt keine Fluoreszenz, doch ruft bereits ein Tropfen verdünnter Schwefelsäure in der Auflösung des Chininsulfats blaue Fluoreszenz hervor.

Löst man Chininsulfat in verdünnter Schwefelsäure und dampft zur Kristallisation ein, so erhält man die farblosen, glänzenden Prismen des sauren Chininsulfats, **Chininum bisulfuricum**, $C_{20}H_{24}O_2N_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 7H_2O$.

Anwendung. Dosierung und Wirkung wie Chininum hydrochloricum. Vor Licht geschützt aufzubewahren.

Cinchonin, $C_{19}H_{22}ON_2$, kristallisiert aus Alkohol in bei 225° schmelzenden Kristallen. Es ist eine zweisäurige bitertiäre Base. Ihre Salzlösungen zeigen keine Fluoreszenz. Beim Erhitzen des Cinchonins mit Wasser auf 140°—160° bilden sich isomere Basen. Beim Erhitzen von Cinchonin mit Ätzkali bildet sich Chinolin.

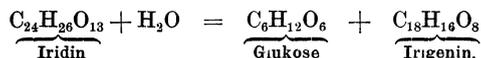
Das Coffein, Theobromin und andere Purinderivate sind bereits unter „Puringruppe“ abgehandelt worden (s. S. 340).

Glukoside.

Glukoside nennt man eine Anzahl im Pflanzenreich vorkommender Verbindungen, die unter geeigneten Bedingungen (Behandeln mit verdünnten Säuren oder Alkalien, Einwirkung von Fermenten) in Zucker, meist Glukose, und andere Stoffe gespalten werden. Wir haben in früheren Kapiteln bereits mehrere solcher Glukoside kennen gelernt (z. B. Amygdalin, Sinigrin, Coniferin, Salicin).

Es seien außer diesen noch folgende aufgeführt:

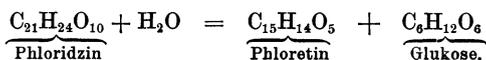
Iridin, $C_{24}H_{26}O_{13}$, findet sich in dem Rhizom von Iris florentina und wird mit verdünnter Schwefelsäure in Glukose und Iridigenin gespalten:



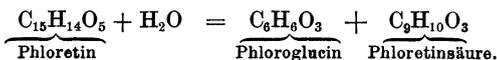
Populin, $C_{20}H_{22}O_8 \cdot 2H_2O$, findet sich neben Salicin in der Rinde und den Blättern von Populus tremula. Es ist als ein Benzoyl-Salicin aufzufassen.

Phloridzin, $C_{21}H_{24}O_{10} \cdot 2H_2O$, ist in der Rinde des Apfelbaumes und anderer Obstbäume, besonders reichlich in der Wurzelrinde

enthalten. Es wird beim Erhitzen mit verdünnten Säuren in Phlorethin und Glukose gespalten:



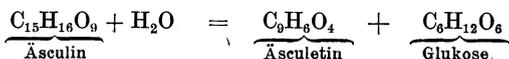
Beim Kochen mit Kalilauge spaltet sich das Phlorethin in Phloroglucin und Phlorethinsäure:



Äsculin, $C_{15}H_{16}O_9$, wurde zuerst in der Rinde von *Aesculus hippocastanum* aufgefunden, später auch in mehreren anderen Pflanzen nachgewiesen.

Äsculin kristallisiert in kleinen Prismen mit Kristallwasser. Die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 205° . Das Äsculin ist dadurch ausgezeichnet, daß seine wässrige Lösung noch bei starker Verdünnung blaue Fluoreszenz zeigt.

Durch Emulsin bei gegen 30° oder beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren wird Äsculin in Äsculetin und Glukose gespalten:



Äsculetin ist fertig gebildet in verschiedenen Pflanzen gefunden worden. Auch die wässrige Lösung des Äsculetins zeigt blaue Fluoreszenz.

Strophanthine sind Glukoside der Strophanthussamen, die bei der hydrolytischen Spaltung neben Strophanthidinen Rhamnose, $C_6H_{12}O_5 \cdot H_2O$, als Zuckerart liefern.

Das aus den Samen von *Strophanthus gratus* Franch. erhaltliche Strophanthin kristallisiert sehr gut und schmilzt gegen 187° — 190° . Es entspricht der Zusammensetzung $C_{30}H_{46}O_{12} \cdot 9H_2O$. Es wird als g-Strophanthin. cristall. (d. h. Gratus-Strophanthin) arzneilich verwendet. Die aus anderen *Strophanthus*-Arten dargestellten Strophanthine kommen amorph in den Verkehr. Um sie voneinander zu unterscheiden, bezeichnet man sie wie folgt:

- g—Strophanthin = Str. aus *Strophanthus gratus*
- h—Strophanthin = Str. aus *Strophanthus hispidus*
- k—Strophanthin = Str. aus *Strophanthus kombe*.

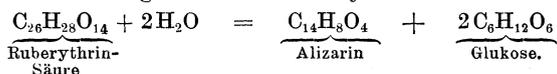
Auch k-Strophanthin ist neuerdings kristallisiert erhalten worden.

Die Strophanthine sind außerordentlich stark wirkende Herzmittel; sie finden an Stelle der Digitalis eine steigende Verwendung.

Digitalisglukoside, von welchen das Digitoxin neben Digitalin besonders wirksam ist, finden sich in den Digitalisblättern und Digitalis-Samen. Digalen, Digipuratum und Digifolin sind Digitaliszubereitungen, aus welchen die unwirksamen Substanzen entfernt sind.

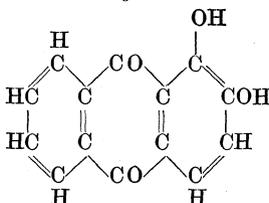
Ruberythrin säure, $C_{26}H_{28}O_{14}$, ist ein in der Krappwurzel (*Rubia tinctorum*) vorkommendes Glukosid, welches das Material zur Bildung des Krappfarbstoffes, Alizarin, abgibt. Das in der

Krappwurzel vorkommende Ferment Erythrozym zerlegt die im wesentlichen an Kalk gebundene Ruberythrinsäure:



Auch beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren oder Alkalien wird das Glukosid in der angegebenen Weise zerlegt.

Alizarin ist ein 1—2-Dioxyanthrachinon:



Es wird synthetisch dargestellt durch Überführung des Anthrachinons mit rauchender Schwefelsäure in Anthrachinonmonosulfosäure und durch Erhitzen letzterer mit Kaliumchlorat und Natronhydrat auf 180—200⁰ unter Druck in Alizarinnatrium.

Auf synthetischem Wege sind Glukoside aus den Zuckerarten und den Phenolen bzw. Alkoholen gebildet worden. Läßt man Salicylaldehydkalium auf Acetobromglukose in alkoholischer Lösung aufeinander einwirken, so erhält man das Glukosid Helicin, aus Methylhydrochinon und Acetobromglukose das Methylarbutin. Auch konnte man mittelst Enzyme Glukoside aufbauen, so das Amygdalin aus dem Mandelsäurenitrilglukosid und Glukose bei Gegenwart von Maltase.

Sogenannte künstliche Glukoside sind von E. Fischer durch Einwirkung von Salzsäure auf das Gemisch von Alkohol bzw. Phenol und Zucker, sowie beim Behandeln der Alkohole (Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Amylalkohol, Glycerin, Menthol u. a.) oder der Alkaliverbindungen von Phenolen mit Acetochlor- oder Acetobromglukose dargestellt worden.

Harze.

Viele Harze stehen in Beziehung zu den Terpenen. Die natürlich vorkommenden dicken Lösungen der Harze in ätherischen Ölen oder Estern werden Balsame genannt.

Pharmazeutisch wichtige Balsame sind:

Copaivabalsam Perubalsam, Tolubalsam. Zur Wertbestimmung dieser ermittelt man im Copaivabalsam Säure und Verseifungszahl, im Perubalsam den Estergehalt (das Cinnamein, im wesentlichen Zimtsäure- und Benzoësäure-Benzylester), im Tolubalsam Säure- und Verseifungszahl.

Die Hartharze sind amorphe, meist glasglänzende Stoffe und bestehen aus Harzsäuren, Alkoholen, Phenolen und Estern dieser mit cyklischen Carbonsäuren, endlich Kohlenwasserstoffen. Kolophonium besteht im wesentlichen aus freien Harzsäuren. Im amerika-

nischen Kolophonium ist Abietinsäure, $C_{19}H_{18}O_2$, im französischen Kolophonium Pimarsäure, $C_{20}H_{30}O_2$, aufgefunden worden.

Durch schmelzendes Alkali werden aus Harzen Phenole und Phenolcarbonsäuren gebildet, z. B. Resorcin, Phloroglucin, Protocatechusäure. Bei der Destillation mit Zinkstaub entstehen Benzol und dessen Homologe, Naphthalin u. s. w. Die Pflanzenschleime und Gummi enthaltenden Harze werden Gummiharze genannt; sie geben an Wasser lösliche Bestandteile ab. Solche Gummiharze sind *Ammoniacum*, *Asa foetida*, *Galbanum*, *Myrrha*.

Die Harze sind nach ihren Bestandteilen von A. Tschirch (s. dessen Buch „Die Harze und die Harzbehälter“) in mehrere Untergruppen eingeteilt worden.

Anhang.

Einführung in die chemische und physikalisch-chemische Prüfung der Arzneistoffe.

Grundzüge der chemischen Analyse mit besonderer Berücksichtigung der Arzneibuchmethoden.

Die chemische Analyse bezweckt die Erforschung der chemischen Zusammensetzung der Stoffe und beschäftigt sich daher mit der chemischen Zerlegung dieser in einfache Bestandteile. Handelt es sich hierbei nur um den Nachweis dieser, so spricht man von qualitativer Analyse, während die quantitative Analyse die Bestandteile der betreffenden Stoffe nach Gewicht oder Maß bestimmt.

Die qualitative Analyse zerfällt in eine Prüfung der Stoffe auf trockenem und in eine solche auf nassem Wege. Die Prüfung auf trockenem Wege wird zweckmäßig zuerst vorgenommen und daher auch Vorprüfung genannt. Sie bezweckt eine Orientierung, um welche Bestandteile es sich handeln kann; nach dem Ausfall der Vorprüfung wählt man das Lösungsmittel zur Überführung der festen Stoffe in Lösungen.



Abb. 66.
Längsschnitt
einer
Kerzenflamme.

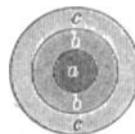


Abb. 67.
Querschnitt
einer
Kerzenflamme.

Vorprüfung.

Flammenreaktionen.

Als Heizquelle für chemische Operationen benutzt man die Flamme eines Bunsenbrenners oder einer Spirituslampe, ein Wasserbad, Dampfbad, Ölbad, in chemischen Laboratorien auch elektrische Heizplatten und -röhren.

An jeder Flamme unterscheidet man drei Teile. Abb. 66 gibt den Längsschnitt einer Kerzenflamme wieder, Abb. 67 den Querschnitt

einer solchen. Der innere dunkle Teil *a* ist der nicht leuchtende Kern, welcher unverbrannte Gase enthält; der mittlere Teil *b* ist die stark leuchtende Hülle, in welcher zufolge der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs starke Erhöhung der Temperatur und teilweise Zersetzung der Gase unter Abscheidung von weißglühendem Kohlenstoff stattfindet. Die äußere Hülle *c* ist weniger leuchtend, da der von allen Seiten zugängliche atmosphärische Sauerstoff die vollständige Verbrennung des Kohlenstoffs bewirkt.

Die einzelnen Teile der leuchtenden Flamme wirken ihrer verschiedenen Zusammensetzung zufolge auch chemisch verschieden auf

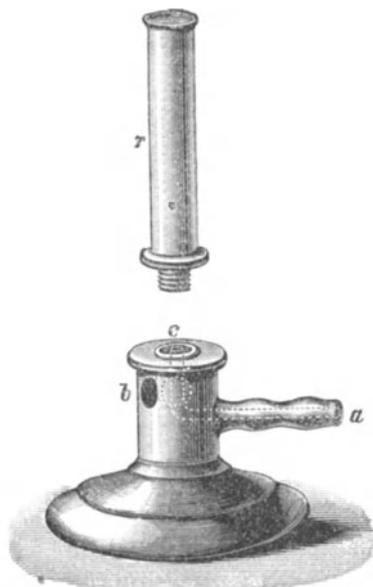


Abb. 68. Einfache Form eines Bunsenbrenners.



Abb. 69. Lötrohr.

Stoffe ein. Sauerstoffhaltige Stoffe werden durch den mittleren, leuchtenden, weißglühenden Kohlenstoff enthaltenden Teil *b* reduziert, d. h. es wird ihnen Sauerstoff entzogen. Man nennt daher diesen Teil der leuchtenden Flamme die Reduktionsflamme.

Durch den zu dem äußeren Teil *c* allseitig hinzutretenden Sauerstoff und die hierdurch bewirkte starke Temperaturerhöhung werden oxydierbare Körper oxydiert. Der äußere Teil der leuchtenden Flamme heißt daher Oxydationsflamme.

Eine nicht leuchtende Flamme erzielt man, indem man in den inneren Teil der Flamme einen Luftstrom eintreten läßt, wodurch bei dem somit bewirkten Sauerstoffreichtum Kohlenstoff sich nicht mehr im weißglühenden Zustand abscheiden kann, sondern verbrennt. Eine solche nicht leuchtende Flamme wird in dem Bunsenbrenner erzeugt. Abb. 68 erläutert eine einfache Form des Bunsen-

brenners. Bei *a* tritt der Gasstrom ein, und gelangt bei *c* durch drei feine, sternförmig gruppierte Spalten in das Rohr *r*. Durch die infolge des Ausströmens des Gases bei *c* bewirkte Bewegung wird durch die im äußeren Mantel bei *b* befindliche Öffnung atmosphärische Luft eingesaugt, die sich im Rohr *r* mit dem Leuchtgase vermischt und die völlige Verbrennung des Kohlenstoffs veranlaßt. Wird die Öffnung bei *b* geschlossen, so wird die Flamme in demselben Augenblick wieder leuchtend.

Im Handel sind verschiedene Formen des Bunsenbrenners erhältlich.

Die nicht leuchtende Flamme besitzt zufolge der beschleunigten Verbrennung eine höhere Temperatur als die leuchtende Flamme. Höhere Hitzegrade dieser kann man auch durch direktes Einblasen eines starken Luftstromes mittelst des Lötrohres erzielen.

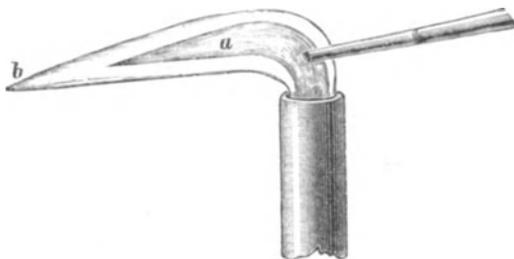


Abb. 70. Blasen mittelst eines Lötrohres in die Flamme eines Bunsenbrenners.

Das Lötrohr ist ein meist aus drei Teilen bestehendes rechtwinkeliges Metallrohr (s. Abb. 69), das im Winkel ausgebaucht ist. Bläst man mittelst des Lötrohres in den Kern einer leuchtenden Flamme (s. Abb. 70), so wird diese seitlich abgelenkt und spitzt sich zu. Die hohe Temperatur wird hierbei auf einen kleinen Querschnitt verdichtet. Auch in der Lötrohrflamme ist der innere Flammenkegel *a* der reduzierende, der äußere *b* der oxydierende Teil.

Erhitzen der Stoffe in Glasröhrchen.

Die beim Erhitzen vieler Stoffe eintretenden Veränderungen und Erscheinungen lassen sich gut beobachten, wenn man eine kleine Menge der Substanz in einem engen, dünnwandigen, an einem Ende zugeschmolzenen, gegen 10 cm langen Röhrchen anfangs gelinde, dann stärker erhitzt.

Das Arzneibuch schreibt das Erhitzen von Substanzen zwecks Beobachtung der dabei sich zeigenden Veränderungen in Probierrohren von ungefähr 20 mm Weite vor.

Die beim Erhitzen im Glasröhrchen auftretenden Erscheinungen sind:

1. Abgabe von Wasser,
2. Auftreten von Gasen (Kohlensäure, Sauerstoff, rotbraune Dämpfe von Untersalpetersäure, violette Dämpfe von Jod, Ammoniak, Cyan, schweflige Säure),

3. Abscheidung von Kohle (organische Substanzen),
4. Bildung von Sublimaten (Quecksilberverbindungen, arsenige Säure, Ammoniumsälze, Schwefel, Jod u. s. w.).

Das Arzneibuch läßt das Verhalten beim Erhitzen bei folgenden Stoffen feststellen:

Acidum arsenicosum: die kristallinische Säure verflüchtigt sich, ohne vorher zu schmelzen und gibt ein weißes, in glasglänzenden Oktaedern und Tetraedern kristallisierendes Sublimat. Die amorphe Säure verflüchtigt sich in unmittelbarer Nähe des Schmelzpunktes, so daß man ein beginnendes Schmelzen wahrnehmen kann.

Acidum benzoicum: zuerst zu einer gelblichen bis schwach bräunlichen Flüssigkeit schmelzend, dann vollständig sublimierend oder mit Hinterlassung eines geringen, braunen Rückstandes.

Calcium hypophosphorum: verknistert beim Erhitzen und zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Entwicklung eines selbstentzündlichen Gases, das mit helleuchtender Flamme verbrennt. Gleichzeitig schlägt sich im kälteren Teil des Probierrohres gelber und roter Phosphor nieder. Der weißliche Glührückstand wird beim Erkalten rötlich braun.

Coffeinum-Natrium salicylicum: beim Erhitzen in einem engen Probierrohr weiße, nach Carbonsäure riechende Dämpfe entwickelnd.

Hydrargyrum: vollständig flüchtig.

Hydrargyrum bichloratum: schmilzt und verflüchtigt sich vollständig.

Hydrargyrum bijodatatum: wird gelb, schmilzt dann und verflüchtigt sich schließlich vollständig, indem sich ein gelbes Sublimat bildet, das allmählich wieder rot wird.

Hydrargyrum chloratum: ohne zu schmelzen flüchtig.

Hydrargyrum cyanatum: beim Erhitzen gleicher Teile Quecksilbercyanid und Jod entsteht zuerst ein gelbes, später rot werdendes Sublimat aus Quecksilberjodid, darüber ein weißes, aus nadelförmigen Kristallen bestehendes Sublimat aus Quecksilbercyanid.

Hydrargyrum oxydatum: unter Abscheidung von Quecksilber flüchtig.

Hydrargyrum praecipitatum album: unter Zersetzung, ohne zu schmelzen, flüchtig.

Hydrargyrum salicylicum: in einem sehr engen Probierrohre unter Beifügung eines Körnchens Jod erhitzt, bildet sich ein Sublimat von Quecksilberjodid.

Jodum: bildet violette Dämpfe.

Natrium aceticum: schmilzt bei 58° in seinem Kristallwasser, das wasserfreie Salz erst bei 315°.

Natrium arsenilicium: verkohlt und unter Verbreitung eines knoblauchartigen Geruches entsteht an dem kalten Teile des Probierrohres ein dunkler glänzender Beschlag von Arsen.

Natrium salicylicum: entwickelt weiße, nach Phenol riechende Dämpfe.

Pyrogallolum: sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt.

Resorcinum: verflüchtigt sich.

Stibium sulfuratum aurantiacum: Schwefel sublimiert, und schwarzes Schwefelantimon bleibt zurück.

Terpinum hydratum: sublimiert in feinen Nadeln.

Erhitzen der Stoffe am Platindraht.

Man bringt eine kleine Menge der mit Wasser oder Salzsäure angefeuchteten Substanz an die kleine Schlinge eines frisch ausgeglühten dünnen Platindrahtes und beobachtet, ob beim Einführen

der Substanz in die nicht leuchtende Flamme eines Bunsenbrenners Färbungen auftreten:

- Gelbfärbung** der Flamme (Natriumverbindungen),
- Karminrotfärbung** (Strontium, Lithium),
- Gelbgrünfärbung** (Baryum),
- Grünfärbung** (Kupferverbindungen, Borsäure),
- Bläulichfärbung** (Arsen, Antimon, Blei, Quecksilber),
- Violettärbung** (Kalium, Rubidium, Caesium),
- Gelbrotfärbung** (Calcium).

Das Arzneibuch läßt die Flammenfärbung prüfen bei den **Kaliumverbindungen**: (Kal. bromat. carbon., jodat., nitric., sulfuric., tartar.). Die Flamme muß von Anfang an violett gefärbt sein, andernfalls die Kaliumsalze Natriumverbindungen enthalten.

Lithium carbonicum: karminrote Färbung.

Natriumverbindungen: (Natr. bicarbon., bromat., carbon., chlorat., jodat., nitric., phosphoric., sulfuric., thiosulfuric.). Gelbfärbung. Durch ein Kobaltglas betrachtet, darf die Flamme höchstens vorübergehend rot gefärbt erscheinen (Kaliumsalze).

Erhitzen der Stoffe auf dem Platinblech.

Nach dem Arzneibuch:

Acidum boricum: beim Erhitzen auf ungefähr 70° bildet sich Metaborsäure; bei höherer Temperatur (160°) entsteht eine glasig geschmolzene Masse, die sich bei starkem Erhitzen aufbläht und in Borsäureanhydrid übergeht.

Acidum citricum: schmilzt auf dem Platinblech und verkohlt dann unter Bildung stechend riechender Dämpfe.

Acidum lacticum: Milchsäure verbrennt mit schwach leuchtender Flamme.

Acidum tartaricum: unter Verbreitung von Caramelgeruch verkohlend.

Acidum trichloroaceticum: ohne Rückstand sich verflüchtigt.

Alumen: wird Alaun auf dem Platinblech erhitzt, so schmilzt er leicht, bläht sich dann stark auf und läßt eine schaumige Masse zurück.

Ammonium bromatum: beim Erhitzen flüchtiges Pulver.

(Ebenso Ammon. carbon., Ammon. chloratum.)

Bismutum nitricum: Kristalle, die sich beim Erhitzen anfangs verflüssigen und darauf unter Entwicklung von gelbroten Dämpfen zersetzen.

Bismutum subgallium: verkohlt beim Erhitzen ohne zu schmelzen und hinterläßt beim Glühen einen graugelben Rückstand.

Bismutum subnitricum: entwickelt beim Erhitzen gelbrote Dämpfe.

Bismutum subsalicylicum: verkohlt beim Erhitzen ohne zu schmelzen und hinterläßt beim Glühen einen gelben Rückstand.

Borax: schmilzt im Kristallwasser, verliert nach und nach unter Aufblähen das Kristallwasser und geht bei stärkerem Erhitzen in eine glasige Masse über.

Carbo Ligni pulveratus: ohne Flamme verbrennbar.

Hexamethylenetetramin: verflüchtigt sich, ohne zu schmelzen.

Natrium bicarbonicum: gibt Kohlensäure und Wasser ab und hinterläßt einen Rückstand, dessen wässrige Lösung durch Phenolphthaleinlösung stark gerötet wird.

Sulfur: verbrennt mit wenig leuchtender blauer Flamme unter Entwicklung eines stechend riechenden Gases (SO₂).

Tartarus depuratus: verkohlt unter Verbreitung von Caramelgeruch zu einer grauschwarzen Masse.

(Ebenso Tartarus natronatus und Tartarus stibiatus.)

Zincum chloratum: schmilzt, zersetzt sich dabei unter Ausstoßung weißer Dämpfe und hinterläßt einen in der Hitze gelben, beim Erkalten weiß werdenden Rückstand.

Zincum oxydatum: färbt sich gelb, beim Erkalten wieder weiß.

Erhitzen der Stoffe auf der Kohle vor dem Lötrohr.

In der Aushöhlung eines flachen Stückes Holzkohle wird ein mit Wasser zu einem Teige angefeuchtetes Gemisch von entwässertem Natriumkarbonat und der Substanz mittelst des Lötrohres stark erhitzt. Mehrere Metallverbindungen werden hierbei reduziert: aus der Schmelze lassen sich nach dem Abschlämmen mit Wasser Metallkörner auffinden von

Blei, grauweiß, zerdrückbar,
Wismut, weiß, spröde,
Zinn, weiß, zerdrückbar,
Silber, weiß, zerdrückbar,
Kupfer, rot,
Gold, gelb.

Vielfach ist in der Nähe oder an entfernterer Stelle von der Schmelze auf der Kohle ein „Beschlag“ entstanden, der aus den Oxyden der Metalle besteht.

Weißer Beschlag geben: Zinn, Antimon, Zink,
gelber Beschlag: Blei, Wismut,
braunroten Beschlag: Cadmium.

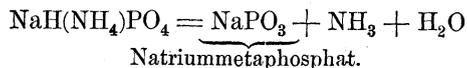
Betupft man den Zinkbeschlag mit Kobaltnitratlösung und glüht stark, so färbt sich der Rückstand grün (Rinmanns Grün, ein Kobaltozinkat).

Wird die Schmelze selbst mit Kobaltnitratlösung betupft und abermals stark erhitzt, so deutet das Entstehen einer blauen Farbe auf Aluminiumverbindungen oder Phosphate, Silikate, Borate oder Arsenate.

Arsenverbindungen verbreiten, auf der Kohle vor dem Lötrohr erhitzt, einen knoblauchartigen Geruch.

Erhitzen der Stoffe in der Phosphorsalzperle.

Bringt man in die erhitzte Schlinge eines Platindrahtes ein Stückchen Phosphorsalz (Natrium-Ammoniumphosphat), so schmilzt dieses und fließt unter Abgabe von Wasser und Ammoniak zu einer farblosen Perle von Natriummetaphosphat zusammen, welches die Schlinge des Platindrahtes ausfüllt:



Das Natriummetaphosphat hat die Fähigkeit, Metalloxyde unter bestimmten Färbungen zu lösen, indem ein Natrium-Metallsalz der Orthophosphorsäure hierbei gebildet wird, z. B.



So liefern:

Kupfer und Chrom in der Oxydationsflamme grüne Perlen,
Kobalt färbt die Perle blau,

Mangan violett, Eisenoxyd in der Hitze rotgelb, in der Kälte gelb bis farblos.

In der Reduktionsflamme erteilt Kupfer der Perle eine trübe Rotfärbung.

Schmelzen der Stoffe auf Platinblech mit Soda und Salpeter.

Durch Schmelzen mit Soda und Salpeter auf dem Platinblech können Chrom und Mangan nachgewiesen werden. Chromhaltige Stoffe werden hierdurch in Chromat (chromsaures Salz) übergeführt, das sich in Wasser mit gelber Farbe löst und auf Zusatz von Essigsäure und Bleiacetatlösung eine Fällung von gelbem Bleichromat gibt. Ist Mangan vorhanden, so bildet sich eine blaugrüne Manganschmelze, deren wässrige Lösung infolge der Bildung von Permanganat eine Rotviolett-färbung annimmt.

Prüfung der in Lösung gebrachten Stoffe.

Die Kennzeichnung der Stoffe wird durch Abscheidung solcher oder ihrer Bestandteile aus Lösungen bewirkt. Handelt es sich bei der Prüfung um den Nachweis eines Anions, so ist im Arzneibuch der Name der betreffenden Säure in Klammern hinzugesetzt; bei dem Nachweis eines Kations ist der deutsche Name des Elementes mit dem Zusatz „salze“ oder „verbindungen“ gewählt.

Zur Herstellung von Lösungen für chemisch-analytische Zwecke benutzt man Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform oder Säuren (Salzsäure, Salpetersäure, Königswasser) oder schmilzt die Substanz mit Alkali und löst nun erst in Wasser oder Säuren. Sollten selbst dann noch unlösliche Rückstände verbleiben, so „schließt“ man diese auf verschiedene Weise auf: entweder mit Flußsäure (Silikate wie Feldspat) oder Glühen mit Barythydrat, Schmelzen mit Natriumkarbonat unter Zusatz von Kaliumchlorat (Schwefel- und Arsenmetalle: Kupferkies, Schwefelkies, Speiskobalt) oder durch Schmelzen mit Kaliumkarbonat und Schwefel (Zinnoxid, Antimonoxid) u. s. w.

Man beobachtet nunmehr die auf Zusatz von Reagenzien eintretenden Veränderungen (Reaktionen), die in bestimmten Färbungen, in Niederschlägen, in der Entwicklung von Gasen u. s. w. bestehen können.

Einer Anzahl Metallen gegenüber äußern gewisse Reagenzien ein gleiches Verhalten, so daß mit ihnen die Metalle in Gruppen zerlegt werden können. Ein solches wichtiges Gruppenreagens ist der Schwefelwasserstoff.

Schwefelwasserstoff fällt aus saurer Lösung (d. h. durch Mineralsäure sauer gemachter Lösung):

Cadmium, Kupfer, Wismut, Blei, Quecksilber, Silber, ferner Zinn, Antimon, Arsen, Gold als Sulfide. Von diesen werden die vier letztgenannten beim Behandeln mit Schwefelammon gelöst. Die übrigen Sulfide bleiben ungelöst.

Aus neutraler oder ammoniakalischer Lösung werden durch Schwefelwasserstoff bzw. Schwefelammon:

Aluminium, Chrom, Zink, Mangan, Eisen, Nickel, Kobalt, Oxalate und Phosphate der alkalischen Erden, gefällt. Ungefällt bleiben die Alkalimetalle (Kalium, Natrium, Lithium, Rubidium, Caesium) und die Erdalkalimetalle (Baryum, Strontium, Calcium), sowie Magnesium.

Nach Trennung der Metalle in Gruppen tritt man an die weitere Trennung der einen und derselben Gruppe angehörenden Metalle heran, wofür zahlreiche Methoden ausgearbeitet sind, an deren Vervollkommnung die analytische Chemie unausgesetzt tätig ist. Es sollen hier nur diejenigen Methoden eine Erläuterung finden, die zum Nachweis und zur Bestimmung der chemischen Bestandteile der Arzneistoffe benutzt werden. Man unterscheidet hier wie auch in der allgemeinen chemischen Analyse zwischen qualitativen und quantitativen Bestimmungen. Die letzteren werden unter Zuhilfenahme der chemischen Wage ausgeführt und heißen alsdann gewichtsanalytische Bestimmungen zum Unterschied von der Maßanalyse oder volumetrischen Analyse, nach welcher quantitative Bestimmungen nach Maß (Volum) vorgenommen werden.

Außerdem bedient man sich gewisser Hilfsmittel, durch deren Ausführung die Charakterisierung von Stoffen erleichtert und die chemische Reinheit von Stoffen auf einfache Weise oft festgestellt werden kann. Hierher gehören die Bestimmung von spezifischem Gewicht, Schmelzpunkt, Siedepunkt, Erstarrungspunkt; Prüfung des polarimetrischen Verhaltens, die Feststellung der sauren, alkalischen oder neutralen Reaktion durch Reagenzpapiere, die Ausführung der Elaidinreaktion bei den fetten Ölen, die Untersuchung von Substanzen auf oxydierbare Stoffe, die Bestimmung des Säuregrades, der Säure-, Ester-, Verseifungs-, Jodzahl der Fette, die Ausführung der Diazo-reaktion. Diese Hilfsmittel der Analyse sollen in nachfolgendem kurz erläutert werden.

Spezifisches Gewicht.

Über die Bestimmung des spezifischen Gewichtes siehe Teil I und II dieses Buches.

Da es sich bei den Arzneimitteln meist um die Ermittlung des spezifischen Gewichtes von Flüssigkeiten handelt, so finden vorzugsweise Senkspindeln (Aräometer) und die Mohrsche Wage zu diesem Zwecke Verwendung. Man kann sich aber auch der Pyknometer bedienen.

Das spezifische Gewicht wird ermittelt,

- a) um den Konzentrationsgrad von Flüssigkeiten festzustellen,
- b) um die Reinheit von Flüssigkeiten bzw. festen Stoffen festzustellen,
- c) als Mittel zur Identifizierung.

Über die Bestimmung des Schmelzpunktes, Erstarrungspunktes, Siedepunktes s. S. 240 und folgende.

Saure, alkalische, neutrale Reaktion durch Reagenzpapiere ermittelt.

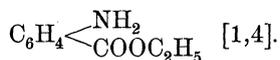
Man benutzt zur Feststellung der sauren, alkalischen und neutralen Reaktion von Flüssigkeiten oder festen Stoffen Papiere, die mit blauer oder roter Lackmuslösung oder mit Kurkumatinktur getränkt sind.

Man macht von der Feststellung der sauren oder alkalischen oder neutralen Reaktion bei den Arzneimitteln Gebrauch erstens für Identitätsbestimmungen, zweitens für die Prüfung, indem eine große Zahl Arzneistoffe durch Beimischung von Fremdstoffen oder infolge von eingetretenen Zersetzungen saure oder alkalische Reaktion zeigen können, die sie im reinen oder unzersetzten Zustande nicht besitzen.

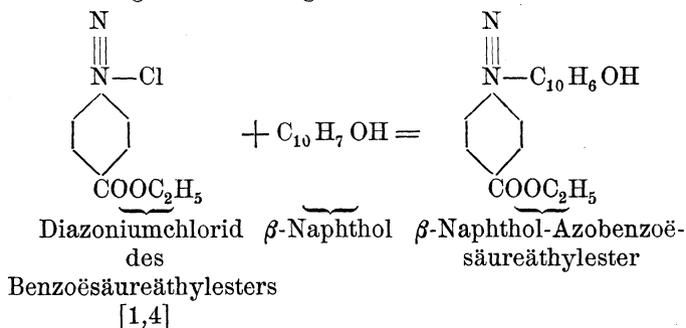
Diazoreaktion.

Von der „Diazoreaktion“ macht das Arzneibuch wiederholt Gebrauch, wenn es sich um die Charakterisierung primärer Monamine der aromatischen Reihe handelt. Diese werden „diazotiert“ und die entstandenen Diazoverbindungen durch die Einwirkung von Phenolen in Azofarbstoffe umgewandelt.

Z. B. Anaesthesin, p-Aminobenzoësäureäthylester:



Man versetzt eine Lösung von 0,1 g Anaesthesin in 2 ccm Wasser und 3 Tropfen verdünnter Salzsäure mit 3 Tropfen Natriumnitritlösung, wodurch sich ein Diazoniumchlorid des Benzoësäureäthylesters bildet; wird die Lösung mit 2 Tropfen einer Lösung von 0,01 g β -Naphthol in 5 g verdünnter Natronlauge (1 + 2) versetzt, so entsteht ein β -Naphthol-(α)-azobenzoësäureäthylester, welcher sich durch eine dunkel orangefarbene Färbung auszeichnet:



Auch bei Novocain dem p-Aminobenzoyldiäthylaminoäthanolhydrochlorid $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{HCl}$ [1,4], wird die Diazoreaktion in ähnlicher Weise ausgeführt.

Elaidin-Reaktion.

Zur Charakterisierung fetter Öle benutzt man u. a. die Eigenschaft der salpetrigen Säure, das flüssige Triolein von Fetten in das isomere feste Elaidin zu verwandeln.

Die Probe kann wie folgt ausgeführt werden:

Man löst 1 ccm Quecksilber in 12 ccm kalter Salpetersäure von 1,420 spez. Gew. und schüttelt 2 ccm der frischen Lösung in einer weithalsigen Flasche mit 20 ccm des zu prüfenden Öles durch zwei Stunden von zehn zu zehn Minuten gut durch. Man überläßt das Ganze dann 24 Stunden an einem kühlen Ort der Ruhe.

Olivenöl und Mandelöl geben hierbei eine harte Masse, Leinöl, Nußöl, Mohnöl bleiben flüssig, andere Öle liefern feste Ausscheidungen oder werden butterartig.

Das Arzneibuch läßt die Elaidinprobe wie folgt ausführen:

1 ccm rauchende Salpetersäure, 1 ccm Wasser und 2 ccm des zu prüfenden Öles werden kräftig durchgeschüttelt. Das Gemisch wird je nach dem betreffenden Öl bei normaler Temperatur oder unter Abkühlung aufbewahrt und die Reaktion nach einigen Stunden (2 bis 6) oder 1 bis 2 Tagen beobachtet.

Oleum Amygdalarum und

Oleum Olivarum müssen, nach obigem Verfahren behandelt, eine feste Masse geben; bei

Oleum Crotonis und

Oleum Jecoris Aselli, welche keine Elaidinreaktion geben dürfen, benutzt man dieses Verfahren zur Feststellung der Reinheit bzw. Unvermischtheit dieser Öle mit anderen.

Polarisation.

Die Feststellung des optischen Drehungsvermögens organischer Substanzen bietet uns vielfach eine Handhabe zur Charakterisierung und Reinheitsprüfung solcher. Das Arzneibuch macht daher Angaben über das Verhalten gegenüber dem polarisierten Lichtstrahl bei Acidum camphoricum, Camphora, Saccharum, Saccharum lactis, Scopolaminhydrobromid und den ätherischen Ölen.

In dem physikalischen Teil „der Schule der Pharmazie“ sind das Wesen der Polarisation und die Polarisations-Apparate eingehend erörtert worden.

Den direkt abgelesenen Drehungswinkel bezeichnet man mit α , bezogen auf eine Länge des Beobachtungsrohres von 100 mm und bei gelbem Natriumlicht. Dieses wird mit D bezeichnet, weil die gelbe Linie im Spektrum des Natriumlichtes mit dem Buchstaben D des Spektrums zusammenfällt. Bei der Feststellung des Drehungswinkels ist die Temperatur von Einfluß. Sie muß also bei den Beobachtungen berücksichtigt werden.

Sagt das Arzneibuch z. B. bei Oleum Citri

$$\alpha_D 20^\circ + 58^\circ \text{ bis } 65^\circ$$

so heißt das: Citronenöl dreht die Ebene des polarisierten Lichtes rechts, und zwar beträgt der Drehungswinkel α bei Natriumlicht (D) und der Temperatur von 20° im 100 mm-Rohr beobachtet $+ 58^\circ$ bis $+ 65^\circ$.

Den Drehungswinkel α bestimmt man bei Flüssigkeiten, die keine einheitlichen chemischen Stoffe sind, wie z. B. die ätherischen Öle. Bei einheitlichen chemischen Stoffen pflegt man die spezifische Drehung zu ermitteln, d. h. man berücksichtigt bei Feststellung des Drehungswinkels α neben Temperatur und der Rohrlänge auch das spezifische Gewicht der Flüssigkeit bzw. die Konzentration der zur Polarisation verwendeten Lösung. Um zu kennzeichnen, daß die spezifische Drehung einer Flüssigkeit bestimmt wurde, setzt man den Drehungswinkel α in eine eckige Klammer.

Bei an und für sich aktiven Flüssigkeiten ist

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l \cdot d},$$

wobei α der beobachtete Drehungswinkel, l die Länge des Beobachtungsrohrs in Dezimetern und d das spezifische Gewicht der Flüssigkeit bedeutet.

Für Lösungen optisch aktiver Stoffe in indifferenten Lösungsmitteln ist

$$[\alpha] = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot c}$$

wobei c die Anzahl Gramm aktiver Substanz in 100 ccm Lösung (Konzentration) bedeutet oder

$$[\alpha] = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot p \cdot d},$$

wobei p = Prozentgehalt an aktiver Substanz in 100 g der Lösung, indem $p \cdot d = c$ ist.

Nur bei einer geringen Zahl aktiver Stoffe, z. B. Rohrzucker, ist das spezifische Drehungsvermögen eine konstante Größe, meistens ändert es sich mit Änderung der Konzentration und der Art des Lösungsmittels.

Gewichtsanalytische Bestimmungen.

Das Arzneibuch macht von gewichtsanalytischen Bestimmungen nur wenig Gebrauch. Meist werden auf maßanalytischem Wege quantitative Bestimmungen ausgeführt. Bei vielen organischen Arzneistoffen findet sich die Angabe, daß nach Verbrennen jener nur ein bestimmter Rückstand hinterbleiben darf. Die Menge dieses ist bei den einzelnen Arzneimitteln genau angegeben. Bei organischen Verbindungen beträgt der zulässige Verbrennungsrückstand meist 0,1 %.

Durch Gewicht festgestellt werden soll bei einer größeren Anzahl von Arzneistoffen der Wassergehalt und der Aschengehalt.

Bestimmung des Wassergehaltes der Arzneistoffe.

Die Bestimmung des Wassergehaltes geschieht durch Austrocknen der Arzneistoffe in passend zerkleinerter Form, wenn es sich um feste Stoffe handelt, entweder bei der Siedetemperatur des Wassers, also bei 100° oder in einem auf 105° geheizten geeigneten Trockenschrank bis zum konstanten Gewicht des Rückstandes. Oft auch muß ein Glühen im Porzellan- oder Platintiegel vorgenommen werden, um die letzten Anteile Wasser auszutreiben.

Aschenbestimmungen.

Organisch-chemische Stoffe sind entweder leicht verbrennlich (Alkohol, Äther) oder schwer verbrennlich (Glyzerin) oder hinterlassen beim Verbrennen schwarze Kohle (Zucker), zu deren völliger Verbrennung oft starke und anhaltende Hitze erforderlich ist. Enthalten die organisch-chemischen Stoffe anorganische Verbindungen, so bleiben diese beim Verbrennen jener als sog. fixe Bestandteile zurück. Nicht immer sind diese in der Form in den organisch-chemischen Stoffen enthalten, als welche sie beim Verbrennen solcher zurückbleiben. So werden z. B. die organisch-sauren Salze (Calciumoxalat, Kaliumbitartrat) beim Verbrennen in die kohlen-sauren Salze übergeführt, oder, wenn es sich um ein organisch-saures Calciumsalz handelt, unter Fortgang von Kohlendioxyd in Calciumoxyd.

Die beim Verbrennen organisch-chemischer Stoffe zurückbleibenden, also unverbrennlichen Bestandteile werden als *A s c h e* bezeichnet.

Durch eine Aschenbestimmung in Arzneimitteln kann man etwaige Verunreinigungen solcher feststellen, oder aber man kann dadurch auch die ordnungsgemäße Beschaffenheit und Zusammensetzung eines Arzneimittels ermitteln, z. B. den richtigen Gehalt eines organisch-sauren Salzes an Metall (Bismut. subgallie., Bismut. subnitric., Bismut. subsalicyl.) u. s. w.

Das Arzneibuch läßt den beim Verbrennen hinterbleibenden Rückstand in folgender Weise ermitteln:

Eine dem Einzelfall angemessene Menge Substanz wird in einem ausgeglühten und gewogenen Tiegel durch eine mäßig starke Flamme zunächst verkohlt und dann verascht. Um die Verbrennung der Hauptmenge der Kohle zu beschleunigen, wird die Flamme mehrmals für kurze Zeit unter dem Tiegel entfernt. Wird durch fortgesetztes mäßiges Erhitzen eine weitere oder völlige Veraschung nicht erreicht, so wird die Kohle mit heißem Wasser übergossen und der gesamte Tiegelinhalt durch ein Filter von bekanntem Aschengehalt filtriert. Das Filter wird mit möglichst wenig Wasser nachgewaschen, mit dem darauf verbliebenen Rückstand in den Tiegel gebracht, darin getrocknet und verascht. Sobald keine Kohle mehr sichtbar und der Tiegel erkaltet ist, wird das Filtrat und das zum Nachspülen des Filters benutzte Waschwasser in den Tiegel auf dem Wasserbade nach Zusatz von etwas Ammoniumkarbonatlösung eingedampft. Der nunmehr verbliebene Rückstand wird nochmals kurze Zeit schwach geglüht und nach dem Erkalten des Tiegels gewogen. Von dem ermittelten Gewicht ist der Aschengehalt des Filters abzuziehen.

Maßanalyse oder volumetrische Analyse.

Die *Maßanalyse* oder *volumetrische Analyse* bestimmt die Menge eines Stoffes nach der verbrauchten Anzahl von Kubikzentimetern (ccm) eines Reagenzes, durch welches eine gewisse Erscheinung (Niederschlag, Farbenveränderung) bedingt und hierdurch

der Endpunkt der Reaktion angezeigt wird. Vielfach sind es nicht die aufeinander reagierenden Stoffe, durch welche der Endpunkt der Reaktion bemerkbar wird, sondern man bedient sich hierzu eines dritten Stoffes und nennt diesen Indikator.

Die bei diesen Bestimmungen gebräuchlichen Reagenzien bestehen in Lösungen von bestimmtem Gehalt und werden Probenflüssigkeiten, volumetrische Lösungen oder Maßflüssigkeiten genannt. Nach dem Namen Titerflüssigkeiten (abgeleitet von dem französischen Wort titre, Gehalt) trägt die Maßanalyse auch die Bezeichnung Titriermethode.

Mittels dieser Methode bestimmt man:

1. Säuren nach der zur genauen Sättigung nötigen Menge eines titrierten Alkalis (Acidimetrie);
2. Alkalien, ätzende wie kohlensaure, nach der zur Sättigung nötigen Menge einer titrierten Säure (Alkalimetrie);
3. Oxydulsalze nach der zur höheren Oxydation erforderlichen Menge eines titrierten Oxydationsmittels, z. B. des Kaliumpermanganats (Oxydationsanalyse);



Abb. 71. Quetschhahn a.



Abb. 72. Quetschhahn b.



Abb. 73. Quetschhahn c.

4. Stoffe, welche aus Kaliumjodid Jod frei machen (z. B. freies Chlor, Eisenoxysalze), nach der Menge titrierter Natriumthiosulfatlösung, welche das frei werdende Jod bindet (Jodometrie);
5. Chloride, Bromide, Jodide, Cyanide nach der Menge titrierter Silbernitratlösung, welche zur vollständigen Fällung derselben nötig ist; in gleicher Weise das Silber durch die zur Ausfällung notwendige Menge titrierter Kochsalzlösung (Fällungsanalysen).

Acidimetrie und Alkalimetrie werden auch unter der Bezeichnung Sättigungsanalyse zusammengefaßt.

Für das maÑanalytische Arbeiten dienen als MaßgefäÑe bzw. Maßinstrumente:

Büretten, Pipetten, Kolben, Zylinder.

Büretten.

Unter Büretten versteht man einseitig verschließbare, gegen 12 mm Durchmesser zeigende und in der Regel 50 bis 60 cm lange Glasrohre, welche eine in Kubikzentimeter (ccm) und $\frac{1}{10}$ Kubikzentimeter $\left(\frac{1}{10} \text{ ccm}\right)$ eingeteilte Skala tragen und zum Abmessen der in Reaktion tretenden volumetrischen Lösungen benutzt werden.

Der Verschuß der Büretten wird entweder mittelst Gummischlauchs und Quetschhahns (Quetschhahnbüretten) oder mittelst Glashahns (Glashahnbüretten) bewirkt.

Abb. 71, 72, 73 zeigen verschiedene Formen der gebräuchlichen Quetschhähne, mit welchen der Gummischlauch, wie in Abb. 74, verschlossen wird.



Abb. 74. Verschuß einer Bürette mittelst eines Quetschhahnes.



Abb. 75. Quetschhahnbürette ohne Quetschhahn.

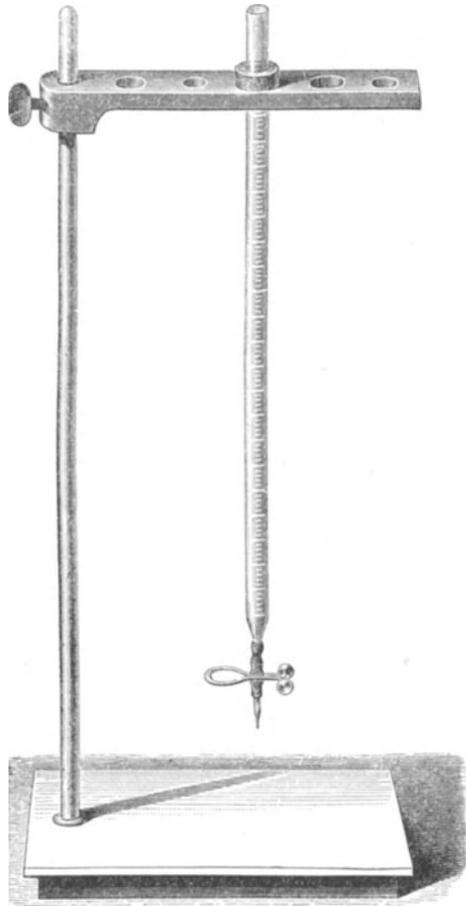


Abb. 76. Quetschhahnbürette an einem hölzernen Stativ.

Drückt man die beiden Knöpfe des Quetschhahns mit Daumen und Zeigefinger ein wenig zusammen, so öffnet sich der Gummischlauch, und der Inhalt der Bürette tropft aus dem unterhalb des Gummischlauchs sich befindenden zugespitzten Glasrohr heraus. Durch Wiederentfernen der Knöpfe voneinander kann die Bürette augenblicklich geschlossen werden. Der in Abb. 73 abgebildete Quetsch-

hahn ermöglicht ein Verschließen und Öffnen des Gummischlauchs durch ein Schraubengewinde. Abb. 75 zeigt eine Quetschhahnbürette ohne Quetschhahn, Abb. 76 eine solche mit Quetschhahn, welche an einem hölzernen Stativ befestigt ist.

Bei den Glashahnbüretten, welche ganz aus Glas bestehen und daher zu allen bei der Maßanalyse in Betracht kommenden Flüssigkeiten benutzt werden können, befindet sich der Glashahn entweder in der Verlängerung des Glasrohrs oder zur Seite desselben (Abb. 77 u. 78).



Abb. 77. Glashahn-
bürette.



Abb. 78. Glashahn-
bürette mit seit-
lichem Hahn.

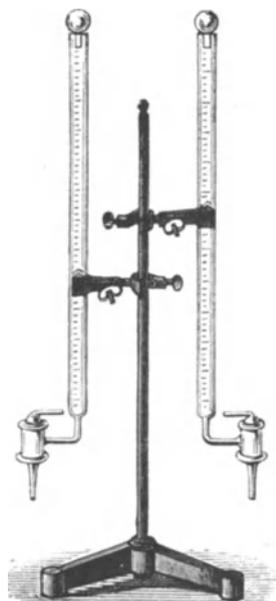


Abb. 79. Glashahnbüretten an
einem eisernen Stativ.

Zum Befestigen der Büretten verwendet man neuerdings mit Vorliebe eiserne Stative, wie ein solches Abb. 79 mit zwei Glashahnbüretten veranschaulicht.

Neben den Ausflußbüretten sind auch Ausgußbüretten im Gebrauch, von welchen Abb. 80 und 81 zwei Formen wiedergeben.

Zweckmäßig befestigt man diese Ausgußbüretten auf einer hölzernen Unterlage.

Beim Gebrauch dieser Büretten neigt man sie schwach seitlich und veranlaßt hierdurch ein Austropfen der Flüssigkeit aus dem dünneren Schenkel. Bei der Bürette der Abb. 81 verschließt man die weitere, in der Zeichnung rechts befindliche Öffnung mit dem Finger, neigt das Rohr seitlich und bewirkt durch vorsichtiges Heben des Fingers ein Austropfen. —

Das Füllen von Büretten geschieht mittelst eines Trichterchens, dessen Ablauf-Ende zweckmäßig etwas gekrümmt ist (Abb. 82), so



Abb. 80. Ausgüßbürette *a*.



Abb. 81. Ausgüßbürette *b*.



Abb. 82. Füllen der Bürette mittelst Glastrichters.

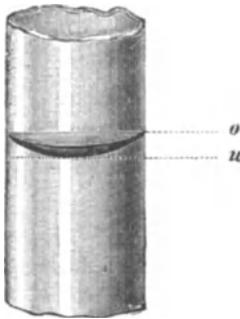


Abb. 83. Flüssigkeitsoberfläche in der Bürette.

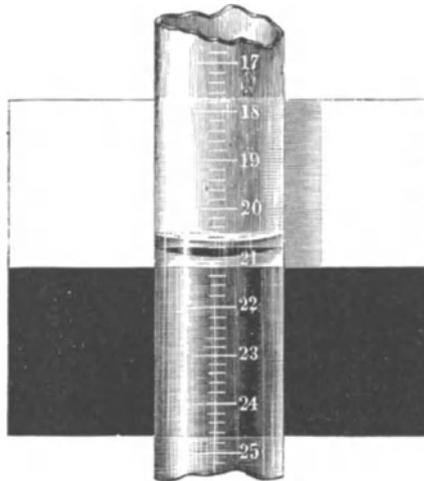


Abb. 84. Ablesen der Flüssigkeitsoberfläche in der Bürette.

daß die einlaufende Flüssigkeit an der Wandung der Bürette herabläuft.

Hierdurch wird ein Spritzen und die Bildung von störenden Luftblasen vermieden. Vor dem Gebrauch der gefüllten Bürette hat

man das Einfülltrichterchen zu entfernen und darauf zu achten, daß die Flüssigkeitsoberfläche in der Bürette durch nachlaufende Tropfen aus dem oberen, nicht gefüllten Teil nicht mehr verändert wird. Erst dann verzeichnet man den Stand der Flüssigkeit, den sie an der Skala einnimmt. Das Ablesen der Flüssigkeitsoberfläche in der Bürette

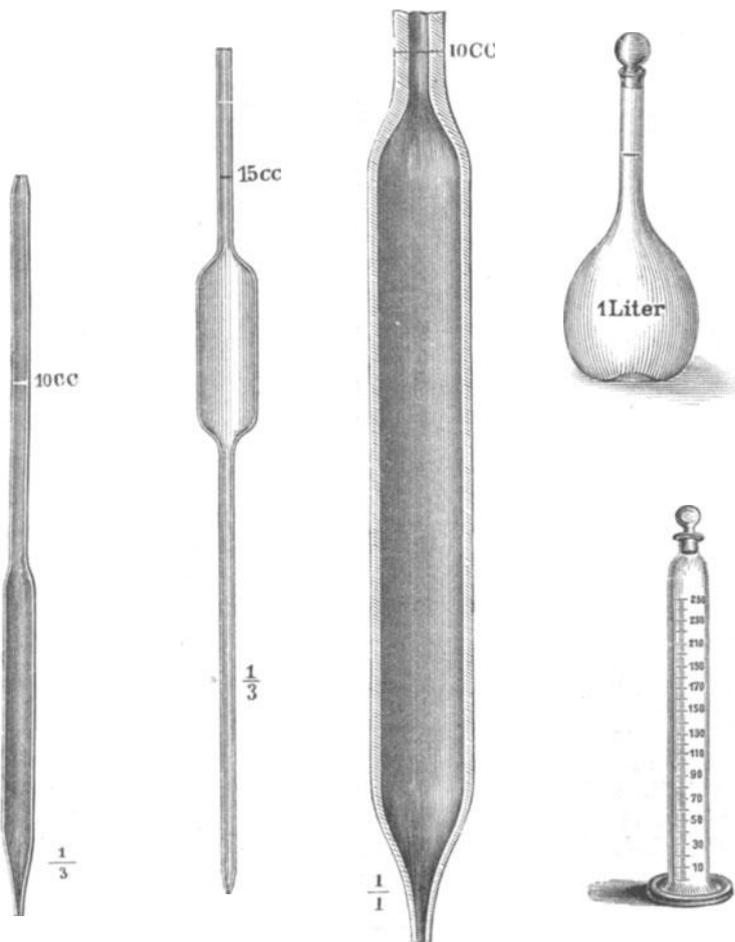


Abb. 85.
Pipette a.

Abb. 86.
Pipette b.

Abb. 87.
Pipette c.

Abb. 89.
Maßzylinder.

kann, da jene dem Auge zwei konkave Krümmungen (oben *o*, unten *u*, Abb. 83) darbietet, auf zweierlei Art geschehen. Man ist allgemein dahin übereingekommen, daß man bei durchsichtigen Flüssigkeiten die untere konkave Krümmung *u*, den unteren Meniskus, zum Ablesen wählt, bei undurchsichtigen Flüssigkeiten hingegen, wie bei Kaliumpermanganat- und Jodlösung, den oberen Meniskus. Wichtig

für ein richtiges Ablesen ist es, daß die Flüssigkeitsoberfläche und das Auge in der gleichen horizontalen Ebene sich befinden. Um ein schärferes Ablesen zu ermöglichen, benutzt man ein halb schwarzes, halb weißes Stück Papier (Abb. 84) und hält es so hinter der Flüssigkeitsschicht, daß die schwarze Hälfte sich wenige Millimeter unter der Flüssigkeitsoberfläche befindet. Die untere konkave Krümmung derselben spiegelt sich dann auf der weißen Hinterwand schwarz ab.

Pipetten.

Unter Pipetten versteht man verschieden gestaltete, meist ausgebauchte zugespitzte Glasrohre, die mit einer Marke versehen sind, bis zu welcher eine bestimmte Anzahl Kubikzentimeter Flüssigkeit aufgesogen werden kann (Abb. 85, 86, 87).

In der Neuzeit bringt man auch Pipetten in den Verkehr, die oberhalb der Ausbauchung und des Eichstriches noch eine kugelige Erweiterung tragen. Diese hat den Zweck zu verhindern, daß beim Aufsaugen der Flüssigkeiten diese in die Mundhöhle eintreten.

Zum Unterschiede von den soeben besprochenen Pipetten, den Vollpipetten, gibt es auch graduierte Pipetten (Maßpipetten), das sind solche, bei denen eine Teilung in ccm und $\frac{1}{10}$ ccm angebracht ist.

Die Pipetten sind so geeicht, daß eine bestimmte Auslaufzeit der Flüssigkeit vorgesehen ist und der letzte Tropfen in dem zugespitzten Ende der Glasröhre hängen, also unberücksichtigt bleiben kann. Ein Ausblasen des letzten Tropfens ist daher unstatthaft. In jedem Falle ist es notwendig, vor dem Gebrauch der Pipetten und anderer Maßinstrumente durch Nachwägen sich von der richtigen Eichung zu überzeugen.

Kolben und Zylinder.

Die Maßkolben und Maßzylinder werden zur Herstellung größerer Mengen von Maßflüssigkeiten benutzt. Man bevorzugt hierzu besonders die Maßkolben (Abb. 88), da bei diesen die den Inhalt nach Kubikzentimetern angegebende Marke in dem Hals des Kolbens sich befindet. Die Flüssigkeitsoberfläche hat hierdurch einen geringeren Durchmesser als in dem Maßzylinder (Abb. 89) und gestattet daher ein schärferes Einstellen.

Neuerdings bringt man auch Maßkolben (Abb. 90) in den Handel, welche oberhalb der Marke eine kugelige Ausbauchung haben, um beim Durchmischen der Flüssigkeit dieser einen größeren Spielraum im Kolben zu gewähren.

Als Einheitsflüssigkeitsmaß gilt das Liter. Der Inhalt einer Literflasche oder eines Litergefäßes ist dem Gewicht der Wassermenge gleich, welche bei $+4^{\circ}\text{C}$ im luftleeren Raum gewogen, einen Würfel von $\frac{1}{10}$ Meter Seitenlänge anfüllt.

Da nun ein Abwägen und Einstellen von Flüssigkeiten bei $+4^{\circ}$ und im luftleeren Raume Schwierigkeiten begegnet, schlug Friedrich Mohr, der sich um die Ausbildung der Maßanalyse große Verdienste erworben hat, vor, ein Abwägen der Flüssigkeitsmengen bei $17,5^{\circ}$ C vorzunehmen.

Verfährt man nach Mohr, so ist zu berücksichtigen, daß das Volum einer Flüssigkeit bei $17,5^{\circ}$ C ein anderes Gewicht besitzt als das gleiche Volum der gleichen Flüssigkeit bei $+4^{\circ}$ C. Bei Wasser z. B. sind 997,8 g diejenige Wassermenge von $17,5^{\circ}$ C, welche, in der Luft mit Messinggewichten gewogen, denselben Raum einnehmen wie 1000 g Wasser von $+4^{\circ}$ C, im luftleeren Raum gewogen. Das Gewicht des Mohrschen Liters Wasser ist daher verschieden von dem des Normalliters.

Will man daher bei maßanalytischen Arbeiten keine Fehler begehen, so muß man darauf achten, daß nur Maßgefäße zur Verwendung gelangen, die sich entweder auf das Mohrsche Liter als Einheit oder auf das Normalliter als Einheit beziehen, die also einheitlich geeicht sind.

Es empfiehlt sich unter allen Umständen, vor dem Gebrauch der Maßinstrumente diese auf das genaueste auf ihre Richtigkeit zu prüfen.



Abb. 90. Maßkolben mit Ausbauchung im Hals.

Herstellung der Maßflüssigkeiten.

Die Maßflüssigkeiten werden nach ihrem Gehalt an reaktionsfähiger Verbindung in solche mit empirischem Gehalt und in Normalflüssigkeiten (Normallösungen) unterschieden. Die Maßflüssigkeiten mit empirischem Gehalt enthalten eine bestimmte Menge des wirksamen Stoffes, welche in bestimmte Beziehung zu der Menge des zu prüfenden Stoffes gebracht ist, z. B. 1 ccm Maßflüssigkeit entspricht bei Anwendung von 10 g Untersuchungskörper 1% des betreffenden Wertes.

Die Normallösungen enthalten eine zum Atom- bzw. Molekulargewicht des wirksamen Stoffes in einem einfachen Verhältnis stehende Menge, und zwar stellt man die Normallösungen derartig, daß im Liter (1000 ccm) das Grammgewicht eines Äquivalentes der Verbindung oder eines Teiles derselben $\left(\frac{1}{10}, \frac{1}{100}\right)$ enthalten ist. Im letzteren Falle heißt die Lösung Zehntel-Normal $\left(\frac{n}{10}\right)$ oder Hundertstel-Normal $\left(\frac{n}{100}\right)$.

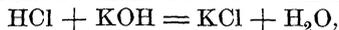
Das Äquivalent der Salzsäure, HCl, ist gleich $1,01 + 35,46 = 36,47$. Unter Normal-Salzsäure wird daher eine Flüssigkeit verstanden, von welcher 1 l 36,47 g HCl oder 145,88 g der officinellen 25proz.

Salzsäure enthält. In 1 ccm der Normalsalzsäure $\left(\frac{n}{1} \text{HCl oder } n\text{-HCl}\right)$ sind daher enthalten 0,03647 g HCl, in 1 ccm $\frac{n}{10} \text{HCl} = 0,003647 \text{ g HCl}$, in 1 ccm $\frac{n}{100} \text{HCl} = 0,0003647 \text{ g HCl}$.

Das Äquivalent des Kaliumhydroxyds, KOH, ist gleich $39,10 + 16 + 1,01 = 56,11$; unter Normal-Kalilauge wird daher eine Flüssigkeit verstanden, von welcher 1 l 56,11 g Kaliumhydroxyd enthält. In 1 ccm der Normal-Kalilauge $\left(\frac{n}{1} \text{KOH oder } n\text{-KOH}\right)$ sind daher enthalten 0,05611 g KOH, in 1 ccm $\frac{n}{10} \text{KOH} = 0,005611 \text{ g KOH}$, in 1 ccm $\frac{n}{100} \text{KOH} = 0,0005611 \text{ g KOH}$.

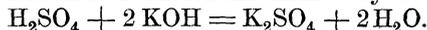
Das Molekulargew. des Silbernitrats AgNO_3 ist gleich $14,01 + 48 + 107,88 = 169,89$; unter Zehntel-Normal-Silberlösung $\left(\frac{n}{10} \text{AgNO}_3\right)$ wird daher eine Flüssigkeit verstanden, von welcher 1 l 16,989 g Silbernitrat enthält. In 1 ccm $\frac{n}{10} \text{AgNO}_3$ sind daher enthalten 0,016989 g AgNO_3 .

Bringt man eine gleiche Anzahl Kubikzentimeter n-HCl und n-KOH zusammen, so findet, da Salzsäure und Kaliumhydroxyd nach Äquivalentgewichten aufeinander einwirken:



eine völlige Sättigung statt.

Verwendet man an Stelle der Salzsäure Schwefelsäure zur Sättigung von Kaliumhydroxyd, so sind zur völligen Sättigung von 1 Molekel Schwefelsäure 2 Molekeln Kaliumhydroxyd erforderlich:



Man würde daher bei Verwendung einer Schwefelsäure, welche das Grammgewicht der Molekel $\text{H}_2\text{SO}_4 = 32,07 + 64 + 2,02 = 98,09$ im Liter Flüssigkeit enthält, zur völligen Sättigung das doppelte Volum einer n-KOH gebrauchen. Man verwendet aus Bequemlichkeitsrücksichten bei zweibasischen Säuren zur Herstellung einer Normallösung nur das halbe Äquivalent, also bei der Schwefelsäure $\frac{98,09}{2} = 49,045 \text{ g H}_2\text{SO}_4$ auf 1 l Flüssigkeit. Es werden dann 10 ccm n- H_2SO_4 auch 10 ccm n-KOH sättigen.

Unter Normallösung in diesem erweiterten Sinne versteht man daher die Flüssigkeit, von welcher 1 l das Grammgewicht eines auf ein Wasserstoffatom Bezug nehmenden Äquivalentes einer Verbindung enthält, z. B. das Grammgewicht der Molekel KOH, HCl oder der halben Molekel $\frac{\text{Ba(OH)}_2}{2}$, $\frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{2}$.

Die Herstellung der Maßflüssigkeiten muß mit großer Sorgfalt geschehen. Man hat sich zuvor von der Reinheit des betreffenden Stoffes zu überzeugen, das Abwägen desselben so genau wie möglich vorzunehmen, den Stoff zunächst in einer kleinen Menge Flüssigkeit zu lösen und dann erst bis zu einem bestimmten Volum bei einer Temperatur von $17,5^{\circ}$ C die Lösung aufzufüllen. Eine öftere Nachprüfung des Titers ist durchaus notwendig und besonders dann auszuführen, wenn die betreffende Maßflüssigkeit längere Zeit außer Gebrauch war, da trotz sorgfältiger Aufbewahrung die Maßflüssigkeiten mit der Zeit Veränderungen erleiden können.

Sättigungsanalyse.

Die Sättigungsanalysen zerfallen in acidimetrische und alkalimetrische und gründen sich darauf, daß Säuren und Alkalien sich sättigen. Um den Endpunkt der Sättigung zu erfahren, d. h. um festzustellen, daß nach dem Zusammenbringen von Säure mit Alkali weder die eine noch das andere im Überschuß vorhanden ist, bedarf man dritter Stoffe, sogenannter Indikatoren, welche das Eintreten gewisser Färbungen oder Fällungen bewirken und damit den Endpunkt der Reaktion anzeigen.

Die modernen Anschauungen über die Art der Reaktionen, die sich zwischen Säuren und Basen in wässriger Lösung vollziehen, beruhen auf der Annahme, daß es sich hierbei um Reaktionen zwischen ihren Ionen handelt.

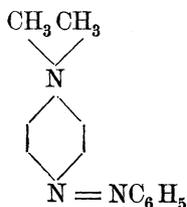
Soll ein Farbstoff als Indikator beim Titrieren von Säuren und Basen benutzt werden, so muß er selbst sauer oder basisch sein, damit er mit den Basen oder Säuren gut dissoziierte Salze bilden kann, und zwar muß der Indikator im dissoziierten Zustande eine andere Farbe haben als im nicht dissoziierten.

Ist der Farbstoff eine schwache Säure, welche im nicht dissoziierten Zustande keine Farbe besitzt, und ist das negative Säureion rot gefärbt, z. B. bei dem Phenolphthaleïn, so wird dieser Farbstoff in saurer Lösung farblos bleiben, in alkalischer hingegen, in welcher er mit dem Alkali ein gut dissoziierendes Salz bildet, rot gefärbt.

Die vom Arzneibuch in Anwendung gezogenen Indikatoren besitzen meist Säurecharakter; es sind dies das

Phenolphthaleïn, Jodeosin, Hämatoxylin.

Der im Arzneibuch verwendete Indikator p-Dimethylaminoazobenzol



ist eine Base, die mit Säuren Rotfärbung gibt. Dieser Indikator ist nur bei Mineralsäuren, nicht bei organischen Säuren, verwendbar.

Um mit Normalsäuren (z. B. $\frac{n}{1}$ HCl oder n-HCl) und Normal-
 laugen (z. B. $\frac{n}{1}$ NaOH oder n-NaOH) Titrationen ausführen zu
 können, muß man zunächst darauf Bedacht nehmen, solche Normal-
 lösungen von genauestem Gehalt herzustellen. Wir wissen, daß eine
 Normalsalzsäure eine Flüssigkeit ist, welche in 1 l 36,47 g HCl oder
 145,88 g der officinellen 25 prozentigen Salzsäure enthält, aber wir
 haben noch nicht erfahren, wie eine verdünnte Salzsäure von genau
 diesem Gehalt erhalten werden kann. Zur Bereitung einer ersten
 volumetrischen Lösung muß die erforderliche Substanz auf der Wage
 mit Gewichten abgewogen werden. Hierzu eignet sich jedoch die
 flüchtige Salzsäure nicht. Man benutzt daher zur Grundlage einer
 volumetrischen Normal-Säurelösung eine bei mittlerer Temperatur feste
 und kristallisierende, daher in chemischer Reinheit zu erhaltende
 Säure. Dies ist die mit 2 Molekeln Wasser kristallisierende Oxal-
 säure: $\text{COOH}-\text{COOH} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Ihr Molekulargehalt beträgt 126,06. Oxalsäure ist eine zwei-
 basische Säure; zur Herstellung einer Normal-Oxalsäure wird man
 daher $\frac{126,06}{2} = 63,03$ g der kristallisierten Säure auf 1 l Flüssig-
 keit verwenden. Man stellt sich meist 100 ccm dieser Normal-
 Oxalsäure her, indem man 6,303 g kristallisierte Oxalsäure auf der
 chemischen Wage genau abwägt, in einem 100 ccm fassenden Maß-
 kolben mit wenig Wasser löst und nach erfolgter Lösung bei einer
 Temperatur von 17,5° C mit destilliertem Wasser bis zur Marke
 auffüllt.

Man kann aber auch von dem in chemischer Reinheit erhält-
 lichen Natriumkarbonat als Gewichtsgrundlage für die Maßanalyse
 ausgehen. Ein solches wird erhalten, indem man das in Kristall-
 drusen erhältliche reine Natriumbikarbonat auf 250° erhitzt:



Zur Herstellung einer Normal-Natriumkarbonatlösung löst man
 53 g des völlig entwässerten Natriumkarbonats auf 1 Liter Flüssigkeit.

Zum Einstellen der Salzsäure auf n-Natriumkarbonatlösung ver-
 wendet man Dimethylaminoazobenzol als Indikator.

Herstellung einer Normal-Kalilauge (n-KOH).

Man löst 65 g möglichst chlorfreien Kaliumhydroxyds¹⁾ in 1 l Wasser,
 fügt soviel kalt gesättigtes Barytwasser hinzu, so lange noch ein Niederschlag
 entsteht (zur Ausfällung der Kohlensäure), und gießt nach dem Absetzen klar
 ab, am besten durch Glaswolle. Die so erhaltene Kalilauge stellt man mit
 Normal-Oxalsäure (deren Bereitung s. oben!) ein. Zu dem Zwecke pipettiert
 man 10 ccm der zu prüfenden Kalilauge ab, versetzt in einem auf eine weiße
 Unterlage gestellten Becherglase mit 2 Tropfen Phenolphthaleinlösung²⁾ und läßt

¹⁾ Theoretisch sind für KOH 56,11 g erforderlich, man nimmt jedoch einen
 Überschuf und stellt später die Lösung ein.

²⁾ Phenolphthaleinlösung wird hergestellt durch Lösen von 1 Teil Phenol-
 phthalein in 99 Teilen verdünntem Weingeist. Die Lösung muß farblos sein.

aus einer Bürette soviel Normal-Oxalsäure unter Umschütteln oder Umrühren hinzutropfen, bis gerade die Rotfärbung der Flüssigkeit verschwunden ist. Gesetzt, man hätte hierzu nötig 11,2 ccm Normal-Oxalsäure, so ist die Kalilauge zu stark, denn wäre sie normal, so hätten 10 ccm der Oxalsäure genügt, die Kalilauge zu sättigen. Man muß daher, um eine Normal-Kalilauge daraus zu machen, zu je 10 ccm $(11,2 - 10) = 1,2$ ccm Wasser hinzufügen, oder zu 1000 ccm 120 ccm Wasser, zu 950 ccm $95 \times 1,2 = 114$ ccm Wasser, dann werden gleiche Volumina der so verdünnten Kalilauge und der Normal-Oxalsäure sich gerade sättigen und die Kalilauge ist dann eine Normal-Lauge.

Will man mit der unverdünnten Kalilauge praktisch arbeiten, so ist auch dies zulässig, nur muß man in diesem Falle auf dem Etikett der Aufbewahrungsflasche einen sog. Faktor verzeichnen, mit dem bei Verwendung dieser Kalilauge die volumetrischen Bestimmungen die Anzahl der verbrauchten ccm multipliziert werden muß. Dieser Faktor ist in dem angezogenen Beispiel 1,12. Hat man z. B. zur Titration einer Säure zwecks deren Gehaltsbestimmung 7 ccm der Kalilauge mit dem Faktor 1,12 gebraucht, so entspricht diese Menge $7 \times 1,12 = 7,84$ ccm Normal-Kalilauge.

Ist die Kalilauge zu schwach, z. B. würden zur Neutralisation von 10 ccm derselben nur 9,4 ccm Normal-Oxalsäure erforderlich sein, so würde man, um mit einer solchen Kalilauge Titrations auszuführen, die verbrauchte Anzahl ccm Kalilauge mit dem Faktor 0,94 multiplizieren müssen. So entsprechen z. B. 7 ccm dieser schwächeren Kalilauge $7 \times 0,94 = 6,58$ ccm Normal-Kalilauge.

Herstellung einer Normal-Salzsäure (n-HCl.)

Man verdünnt 150 g der officinellen 25proz. Salzsäure (s. oben) auf 1 l Wasser bei 17,5° C.

Zur Feststellung des Titers dieser Salzsäure pipettiert man 10 ccm derselben ab, versetzt mit 2 Tropfen Phenolphthaleinlösung und läßt aus einer Bürette so lange Normal-Kalilauge unter Umschütteln hinzutropfen, bis eine dauernd rote Farbe der Flüssigkeit bestehen bleibt. Gesetzt, es wären hierzu 10,4 ccm n-KOH erforderlich, dann ist die Salzsäure zu stark. Um daraus eine Normal-Salzsäure herzustellen, muß man je 10 ccm der Säure mit 0,4 ccm Wasser, 100 ccm mit 4 ccm Wasser oder 980 ccm mit 39,2 ccm Wasser verdünnen. Man kann aber auch die Salzsäure, um damit Titrations auszuführen, mit dem Faktor 1,04 ccm versehen. Hat man z. B. zur Titration einer Lauge 8 ccm Salzsäure zur Neutralisation nötig, so entspricht diese Menge $= 8 \times 1,04 = 8,32$ ccm einer Normal-Säure.

Herstellung einer $\frac{n}{10}$ und $\frac{n}{100}$ Kalilauge.

Man bereitet eine $\frac{n}{10}$ KOH durch Verdünnen von 100 ccm n-KOH mit 900 ccm Wasser, eine $\frac{n}{100}$ KOH durch Verdünnen von 10 ccm n-KOH mit 990 ccm Wasser oder durch Verdünnen von 100 ccm $\frac{n}{10}$ KOH mit 900 ccm Wasser.

Herstellung einer $\frac{n}{10}$ und $\frac{n}{100}$ Säure.

Man bereitet z. B. eine $\frac{n}{10}$ HCl durch Verdünnen von 100 ccm n-HCl mit 900 ccm Wasser, eine $\frac{n}{100}$ HCl durch Verdünnen von 10 ccm n-HCl mit 990 ccm Wasser oder durch Verdünnen von 100 ccm $\frac{n}{10}$ HCl mit 900 ccm Wasser.

Die Ausführung von Sättigungsanalysen mag an folgenden Beispielen erläutert sein:

1. In einer Kalilauge von unbestimmtem Gehalt soll die in 6 Litern enthaltene Menge Kaliumhydroxyd bestimmt werden.

Man mißt mit einer Pipette 10 ccm der betreffenden Kalilauge ab, gibt sie in ein Becherglas, fügt zwei Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu, und läßt soviel ccm n-HCl aus einer Bürette heraustropfen, bis die rote Farbe der Flüssigkeit gerade verschwunden ist.

Bei Verwendung von Lackmuslösung als Indikator, welche durch die Kalilauge blau gefärbt wird, macht sich der Endpunkt der Sättigung durch die Salzsäure an dem Auftreten einer zwiebelroten Färbung bemerkbar. Ein Überschuß an Säure führt diesen Farbenton in Rot über.

Gesetzt, es seien, um die in den verwendeten 10 ccm Kalilauge enthaltene Menge Kaliumhydroxyd zu sättigen, 7,3 ccm n-HCl erforderlich. Da diese einer gleichen Anzahl ccm n-KOH entsprechen, und da 1 ccm der letzteren 0,05611 g KOH (s. oben) enthält, so berechnet sich der Gehalt bei 7,3 ccm auf $0,05611 \cdot 7,3 = 0,409603$ g. In 10 ccm der geprüften Kalilauge sind 0,409603 g KOH enthalten, in 6 Litern daher $0,409603 \cdot 600 = 245,7618$ KOH.

2. In einer verdünnten Schwefelsäure von unbekanntem Gehalt soll der Prozentgehalt an H_2SO_4 bestimmt werden.

Man wiegt 10 g der zu prüfenden Schwefelsäure ab, verdünnt mit etwas Wasser, versetzt mit wenigen Tropfen Dimethylaminoazobenzollösung¹⁾ und tropft aus einer Bürette so lange n-KOH hinzu, bis die rote Farbe der Flüssigkeit in gelblich übergegangen ist. Werden hierzu 13,4 ccm n-KOH gebraucht, so berechnet sich der Gehalt der verdünnten Schwefelsäure wie folgt:

13,4 ccm n-KOH entsprechen einer gleichen Anzahl ccm n- H_2SO_4 .

1 ccm der letzteren enthält 0,049045 g H_2SO_4 , demnach $13,4$ ccm = $0,049045 \cdot 13,4 = 0,657203$.

In 10 g der geprüften Schwefelsäure sind 0,657203 g H_2SO_4 enthalten. Der Prozentgehalt derselben beträgt daher 6,57203 an H_2SO_4 .

3. Eine durch Natriumsulfat verunreinigte Soda soll auf den Gehalt an letzterer geprüft werden.

Um Karbonate zu bestimmen, übersättigt man mit einer Normalsäure, erwärmt bis zum vollständigen Austreiben der Kohlensäure auf dem Wasserbade und titriert den Überschuß der verwendeten Normalsäure zurück.

Man wägt 1 g des verunreinigten Natriumkarbonats ab, löst in 10 g Wasser, versetzt mit 20 ccm n- H_2SO_4 und erwärmt auf dem Wasserbade, bis die Kohlensäure ausgetrieben ist. Hierauf titriert man nach Hinzufügung eines Indikators mit n-KOH bis zur Sättigung der überschüssigen Schwefelsäure zurück.

Verbraucht man hierzu 4,5 ccm n-KOH, so haben von den 20 ccm n- H_2SO_4 $20 - 4,5 = 15,5$ ccm zur Sättigung des Natriumkarbonats gedient. 1 ccm H_2SO_4 entspricht 0,053 g Na_2CO_3 [$Na_2CO_3 = 106$; das maßanalytische Äquivalent beträgt daher 53], die verbrauchten 15,5 ccm = $0,053 \cdot 15,5 = 0,8215$ g. In der verunreinigten Soda sind demnach 82,15% Na_2CO_3 enthalten.

Bei Verwendung von Dimethylaminoazobenzol als Indikator kann man Karbonate mit Mineralsäuren direkt titrieren; man braucht also nicht zu übersättigen, um die Kohlensäure auszutreiben.

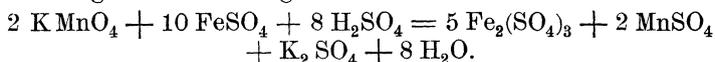
¹⁾ Man löst 1 Teil Dimethylaminoazobenzol in 199 Teilen Weingeist. Versetzt man die Mischung von 100 ccm Wasser und 2 Tropfen dieser Lösung mit 1 Tropfen $\frac{n}{10}$ Salzsäure, so muß eine deutliche Rosafärbung auftreten, die auf

Zusatz von 1 Tropfen $\frac{n}{10}$ Kalilauge wieder verschwindet.

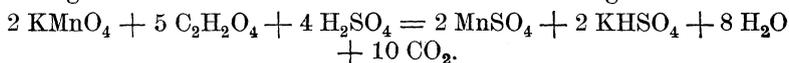
Oxydations- und Reduktionsanalyse.

Diese Bestimmungen gründen sich darauf, daß leicht Sauerstoff aufnehmende Verbindungen andere Stoffe, welche ihn leicht abgeben, reduzieren. Kennt man den Gehalt der oxydierenden Flüssigkeit, so kann man aus der verbrauchten Menge derselben auch die Menge des der Oxydation bzw. Reduktion unterworfenen Stoffes berechnen.

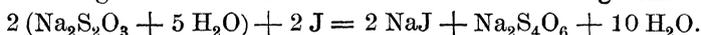
Als Oxydationsmittel kommt hier besonders Kaliumpermanganat in Betracht. Dieses führt z. B. Eisenoxydulsalzlösungen in Eisenoxydsalzlösungen über, wobei es entfärbt wird. Man nimmt die Bestimmung am besten in schwefelsaurer Lösung vor. Kaliumpermanganat wirkt auf Ferrosulfat bei Gegenwart von Schwefelsäure im Sinne folgender Gleichung ein:



Die Kaliumpermanganatlösung ist eine Maßflüssigkeit mit empirischem Gehalt. Sie wird zu besonderen Zwecken verschieden stark eingestellt. Man bestimmt, bevor man sie zu Prüfungen verwendet, ihren Gehalt an KMnO_4 , indem man reinsten Eisendraht (mit einem Gehalt von 99,6% Fe) in verdünnter Schwefelsäure löst und das Entfärbungsvermögen gegenüber Permanganatlösung feststellt, oder indem man letztere auf Oxalsäure von bekanntem Gehalt einwirken läßt. Bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure reagieren Kaliumpermanganat und Oxalsäure in der Wärme im Sinne folgender Gleichung:

**Jodometrie.**

Jodlösungen wirken auf Natriumthiosulfat wie folgt ein:



Man kann alle diejenigen Stoffe jodometrisch bestimmen, welche aus Kaliumjodidlösung Jod frei machen. Dazu gehören besonders Chlor (Chlorwasser, Chlorkalk), Eisenoxydsalze, auch Wasserstoff-superoxyd in saurer Lösung:

- a) $\text{Cl} + \text{KJ} = \text{KCl} + \text{J}$,
- b) $\text{Ca}(\text{OCl})_2 + 4 \text{HCl} + 4 \text{KJ} = \text{CaCl}_2 + 4 \text{KCl} + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{J}_2$,
- c) $\text{FeCl}_3 + \text{KJ} = \text{FeCl}_2 + \text{KCl} + \text{J}$,
- d) $\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{KJ} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{J}_2$.

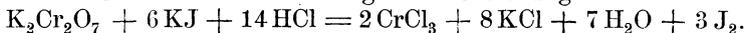
Diesen Gleichungen zufolge entspricht 1 J : 1 Cl, 1 J : 1 FeCl₃ und 2 J : H₂O₂.

Das ausgeschiedene Jod wird durch Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung bestimmt. Diese wird bereitet durch Lösen von 24,822 g kristallisiertem Natriumthiosulfat auf 1 l.

Es entspricht 1 ccm $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfat = 0,012692 g Jod.

Als Grundlage der Jodometrie benutzt man, da das Natriumthiosulfat hinsichtlich seiner chemischen Reinheit nicht verlässlich ist, am besten das gut und ohne Kristallwasser kristallisierende und durch Schmelzen von anhängender Feuchtigkeit völlig zu befreiende Kaliumdichromat.

Versetzt man eine Kaliumdichromatlösung von bekanntem Gehalt mit Kaliumjodid und Salzsäure, so scheidet 1 Molekel Kaliumdichromat 3 Molekeln Jod aus im Sinne folgender Gleichung:



Eine $\frac{n}{60}$ Kaliumdichromatlösung entspricht daher einer $\frac{n}{10}$ Jodlösung oder einer $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung.

Man bereitet die Kaliumdichromatlösung, indem man $\frac{294,2}{60}$ = 4,903 g Kaliumdichromat in einem Literkolben mit Wasser löst und zur Marke auffüllt.

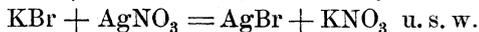
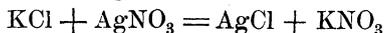
Mit dieser Lösung stellt man die Thiosulfatlösung ein, indem man 30 ccm einer 3 prozentigen wässrigen Kaliumjodidlösung, 6 bis 8 ccm offizineller Salzsäure und 200 ccm Wasser mit 20 ccm der Kaliumdichromatlösung mischt. Die Thiosulfatlösung muß so eingestellt werden, daß 20 ccm ausreichend sind, um die in vorstehendem Gemisch enthaltene Menge freien Jods zu binden.

Will man jodometrische Bestimmungen mit der Thiosulfatlösung ausführen, so läßt man zu der durch Jod braungefärbten Lösung aus einer Bürette so lange $\frac{n}{10}$ -Natriumthiosulfat hinzutropfen, bis eine Entfärbung der Flüssigkeit eingetreten ist. Man kann die Titration auch unter Zusatz von Stärkelösung vornehmen, welche durch das Jod dunkelblau gefärbt wird. Die Blaufärbung verschwindet durch den geringsten Überschuß an Natriumthiosulfat.

Vgl. Aqua chlorata, Calcaria chlorata, Ferrum.

Fällungsanalyse.

Bei der Fällungsanalyse wird der zu untersuchende Stoff durch Zusatz der Maßflüssigkeit unlöslich abgeschieden. Den Endpunkt der Reaktion erkennt man entweder daran, daß das Fällungsmittel einen Niederschlag nicht mehr hervorbringt, oder ein solcher nicht mehr verschwindet, oder endlich, daß ein Indikator einen Farbenwechsel bewirkt. Ein solcher Indikator ist das Kaliumchromat, das bei der Titration der Chloride, Bromide, Jodide, Cyanide mit Silbernitrat in Anwendung kommt. Silbernitrat setzt sich mit den genannten Stoffen, wie folgt, um:



Die Silberverbindungen scheiden sich als weiße oder gelblich-weiße Niederschläge ab. Auch Kaliumchromat gibt mit Silbernitrat

eine Fällung von Silberchromat, welche sich aber durch eine lebhaft rote Farbe auszeichnet. Fügt man zu einer Chlorid, Bromid, Jodid oder Cyanid enthaltenden neutralen Lösung bei Gegenwart von etwas Kaliumchromat Silbernitrat, so findet die Bildung des roten Silberchromats erst dann statt, wenn das Chlor, Brom, Jod oder Cyan an das Silber gebunden ist. Das Erscheinen der roten Färbung deutet daher den Endpunkt der Reaktion an, und man kann aus der verbrauchten Anzahl Kubikzentimeter $\frac{n}{10}$ Silbernitratlösung den Gehalt an Chlorid, Bromid, Jodid oder Cyanid berechnen.

Bei der Titrierung der Cyanide kann man auch in anderer Weise vorgehen: bei Aqua Amygdalarum amararum ist dieses Verfahren erläutert.

Zum Einstellen der $\frac{n}{10}$ Silbernitratlösung verwendet man chemisch reines und geschmolzenes Natriumchlorid.

Register.

- Abelscher Petroleumprüfer 252.
 Abietinsäure 402.
 Acetaldehyd 278, 281.
 Acetale 279.
 Acetanilid 356.
 Aceton 284, 285.
 Acetonitril 337.
 Acetonurie 284.
 p-Acetphenetidin 357.
 Acetum Plumbi 293.
 — pyrolynosum 290.
 Acetylchlorid 295.
 Acetylen 166, 256.
 Acetylenquecksilber 256.
 Acetylenreihe 255.
 Acetylsilber 256.
 Acetyl-p-aminophenylarsinsäure 358.
 Acetylsalicylsäure 374.
 Acetyltannin 378.
 Achat 119.
 Achroodextrin 351.
 Acidum aceticum 288, 291.
 — acetylosalicylicum 374.
 — arsenicosum 97.
 — benzoicum 370.
 — boracicum 111.
 — boricum 111.
 — carbolicum 359.
 — — crudum 361.
 — — liquefactum 361.
 — chromicum 215.
 — citricum 313.
 — diaethylbarbituricum 339.
 — formicarum 287.
 — formicicum 287.
 — gallicum 376.
 — hydrochloricum 43.
 — hydrocyanicum 331.
 — hydrofluoricum 56.
 — hydrojodicum 55.
 — jodicum 57.
 — lacticum 301.
 — malicum 308.
 Acidum muriaticum 43.
 — nitricum 82.
 — nitroso-nitricum 83.
 — oxalicum 306.
 — phenylicum 359.
 — phosphoricum 90.
 — — glaciale 93.
 — picronitricum 361.
 — pyrophosphoricum 92.
 — salicylicum 373.
 — succinicum 308.
 — sulfuricum dilutum 66.
 — sulfuricum 64.
 — — fumans 69.
 — sulfurosum 64.
 — tannicum 377.
 — tartaricum 310.
 — trichloroaceticum 295.
 Aconin 391.
 Aconitin 391.
 Aconitum Napellus 314.
 Adenin 340.
 Adeps Lanae 318.
 — suillus 318.
 Adonit 273.
 Adrenalin 364.
 Aerugo 294.
 Affinität 6.
 Agaricin 314.
 Agaricinsäure 314.
 Aggregatzustände 5.
 Ajowanöl 362.
 Akonitsäure 314.
 Akrolein 272, 274, 319.
 Akrylsäure 305.
 Aktinium 170.
 Alabaster 162.
 Alaune 210.
 Alaunerde 210.
 Alaunstein 210.
 Albit 138.
 Alcohol. absolutus 267.
 — dehydrogenatus 278.
 — sulfuris 118.
 Aldehyde 263, 278.
 — aromatische 367.
 Aldohexosen 343.
 Aldosen 343.
 Alfénide 234.
 Algarottpulver 103.
 Alizarin 400.
 Alkalometalle 126.
 Alkaloide 388.
 Alkarsin 295.
 Alkohol 264.
 Alkohole 261.
 Alkoholische Gärung 264.
 Alkoholometer 267.
 Alkoholsäuren 297.
 Alkylamine 328.
 Alkylcyanide 337.
 Alkylendiamine 330.
 Alkylmonamine 328.
 Alkylsulfhydrate 277.
 Alkylsulfide 277.
 Allylalkohol 273.
 Allylenreihe 255.
 Allyljodid 274.
 Allylschwefelharnstoff 336.
 Allylsenfö 335.
 Alumen 210.
 — plumosum 207.
 — ustum 210.
 Alumina hydrata 208.
 Aluminate 208.
 Aluminium 207.
 Aluminiumacetatlösung 293.
 Aluminiumhydroxydatum 208.
 — sulfocarbolicum 458.
 — sulfuricum 209.
 Aluminiumbronze 207.
 Aluminiumchlorid 209.
 Aluminiumhydroxyde 208.
 Aluminium-Kaliumsulfat 210.
 Aluminiumoxyde 208.
 Aluminiumsilikate 211.
 Aluminiumsulfat 209.
 Alunit 210.
 Amalgame 182.

- Amblygonit 151.
 Ameisensäure 287.
 Ameisenspiritus 288.
 Amethyst 119.
 Amianth 175.
 Amidderivate der Kohlen-
 säure 338.
 Amine 328.
 Aminobenzol 355.
 Aminobuttersäure 303.
 Aminoessigsäure 303, 304.
 Aminopropionsäure 303.
 Aminosäuren 303.
 Aminosuccinsäureamid 309.
 Aminovaleriansäure 303.
 Ammoniacum 402.
 Ammoniak 75.
 Ammoniak-Eisenalaun 211,
 228.
 Ammonium bromatum 154.
 — carbonicum 155.
 — — pyrooleosum 156.
 — chloratum 152.
 — — ferratum 223.
 — nitricum 155.
 — nitrosum 155.
 — rhodanatum 334.
 — sulfoeyanatum 334.
 — sulfoichthyolicum 254.
 — sulfuricum 154.
 Ammoniumacetatlösung
 292.
 Ammoniumalaun 211.
 Ammoniumbromid 154.
 Ammoniumchlorid 152.
 Ammoniumcyanat 334.
 Ammoniumhydrodisulfid
 156.
 Ammoniumkarbonat 155.
 Ammonium-Magnesium-
 phosphat 173, 174.
 Ammoniummolybdat-
 lösung 216.
 Ammoniumnitrat 155.
 Ammoniumnitrit 155.
 Ammoniumoxalat 307.
 Ammoniumphosphate 155.
 Ammoniumphosphomo-
 lybdat 92.
 Ammonium-Platinchlorid
 236.
 Ammoniumsalze 152.
 Ammoniumsulfat 154.
 Ammoniumsulfid 156.
 Ammoniumsulfostannat
 124.
 Ammoniumverbindungen
 152.
 Amygdalin 367.
 Amylalkohole 268.
 Amylenhydrat 268.
 Amylium nitrosum 315.
 Amylnitrit 315.
 Amylodextrin 351.
 Amylogen 351.
 Amylum 351.
 Analyse 1.
 Analytische Chemie 1.
 Andalusit 211.
 Anethol 375.
 Angelikasäure 305.
 Anhydrit 158, 162.
 o-Anhydrosulfaminbenzoë-
 säure 372.
 Anilide 356.
 Anilin 355.
 Anilinfarbstoffe 356.
 Anilinöl 356.
 Anilinrot 356.
 Anionen 48.
 Anisaldehyd 375.
 Anisol 366.
 Anisöl 375.
 Anissäure 375.
 Annalin 163.
 Anthracen 382.
 Anthrazit 114.
 Antichlor 144.
 Antidotum Arsenici 99,
 225.
 Antifebrin 356.
 Antimon 101.
 Antimonblüte 101.
 Antimonbutter 102.
 Antimonchlorür 102.
 Antimonige Säure 103.
 Antimonit 101.
 Antimonoxychlorür 103.
 Antimonoxyd 103.
 Antimonpentasulfid 104.
 Antimonpentoxyd 103.
 Antimonsäure 103.
 Antimonsesquioxid 103.
 Antimonsilberblende 200.
 Antimontetroxyd 103.
 Antimontrichlorid 102.
 Antimontrisulfid 104.
 Antimonwasserstoff 102.
 Antimonyl 312.
 Antimonyl-Kaliumtartrat
 312.
 Antipyrin 359, 384, 385.
 Äpfelsäure 308.
 Apiol 367.
 Apomorphin 392.
 Apomorphinum hydro-
 chloricum 393.
 Aqua amygdalarum ama-
 rarum 368.
 — Calcariae 160.
 — chlorata 41.
 — destillata 37.
 Aqua fortis 83.
 — Goulardi 293.
 — hydrosulfurata 77.
 — Laurocerasi 369.
 — phagedaenica nigra 188.
 — plumbi 293.
 — regis 84.
 Äquivalentgewicht 8.
 Arabin 352.
 Arabinose 344.
 Arabinsäure 352.
 Arabit 273.
 Arabonsäure 344.
 Arachinsäure 297.
 Aragonit 164.
 Argentamin 330.
 Argentinat 203.
 Argentsulfat 202.
 Argentit 199.
 Argentum 199.
 — colloidale 201.
 — foliatum 200.
 — nitricum 203.
 — — cum Kalio nitrico 203.
 — sulfuricum 202.
 — vivum 181.
 Argilla pura 209.
 Argon 72, 170.
 Arrak 266.
 Arrow-root 351.
 Acetatin 358.
 Arsanilsäure 358.
 Arsen 93.
 Arsenate 100.
 Arsenblüte 93.
 Arsendisulfid 100.
 Arsenflecken 94.
 Arsenige Säure 97.
 Arsenigsäure-Anhydrid 97.
 Arsenigsaures Kalium 134.
 — Kupfer 199.
 Arsenik, weißer 97.
 Arsenikalkies 217.
 Arsenalkies 93, 217.
 Arsenit 93.
 Arsenpentoxyd 96.
 Arsenrubin 100.
 Arsensäure 100.
 Arsensilberblende 200.
 Arsen Spiegel 95.
 Arsenrichlorid 96.
 Arsenrijodid 96.
 Arsentrisulfid 100.
 Arsenwasserstoff 94.
 Artesischer Brunnen 35.
 Arzneistoffe, Prüfung 403.
 Asa foetida 402.
 Asaron 366.
 Asbest 175.
 Aschebestimmungen 414.
 Äsculetin 400.

- Äsculin 400.
 Asparagin 309.
 Aspirin 374.
 Äthan 250.
 Äthandiol 270.
 Äthandisäure 306.
 Äther 274.
 Aether aceticus 316.
 — bromatus 255, 260.
 — chloratus 260.
 — sulfuricus 275.
 Äther, zusammengesetzte 314.
 Ätherweingeist 276.
 Äthin 256.
 Aethiops adiposus 182.
 — antimonialis 182.
 — per se 182.
 — saccharatus 182.
 Äthylacetat 316.
 Äthylalkohol 264.
 Äthyläther 275.
 Äthylbromid 255, 260.
 Äthylchlorid 260.
 Äthylen 254.
 Äthylenbernsteinsäure 308.
 Äthylenbromid 255.
 Äthylenchlorid 255.
 Äthylenglykol 271.
 Äthylenjodid 255.
 Äthylenmilchsäure 298.
 Äthylenreihe 254.
 Aethylenum bromatum 255.
 Äthylidenbernsteinsäure 308.
 Äthylidenmilchsäure 297, 301.
 Äthylmethyläther 275.
 Äthylmorphin 394.
 Atisin 391.
 Atmosphärendruck 73.
 Atmosphärische Luft 71.
 Atome 4.
 Atomgewichte 8, 17, 21.
 Atomwärme 17.
 Atophan 497.
 Atoxyl 358.
 Atropamin 396.
 Atropin 395.
 Atropinum sulfuricum 396.
 Atroscin 397.
 Ätzbaryt 168.
 Ätzkali 129.
 Ätzkalk 158.
 Ätznatron 141.
 Auersches Gasglühlicht 212.
 Augite 175.
 Aurichlorid 206.
 Auripigment 100.
 Auro-Natrium chloratum 206.
 Auroverbindungen 206.
 Aurum 204.
 — chloratum 206.
 — foliatum 205.
 Austernschalen 165.
 Avogadros Gesetz 16.
 Azelaänsäure 305.
 Azoimid 78.
 Azotum 71.
 Bacillus acidi lactici 301.
 Balsame 401.
 Barbitursäure 339.
 Baryt 168.
 Barythydrat 168.
 Barytwasser 168.
 Baryum 168.
 — carbonicum 169.
 — chloratum 168.
 — nitricum 169.
 — sulfuricum 169.
 Baryumchlorid 168.
 Baryumchromat 215.
 Baryumhydroxyd 168.
 Baryumkarbonat 169.
 Baryumnitrat 169.
 Baryumoxyd 168.
 Baryumsulfat 169.
 Baryumsuperoxyd 168.
 Basisches Aluminiumacetat 293.
 — Bleiacetat 293.
 — Bleikarbonat 193.
 Basisch-kohlensaures Blei 193.
 Baumé-Grade 67.
 Baumwolle 350.
 Bauxit 207.
 Becquerel-Strahlen 169.
 Behensäure 297.
 Beinschwarz 114.
 Belladonnin 396.
 Benzaldehyd 367.
 Benzaldehydcyanwasserstoff 367.
 Benzinum Petrolei 251.
 Benzochinon 364.
 Benzoänsäure 370.
 Benzoäuresulfimid 372.
 Benzol 353.
 Benzoldiazoniumchlorid 359.
 Benzolkern 353.
 Benzophenol 369.
 Benzoylguajakol 365.
 Benzoyl-Salicin 399.
 Berberin 391.
 Berggold 204.
 Bergkristall 119.
 Bergnaphtha 253.
 Bergöl 250, 253.
 Berliner Weißbier 266.
 Berlinerblau 229, 333.
 Bernsteinsäure 308.
 Bernsteinsäureanhydrid 308.
 Berthelot'sches Knallsilber 202.
 Beryllium 171.
 Bessemerbirne 219.
 Bessemerstahl 219.
 Bettendorfs Reagens 100, 122.
 Bienenwachs 270, 325.
 Biere 265.
 Bieressig 288.
 Biocitin 330.
 Bismut 106.
 Bismutit 106.
 Bismutum 105.
 — carbonicum 109.
 — chloratum 107.
 — nitricum 108.
 — oxyjodatum 107.
 — subnitricum 108.
 Bittererde 172.
 Bittermandelöl 367.
 Bittermandelwasser 367.
 Bittersalz 173.
 Bitterwässer 173.
 Bituminol 254.
 Biuret 338.
 Biuretreaktion 339.
 Blanc fixe 169.
 Blattsilber 201.
 Blattzinn 122.
 Blasensteine 341.
 Blausäure 331.
 Blei 191.
 Bleiacetat 292.
 Bleibaum 192.
 Bleibromid 192.
 Bleichflüssigkeit 142.
 Bleichlorid 192.
 Bleichromat 215.
 Bleiessig 293.
 Bleifolie 192.
 Bleiglanz 191, 200.
 Bleiglas 165.
 Bleiglätte 191, 192.
 Bleihydroxyd 193.
 Bleijodid 192.
 Bleikammer 65.
 Bleikammerkristalle 66.
 Bleikarbonat 193.
 Bleinitrat 193.
 Bleioxychlorid 192.
 Bleioxyd 192.
 Bleipflaster 325.
 Bleisalbe 293.

- Bleisulfat 193.
 Bleisuperoxyd 193.
 Bleiwasser 293.
 Bleiweiß 178, 193.
 Bleizucker 292.
 Blitzlicht 172.
 Blutkohle 114.
 Blutlaugensalz 332.
 — gelbes 332.
 — rotes 333.
 Blutstein 225.
 Böhmisches Glas 165.
 Bolus 207.
 Bor 109.
 Boracit 109.
 Borax 109, 149.
 Bordelaiser Brühe 198.
 Bordiamanten 110.
 Borneokampfer 381.
 Borneol 381.
 Borocalcit 109.
 Borsäure 111.
 Borsäureanhydrid 110.
 Borsaures Manganooxydul 231.
 Bortrioxyd 110.
 Brantwein 266.
 Brauneisenstein 217.
 Braunkohlen 113.
 Braunstein 230.
 Brechweinstein 312.
 Brenzkatechin 364.
 Brinsches Verfahren 25.
 Britanniametall 102.
 Brom 49.
 Bromammonium 154.
 Bromkalium 127.
 Bromnatrium 140.
 Bromoform 259.
 Bromstrontium 167.
 Bromum solidificatum 50.
 Bromwasserstoff 50.
 Bromwasserstoffsäure 50.
 Brönnersches Fleckwasser 251.
 Bronze 196.
 Brucin 397, 398.
 Brunnenwasser 35.
 Bullrichsches Salz 147.
 Bunsenbrenner 28.
 Buntkupfererz 195, 217.
 Büretten 415.
 Butan 249.
 Butanole 268.
 Butter 320.
 Butterfett 320, 323.
 Buttersäuren 296, 318.
 Butylalkohole 268.
 Butylchloral 284.
 Butylchloralhydrat 284.
 Butylen 254.
 Butylsenföl 335.
 Butyrum Antimonii 102.
 Butyrum Stanni 123.
 Cadaverin 330.
 Cadinen 380.
 Cadmia 176.
 Cadmium 180.
 — sulfuricum 180.
 Cadmiumsulfat 180.
 Caesium 137.
 Calcaria chlorata 161.
 — usta 158.
 Calcium 157.
 — carbonicum praecipitatum 165.
 — chloratum 158.
 — siccum 158.
 — fluoratum 158.
 — hypochlorosum 161.
 — hyposphosphorosum 164.
 — lacticum 302.
 — oxydatum 158.
 — phosphoricum 163.
 — sulfuricum 162.
 — — ustum 163.
 Calciumcarbid 166.
 Calciumchlorid 158.
 Calciumcyanamid 166.
 Calciumfluorid 158.
 Calciumhydroxyd 160.
 Calciumhypochlorit 161.
 Calciumhypophosphit 164.
 Calciumkarbonat 164.
 Calciumlactat 302.
 Calcium-Magnesiumchlorid 158.
 Calciummonosulfid 161.
 Calciumoxalat 164.
 Calciumoxyd 158.
 Calciumphosphat 163.
 Calciumsaccharat 349.
 Calciumsilikat 165.
 Calciumsulfat 158, 162.
 Caliche 144.
 Camphen 380.
 Canadok 251.
 Caprinsäure 296, 318.
 Capronsäure 296, 318.
 Caprylsäure 296, 318.
 Caput mortuum 69, 225.
 Carbamid 338.
 Carbaminsäure 338.
 Carbaminsaures Ammon 338.
 Carbinol 263.
 Carbo animalis 114.
 Carbocyclische Verbindungen 352.
 Carboneum 112.
 — sulfuratum 118.
 Carbonsäuren 263.
 Carborundum 120.
 Carbyloxim 334.
 Carnallit 126, 172.
 Carnaubawachs 270.
 Carrésche Eismaschine 77.
 Carvacrol 363.
 Carvon 381.
 Caryophyllen 380.
 Casseler Gelb 192.
 Cellon 351.
 Celluloid 351.
 Cellulose 342, 350.
 Cellulosenitrate 351.
 Cement 160.
 Cera flava 325.
 Ceresin 253.
 Cerin 326.
 Cerit 212.
 Cerium 212.
 Cerotin 270.
 Cerotinsäure 270, 297.
 Cerussa 193.
 — Cerussit 191.
 Cerylalkohol 270.
 Cerylester 297.
 Cetaceum 270, 328.
 Cetylalkohol 270.
 Cetylzitronensäure 314.
 Cevadinsäure 390.
 Chamaeleon minerale 231.
 Charta nitrata 134.
 Chebulinsäure 378.
 Chilesalpeter 144.
 Chinabasen 398.
 Chinagerbsäure 378.
 Chinamin 398.
 Chinidin 398.
 Chinin und seine Salze 398.
 Chinolin 387.
 Chinone 363.
 Chlor 40.
 Chloral 282.
 Chloralchloroform 258.
 Chloralformamid 283.
 Chloralhydrat 282.
 Chloral-Kampferliniment 283.
 Chloralum formamidatum 283.
 Chlorammonium 152.
 Chlorbaryum 168.
 Chlorblei 192.
 Chlorcalcium 158.
 Chlordioxyd 57.
 Chlorjod 56.
 Chlorkalium 127.
 Chlorkalk 161.
 Chlormagnesium 172.
 Chlormonoxyd 57.
 Chlornatrium 138.

- Chloroform 257.
 Chlorsäure 57.
 Chlorsaures Kalium 131.
 Chlorschwefel 69.
 Chlorstickstoff 79.
 Chlortheophyllin 429.
 Chlorwasser 41.
 Chlorwasserstoff 43.
 Chlorzink 177.
 Cholesterin 318.
 Cholin 330.
 Christofle 234.
 Chrom 213.
 Chromalaun 211, 214.
 Chromeisenstein 213.
 Chromgelb 215.
 Chromhydroxyd 214.
 Chromisulfat 213.
 Chromocker 213.
 Chromsäure 215.
 Chromsäureanhydrid 215.
 Chromsaures Kalium 214.
 Chromstahl 213.
 Chromtrioxyd 215.
 Chromylchlorid 216.
 Chrysoberyll 171.
 Cinchonidin 398.
 Cinchonin 398.
 Cinis Jovis 123.
 — Stanni 123.
 Cinnabaris 189.
 Cinnabarit 181.
 Cinnamylcocain 394.
 Citral 380.
 Cobaltum 234.
 Cocain 394.
 Cocainum hydrochloricum 395.
 Coccinit 181.
 Cocosnußöl 323.
 Codein 392, 393.
 Codeinum phosphoricum 394.
 Coelestin 167.
 Coffein 341, 342.
 Coffeinum citricum 342.
 Coffeinum-Natrium salicylicum 342.
 Colchicin 391.
 Coldream 328.
 Colcothar 225.
 — Vitrioli 69.
 Collargolum 201.
 Collidine 387.
 Conchae praeparatae 165.
 Conhydrin 389.
 Coniferin 399.
 Conicein 389.
 Coniin 389.
 Copernica cerifera 270.
 Cortex Chinae 398.
 Corypha cerifera 270.
 Cotunnit 191.
 Cremor tartari 312.
 Crownlas 165.
 Cryptopin 392.
 Cumarin 379.
 Cumarinsäure 379.
 Cumarsäure 379.
 Cumol 354.
 Cupriacetat 294.
 Cupriarsenit 199, 294.
 Cuprichlorid 197.
 Cuprihydroxyd 198.
 Cuprinitrat 199.
 Cuprioxyd 197.
 Cuprisulfat 198.
 Cuproacetylen 256.
 Cuprochlorid 197.
 Cuprojidid 197.
 Cuprooxyd 197.
 Cuprum 195.
 — aceticum 294.
 — aluminatum 198.
 — bichloratum 197.
 — chloratum 197.
 — nitricum 199.
 — subaceticum 294.
 — subcarbonicum 241.
 — sulfuricum 198.
 — — ammoniatum 198.
 Cuscohygrin 506.
 Cyan 331.
 Cyanate 331.
 Cyanide 331.
 Cyanit 211.
 Cyankalium 333.
 Cyanmethämoglobin 331.
 Cyansaures Ammon 334.
 — Kalium 324.
 Cyanwasserstoff 331.
 Cymol 354.
 p-Cymol 380.
 Cynamidmethode 205.
 Datolith 109.
 Davysche Sicherheitslampe 249.
 Decylsäure 297.
 Denaturierung von Alkohol 268.
 Dephlegmatoren 266.
 Destillation 14.
 Destilliertes Wasser 37.
 Dewar's Kolben 75.
 Dextrin 342, 351.
 Dextrose 345.
 Diacetylmorphin 393.
 Diamant 112.
 Diamid 78.
 Diaminosäuren 303.
 Diaspor 207.
 Diastase 265.
 Diäthylbarbitursäure 339.
 Diäthylendiamin 330.
 Diäthylmalonylharnstoff 339.
 Diäthylsulfonäthylmethylmethan 278.
 Diäthylsulfondiäthylmethan 278.
 Diäthylsulfondimethylmethan 277.
 Dichloressigsäure 295.
 Dichlormethan 295.
 Dichromat 214.
 Digalen 400.
 Digifolin 400.
 Digipuratum 400.
 Digitalin 400.
 Digitalisglukoside 400.
 Digitoxin 400.
 Dihalogensubstitutionsprodukte 257.
 Dihydroxyaminsulfonsäure 66.
 Dimethylamin 330.
 Dimethylamino-Antipyrin 385.
 Dimethylaminoazobenzol 423.
 Dimethylaminophenyldimethylpyrazolon 385.
 Dimethyläthylcarbinol 269.
 Dimethylketon 285.
 Dimethylsulfat 264.
 Dimilchsäure 301.
 Dinatriumphosphat 145.
 Diolefine 255.
 Dionin 394.
 Dioxyanthrachinon 401.
 Dioxybenzoesäure 375.
 Dioxybernsteinsäure 309.
 p-Dioxy-m-Diamidoarsenobenzol 358.
 o-Dioxyphenyläthanolmethylamin 364.
 Dioxystearinsäure 306.
 Dioxyzimtsäure 379.
 Dipenten 380.
 Diphenylamin 356.
 Disaccharide 347.
 Dischwefelsäure 69.
 Dischweflige Säure 63.
 Dissoziation, elektrolytische 46.
 Dithionsäure 63.
 Diuretin 342.
 Dodecylsäure 297.
 Döbereiner'sches Feuerzeug 32, 236.
 Dolomit 172, 173.

- Doppelspat 164.
 Doppeltkohlensaures Kalium 134.
 — Natrium 146.
 Dornstein 139.
 Dowsongas 115.
 Druckerschwärze 114.
 Drummonds Kalklicht 159.
 Dulcit 273.
 Dulong-Petit'sches Gesetz 17.
 Dunkelrotgiltigerz 200.
 Durol 446.
 Dynamit 316.

 Eau de Javelle 142.
 Eau de Labarraque 142.
 Ebur ustum 114.
 Ecgonin 395.
 Edelgase 73.
 Edelmetalle 125.
 Eichengerbsäure 378.
 Eichenschalen 164.
 Eisen 217.
 Eisenbromür 222.
 Eisenchlorid 222.
 Eisenchlorür 222.
 Eisenglanz 217.
 Eisenhammerschlag 220, 225.
 Eisenhydroxyd 225.
 Eisenhydroxydul 225.
 Eisenjodür 222.
 Eisenkies 217, 226.
 Eisenoxyd 225.
 Eisenoxydhydrat 225.
 Eisenoxydul 224.
 Eisenoxydulhydrat 225.
 Eisenoxyduloxyd 226.
 Eisenpentacarbonyl 116.
 Eisensäure 271.
 Eisensulfid 226.
 Eisensulfür 226.
 Eisenvitriol 226.
 Eisenzucker 225.
 Eisessig 291.
 Eiweißstoffe 303.
 Elaidinsäure 306, 318.
 Elaylum chloratum 255.
 Elektrolyte 47.
 Elektrolytische Dissoziation 46.
 Elemente 4, 21.
 Elfenbein, gebranntes 114.
 Emanation 170.
 Empirische Formel 19.
 Emplastra 325.
 Emplastrum fuscum 325.
 — Lithargyri 325.
 Emulsin 367.
 Emulsionen 202.
 Enantiotrope Formen 226.
 Energie, chemische 9.
 Englisch Rot 225.
 Enthaarungsmittel 161.
 Eosin 363.
 Epinephrin 364.
 Epirenan 364.
 Equisetum fluviatile 314.
 Erbium 212.
 Erdalkalimetalle 157.
 Erdmanns Reagens 388.
 Erdnußöl 323.
 Erdöl 250, 252.
 Erdwachs 253.
 Erhitzen der Stoffe 405.
 Erstarrungspunktbestimmung 243.
 Erythrit 273.
 Erythroextrin 351.
 Erythozym 401.
 Eserin 395.
 Essence de Mirban 355.
 Essig 288.
 Essigäther 316.
 Essigbildner 289.
 Essiggut 289.
 Essigsäure 288, 291.
 Essigsäure Tonerde 293.
 Essigsäures Blei 292.
 — Kalium 292.
 — Kupfer 294.
 — Natrium 292.
 Essigsäureanhydrid 295.
 Essigsäure-Äthylester 316.
 Ester 314.
 Estersäuren 314.
 Esterzahl der Fette 322.
 Eugenol 365, 366.
 Eutannin 378.
 Euxenit 212.
 Evonymit 273.
 Exsikkatoren 67.
 Extingirtes Quecksilber 182.
 Extractum ferri pomatum 309.

 Fahlerze 195, 200.
 Fällung 14.
 Fällungsanalyse 428.
 Fango 171.
 Faradays elektrolytisches Gesetz 16.
 Farin 348.
 Fasergips 162.
 Fayence 211.
 Federalaun 207.
 Fehling'sche Lösung 197.
 Feinblattgold 205.
 Feldspat 126, 207, 211.
 Fenchon 380.
 Ferriacetat 294.
 Ferri-Ammoniumcitrat 314.
 Ferri-Ammoniumsulfat 228.
 Ferrichlorid 222.
 Ferricyan 332.
 Ferricyankalium 333.
 Ferrihydroxyd 225.
 Ferrioxyd 225.
 Ferriphosphat 228.
 Ferripyrophosphat 228.
 Ferrisulfat 228.
 Ferrisulfid 226.
 Ferro-Ammoniumsulfat 228.
 Ferrobromid 222.
 Ferrochlorid 222.
 Ferrocyan 332.
 Ferrocyankalium 332.
 Ferroferrioxyd 226.
 Ferrihydroxyd 225.
 Ferrojodid 222.
 Ferrokarbonat 228.
 Ferrolactat 303.
 Ferromangan 230.
 Ferrioxyd 224.
 Ferrophosphat 228.
 Ferrosulfat 226.
 Ferrosulfid 226.
 Ferrum 217.
 — bromatum 222.
 — carbonicum saccharatum 229.
 — chloratum 222.
 — citricum effervescens 314.
 — hydrogenio reductum 220.
 — jodatum 222.
 — lacticum 303.
 — oxydatum fuscum 225.
 — — rubrum 225.
 — — saccharatum 225, 349.
 — phosphoricum oxydulatum 228.
 — pulveratum 220.
 — pyrophosphoricum 228.
 — — cum Ammonio citrico 314.
 — reductum 220.
 — sesquichloratum 222.
 — sulfuratum 226.
 — sulfuricum 226.
 — — alcohole praecipitatum 227.
 — — ammoniatum 228.
 — — crudum 227.
 — — oxydatum 228.

- Ferrum sulfuricum (oxydulatum) 226.
 — — siccum 227.
 Fette 317.
 — Öle 319.
 Fetthärtung 234.
 Fettsäurereihe 286.
 Feuerstein 119.
 Filtration 12.
 Firnis 178.
 Flammenreaktionen 403.
 Fleischmilchsäure 298.
 Fliegenstein 93.
 Flintglas 165.
 Flores sulfuris 59.
 — Zinci 177, 178.
 Fluor 55.
 Fluorcalcium 158.
 Fluorescein 363.
 Fluorwasserstoff 56, 158.
 Flußsäure 158.
 Flußspat 55, 158.
 Flußwasser 36.
 Formaldehyd 279.
 Formalin 280.
 Formalith 280.
 Formel, chemische 5.
 — empirische 19.
 Formen, enantiotrope 226.
 Formol 280.
 Formyltribromid 259.
 Formyltrichlorid 257.
 Formyltrijodid 259.
 Fowler'sche Lösung 99.
 Fraktionierte Destillation 251.
 Fraktionsköhlbehen 243.
 Fraueneis 162.
 Frischprozeß 218.
 Frischstahl 219.
 Fröhdes Reagens 388, 392.
 Fruchtesig 289.
 Fruchtzucker 346.
 Fruktose 346.
 Fuchsin 356.
 Fumarolen 111.
 Furan 383.
 Furfuran 383.
 Furfurol 345.
 Fuselöl 266.

 Gadolinit 212.
 Gahnit 176.
 Galaktose 345.
 Galbanum Myrrha 402.
 Galenika 2.
 Galenische Präparate 2.
 Gallae chinenses 377.
 — turticae 377.
 Gallusgerbsäure 377.
 Gallussäure 376.
 Galmei 176.
 Garmachen des Kupfers 195.
 Gärung, alkoholische 264.
 Gärungsmylalkohol 268.
 Gärungsmilchsäure 298.
 Gasometer 26.
 Gaultheriaöl 375.
 Gay-Lussac-Turm 65.
 Gebrannter Gips 163.
 — Kalk 158.
 Gebrannte Magnesia 172.
 Gelbbleierz 191, 216.
 Generatorgas 115.
 Geraniol 379.
 Gerbsäure 377.
 Gerbstoffe 377.
 Gerstenzucker 348.
 Gewichtsanalytische Bestimmungen 413.
 Giftgrün 294.
 Giftmehl 97.
 Gips 162.
 Gipsspat 162.
 Gypsum ustum 163.
 Gipswasser 162.
 Glacialin 111.
 Glacies Mariae 162.
 Glanzgold 206.
 Glanzkobalt 93, 235.
 Glas 165.
 Glaskopf 225.
 Glasspiegel 201.
 Glaubert 138.
 Glaubersalz 142.
 Gleichung, chemische 7.
 Glimmer 126, 207, 211.
 Glockenmetall 196.
 Glover-Turm 65.
 Glucinium 171.
 Glukonsäure 346.
 Glukosazon 345.
 Glukose 345.
 Glukoside 399.
 Glycerin 271.
 Glycerinaldehyd 343.
 Glycerinnitrat 316.
 Glycerinphosphorsäure 330.
 Glycerinsäure 272.
 Glycerose 272.
 Glycinium 171.
 Glykokoll 304.
 Glykolaldehyd 271, 343.
 Glykole 270.
 Glykolsäure 271, 297.
 Glyoxal 271.
 Glyoxylsäure 271.
 Gneis 211.
 Gold 204.
 Goldchlorid 206.
 Goldglätte 192.
 Goldschmidt'sches Thermo-Verfahren 208.
 Goldschwefel 104.
 Goslarit 176.
 Gradierfässer 289.
 Gradierwerke 138.
 Granaten 211.
 Granit 126, 211.
 Graphit 113.
 Graphitsäure 113.
 Graphittiegel 113.
 Grauspießglanzerz 101, 104.
 Greenockit 180.
 Grenzalkohole 261.
 Grenzkohlenwasserstoffe 248.
 Grubengas 249.
 Grude 113.
 Grundstoffe 4.
 Grundwasser 35.
 Grünspan 196, 294.
 Guajakol 365.
 Guajakolkarbonat 365.
 Guajacolum carbonicum 365.
 Guanin 340.
 Guano 174.
 Gummi arabicum 352.
 Gummiarten 352.
 Gummisäure 352.
 Gußeisen 218.
 Gußstahl 219.

 Haarfärbemittel 202.
 Hallersches Sauer 315.
 Halogene 39.
 Hammeltal 318.
 Harnsäure 341.
 Harnsedimente 341.
 Harnsteine 341.
 Harnstoff 338.
 Harnzucker 345.
 Hartglas 166.
 Harze 401.
 Hausmannit 230.
 Hefe 264.
 Heiligenstein 198.
 Helicin 401.
 Heliotropin 376.
 Helium 73, 170.
 Hemimellithol 354.
 Hemiterpene 379.
 Heptan 251.
 Heptylsäure 296.
 Herdstahl 219.
 Heroinhydrochlorid 393.
 Heterocyklische Verbindungen 383.

- Hexacarboeyklische Verbindungen 352.
 Hexadecylalkohol 270.
 Hexamethylen 281.
 Hexamethylentetramin 281.
 Hexan 251.
 Hexosen 345.
 Hexylalkohol 270.
 Hexylsäure 296.
 Hippursäure 304.
 Hirschhornsalz 155.
 Hochofen 217.
 Hoffmannstropfen 276.
 Höllenstein 203.
 Holmium 212.
 Holzessig 263, 288, 290.
 Holzgeist 263.
 Holzkohle 114.
 Homotropin 397.
 Honig 346.
 Hopogan 173.
 Hornblenden 175.
 Hornsilber 200.
 Hüttenrauch 97.
 Hydantoin 339.
 Hydrargol 183.
 Hydrargyriammoniumchlorid 186.
 Hydrargyricyanid 332.
 Hydrargyrichlorid 185.
 Hydrargyrichloramid 186.
 Hydrargyridiammoniumchlorid 186.
 Hydrargyrijodid 187.
 Hydrargyrinitrat 190.
 Hydrargyrioxyd 188.
 Hydrargyrisulfat 189.
 Hydrargyrisulfid 189.
 Hydrargyroammoniumchlorid 184.
 Hydrargyrochlorid 183.
 Hydrargyro-Hydrargyrijodid 187.
 Hydrargyrojodid 187.
 Hydrargyronitrat 189.
 Hydrargyrooxyd 187.
 Hydrargyrosulfat 189.
 Hydrargyrum 181.
 — bichloratum corrosivum 185.
 — bijodatum 187.
 Hydrargyrum chloratum 183.
 — — vapore paratum 184, 185.
 — cyanatum 416.
 — jodatum 187.
 — nitricum oxydatum 190.
 — — oxydulatum 189.
 — oxydatum 188.
 Hydrargyrum oxydatum via humida paratum 188.
 — oxydulatum 187.
 — praecipitatum album 186.
 — sulfuratum nigrum 189.
 — sulfuricum oxydatum 189.
 Hydrastin 391.
 Hydrastinin 391.
 Hydrastininhydrochlorid 391.
 Hydraulischer Mörtel 160.
 Hydrazin 75, 78.
 Hydrazinverbindungen 359.
 Hydroaromatische Verbindungen 379.
 Hydrochin 363.
 Hydrogel 107.
 Hydrogenium 29.
 — peroxydatum 38.
 Hydroschweflige Säure 63.
 Hydroxylamin 79, 285.
 Hyoscin 397.
 Hyoscyamin 395.
 Hypoxanthin 341.
 Hyrgol 182.
 Ichthammon 254.
 Ichthyinat 254.
 Ichthyodin 254.
 Ichthyol 254.
 Ichthyolrohöl 254.
 Idrialin 181.
 Idrialit 181.
 Iminbasen 329.
 Indigo 386.
 Indigoblau 386.
 Indigoküpe 386.
 Indigotin 386.
 Indigoweiß 386.
 Indikan 386.
 Inosit 273.
 Inulin 346, 352.
 Invertin 265.
 Invertzucker 345.
 Ionen 47.
 Ionenreaktionen 48.
 Iridin 399.
 Iridium 236.
 Isapiol 367.
 Isarol 254.
 Isatin 493.
 Isatropylcocain 394.
 Isochinolin 387.
 Isocholesterin 319.
 Isoeugenol 376.
 Isomerie 246.
 Isonitrile 337.
 Isopelletierin 395.
 Isopropylbenzol 354.
 Isosafrol 376.
 Isothiocyanatverbindungen 334.
 Isothiocyanensäure - Allyl-ester 335.
 Isothiocyanäureester des sekundären Butylalkohols 335.
 Jaborin 394.
 Jagdpulver 133.
 Japacoinin 391.
 Japankampfer 381.
 Javell'sche Lauge 142.
 Jod 51.
 Jodblei 192.
 Jodkalium 128.
 Jodnatrium 141.
 Jodoform 259.
 Jodoformreaktion nach Lieben 267.
 Jodol 384.
 Jodometrie 427.
 Jodpentoxyd 57.
 Jodsäure 57.
 Jodstärke 351.
 Jodstickstoff 79.
 Jodtinktur 53.
 Jodum resublimatum 53.
 Jodwasserstoff 55.
 Jodzahl 322.
 Jodzink 178.
 Jodzinkstärkelösung 178.
 Jungfernequecksilber 181.
 Kaffeegerbsäure 378.
 Kaffeesäure 379.
 Kaffein 341.
 Kainit 126, 173.
 Kakaobutter 318, 323.
 Kakodyloxyd 295.
 Kali causticum 129.
 — — alcohole depuratum 130.
 — — fusum 129.
 Kaliglas 165.
 Kalihydrat 129.
 Kalilauge 129.
 Kalisalpeter 132.
 Kaliseifen 324.
 Kalium 126.
 — aceticum 292.
 — arsenicosum 134.
 — bicarbonicum 134.
 — bichromicum 214.
 — bioxalicum 307.
 — bisulfuricum 132.

- Kalium bitartaricum 311.
 — bromatum 127.
 — carbonicum 135.
 — chloratum 127.
 — chloricum 131.
 — chromicum flavum 215.
 — — rubrum 214.
 — cyanatum 333.
 — cyanicum 334.
 — ferricyanatium 333.
 — ferrocyanatum 332.
 — hydricum 129.
 — hypermanganicum 232.
 — iodatum 128.
 — manganicum 231.
 — nitricum 132.
 — nitrosum 133.
 — permanganicum 232.
 — rhodanatum 334.
 — silicicum 136.
 — stibicum 104.
 — sulfocyanatum 334.
 — sulfuratum 137.
 — sulfuricum 132.
 — tartaricum 312.
 Kaliumacetat 292.
 Kaliumalaun 210.
 Kaliumarsenit 134.
 Kaliumbikarbonat 134.
 Kaliumbioxalat 386.
 Kaliumbitartrat 311.
 Kaliumbromat 127.
 Kaliumbromid 127.
 Kaliumcadmiumjodid 219.
 Kaliumchlorat 131.
 Kaliumchlorid 127.
 Kaliumchromat 215.
 Kaliumchromisulfat 214.
 Kaliumcyanat 334.
 Kaliumcyanid 333.
 Kaliumdichromat 214.
 Kaliumferricyanid 333.
 Kaliumferrocyanid 332.
 Kaliumhydrosulfid 136.
 Kaliumhydroxyd 129.
 Kaliumjodid 128.
 Kaliumkarbonat 135.
 Kaliummanganat 231.
 Kaliumnitrat 132.
 Kaliumnitrit 133.
 Kaliumoxyde 129.
 Kaliumpermanganat 232.
 Kaliumquecksilberjodid 187.
 Kaliumsulfhydrat 136.
 Kaliumsulfide 137.
 Kaliumsilikat 136.
 Kaliumsulfate 132.
 Kaliumtartrat 312.
 Kaliumwismutjodidlösung 107.
 Kaliwasserglas 136.
 Kalk 158.
 Kalk, gebrannter 158.
 — gelöschter 160.
 Kalkbrei 160.
 Kalkhydrat 160.
 Kalklicht von Drummond 159.
 Kalkmilch 160.
 Kalköfen 159.
 Kalkspat 164.
 Kalkstein 164.
 Kalkstickstoff 166.
 Kalktrockenkasten 34,159.
 Kalkwasser 160.
 Kalomel 183.
 Kammersäure 66.
 Kampfer 381.
 Kampferarten 381.
 Kampferöl 381.
 d-Kampfersäure 382.
 Kanonenmetall 196.
 Kaolin 207, 211.
 Karamel 348.
 Karatierung 205.
 Karbolsäure 359, 361.
 Karbonylchlorid 152.
 Karlsbader Salz 143.
 Kartoffelstärke 351.
 Katalysatoren 32.
 Katalyse 32.
 Katechugerbsäure 378.
 Kationen 48.
 Kefir 349.
 Kelp 51.
 Kernseifen 324.
 Kesselstein 154.
 Ketone 284.
 Ketosen 343.
 Ketoxime 285.
 Kieselsäure 119, 120.
 Kieselsäureanhydrid 120.
 Kieselsaures Aluminium 211.
 — Kalium 136.
 — Natrium 150.
 Kieselskelett 121.
 Kieselzinkerz 176.
 Kieserit 173.
 Kinogerbsäure 378.
 Kippscher Apparat 31.
 Kirschgummi 352.
 Kirschlorbeerwasser 369.
 Kirschwasser 266.
 Kissinger Wasser 39.
 Kleesalz 307.
 Kleesäure 306.
 Knallgas 32.
 Knallgasgebläse 32.
 Knallpulver 133.
 Knallquecksilber 334.
 Knallsäure 334.
 Knochenasche 84.
 Knochenkohle 114.
 Knop-Hüfnerscher Apparat 339.
 Kobalt und seine Verbindungen 234.
 Kobaltchlorür 235.
 Kobaltglanz 93.
 Kobaltochlorid 235.
 Kobaltonitrat 235.
 Kobaltsilikate 235.
 Kobaltultramarin 235.
 Kochsalz 138.
 Kognak 266.
 Kohle 113.
 Kohlendioxyd 116.
 Kohlendisulfid 118.
 Kohlenhydrate 342.
 Kohlenoxychlorid 116.
 Kohlenoxyd 115.
 Kohlensäure, flüssige 117.
 Kohlensäureanhydrid 116.
 Kohlensaures Ammonium 155.
 — Baryum 169.
 — Blei 193.
 — Calcium 164.
 — Eisenoxydul 228.
 — Kupfer 241.
 — Lithium 151.
 — Natrium 146.
 — Strontium 167.
 Kohlenstoff 112.
 Kohlenstoffbindungen 244.
 Kohlenstoffverbindungen 238.
 Kohlenstoffid 118.
 Kohlenwasserstoffe, aromatische 352.
 — mehrkernige, aromatische 382.
 — gesättigte 248.
 — ungesättigte 254.
 Kokosfett 320.
 Koks 114.
 Kolben 420.
 Kollodium 351.
 Kollodiumwatte 351.
 Kolloidale Lösungen 106.
 Kolloidales Quecksilber 183.
 — Silber 201.
 Kolloidsubstanzen 121.
 Kollyrit 211.
 Kolonnenapparate 266.
 Kolophonium 401.
 Komposition 123.
 Königswasser 84.
 Konstitutionsformel 19.
 Kontaktverfahren 64.

- Malachit 195.
 Malonsäure 307, 339.
 Maltose 265, 349.
 Mandelöl 317, 318, 323.
 Mangan 230.
 Manganblende 230.
 Manganbronzen 230.
 Manganige Säure 231.
 Manganoborat 231.
 Manganochlorid 230.
 Manganokarbonat 231.
 Mangansulfat 231.
 Mangansaures Kalium 231.
 Manganspat 231.
 Mangansuperoxyd 230.
 Mangansuperoxydhydrat 231.
 Manganum hyperoxydatum 230.
 Mannazucker 273.
 Mannit 273.
 Mannose 345.
 Marantastärke 351.
 Margarine 320.
 Marienglas 162.
 Marmor 158, 164.
 Marshscher Apparat 95.
 Maßanalyse 414.
 Massenwirkungsgesetz 11.
 Maßflüssigkeiten 421.
 Matlockit 192.
 Mauersalpeter 132.
 Maulbeersteine 306.
 Maya 349.
 Medinal 340.
 Meersalz 139.
 Meerschäum 172, 175.
 Meerwasser 36.
 Mel 346.
 Melampyrin 273.
 Melasse 348.
 Melissylalkohol 270.
 Melitose 350.
 Melitriose 350.
 Mellithsäure 113.
 Mennige 193.
 Menthakampfer 381.
 Menthol 381.
 Mercaptane 277.
 Mercaptol 277.
 Mercurichlorid 185.
 Mercurijodid 187.
 Mercurioxyd 188.
 Mercurius saccharatus 182.
 — sulfuricus 189.
 Mercurochlorid 183.
 Mercurojodid 187.
 Mercurooxyd 187.
 Mergel 211.
 Mesitylen 354.
 Mesoweinsäure 309.
 Mesoxalsäure 272.
 Mesothorium 171.
 Messing 177, 196.
 Metaborsäure 110.
 Metakieselsäure 120.
 Metallalkoholate 263.
 Metallbäder 13.
 Metalle 125.
 Metamerie 247.
 Metantimonige Säure 103.
 Metantimonsäure 103.
 Metaphosphorsäure 93.
 Metargon 73.
 Metarsenige Säure 96.
 Metarsensäure 96.
 Metaverbindungen 353.
 Metazimnsäure 123.
 Methan 249.
 Methanol 263.
 p-Methoxybenzoësäure 375.
 Methylalkohol 261, 263.
 Methylamin 329.
 Methylarbutin 401.
 Methyläther 275.
 Methyl-Äthyläther 275.
 Methyl-Benzoyl-Ecgonin 395.
 Methylchlorid 257.
 Methylconiin 389.
 Methylenchlorid 257.
 Methylen-ditannin 378.
 Methylenum chloratum 257.
 Methylessigsäure 296.
 Methylheptylketon 284.
 Methylisopropylphenol 362.
 p-Methylisopropylbenzol 380.
 Methyljodid 259.
 Methylnonylketon 284.
 Methylphenylketon 467.
 Methylpelletierin 395.
 Methylsulfonal 278.
 Methylxanthine 341.
 Milch 320.
 Milchglas 166.
 Milchsäure 297, 301.
 Milchsäureanhydrid 302.
 Milchsäures Calcium 302.
 — Eisenoxydul 303.
 — Natrium 302.
 — Zink 303.
 Milhzucker 349.
 Millonsches Reagens 190.
 Mineralöl 250.
 Mineralturpeth 189.
 Mineralwässer 36.
 Minium 193.
 Mirbanöl 355.
 Mischungen 5.
 Mispickel 93.
 Mitscherlichscher Apparat 86.
 Mixtura sulfurica acida 315.
 Mohnöl 318.
 Möhrings Öl 251.
 Mohrsches Salz 228.
 Moirée métallique 122.
 Molekeln 3.
 Molekularanziehung 3.
 Molekulargewicht 8.
 Molekularzwischenräume 3.
 Moleküle 3.
 Molybdän und seine Verbindungen 216.
 Molybdänbleispat 191.
 Molybdänglanz 216.
 Monamine 328.
 Monaminosäuren 303.
 Monardaöl 362.
 Monazitsand 212.
 Monobromäthan 260.
 Monocarbonsäuren, 286.
 Monochloräthan 256, 260.
 Monochloressigsäure 295.
 Monochlormethan 257.
 Monojodmethan 259.
 Monooxybersteinsäure 308.
 Monosaccharide 343.
 Monosen 343.
 Moringagerbsäure 378.
 Morphin 392.
 Morphinum hydrochloricum 392.
 Morphinum 392.
 Moskowade 348.
 Mörtel 160.
 Mucilago Gummi arabici 352.
 Murexidprobe 342.
 Murexidreaktion 342.
 Muschelkalk 164.
 Musivgold 124.
 Mutarotation 344.
 Mutterpflaster 325.
 Mycoctonin 391.
 Myricylalkohol 270.
 Myristicin 367.
 Myristinsäure 297, 318.
 Myronsaures Kalium 335.
 Myrosin 335.
 Näpfchenkobalt 93.
 Naphtha 250.
 Naphthalin 382.
 Naphthene 253.
 β -Naphthol 383.
 Narcein 392.
 Narcotin 392.
 Narkosechloroform 258.

- Natrium 138.
 — aceticum 292.
 — acetylarsanilicum 358.
 — arsanicum 358.
 — bicarbonicum 146.
 — boracicum 149.
 — bromatum 140.
 — carbonicum 147.
 — causticum 141.
 — chloratum 138.
 — hydricum 141.
 — jodatum 141.
 — nitricum 144.
 — nitrosum 145.
 — phosphoricum 145.
 — pyrophosphoricum 146.
 — salicylicum 374.
 — silicicum 150.
 — subsulfurosum 144.
 — sulfuricum 142.
 — sulfurosum 143.
 Natriumacetat 292.
 Natrium-Ammoniumphosphat 93.
 Natriumbikarbonat 146.
 Natriumborat 149.
 Natriumbromid 140.
 Natriumchlorid 138.
 Natriumdichromat 260.
 Natriumhydroxyd 141.
 Natriumhypochlorit 142.
 Natriumhyposulfit 144.
 Natriumjodid 141.
 Natriumkaliumtartrat 312.
 Natriumkarbonat 147.
 Natriumlactat 302.
 Natriumnitrat 144.
 Natriumnitrit 145.
 Natriumoxyd 141.
 Natriumperborat 150.
 Natriumphenolat 360.
 Natriumphosphat 145.
 Natriumpyroantimonat 104.
 Natriumpyroborat 149.
 Natriumpyrophosphat 146.
 Natriumsalicylat 374.
 Natriumsilikat 150.
 Natriumsulfantimoniat 105.
 Natriumsulfat 142.
 Natriumsulfit 143.
 Natriumsuperoxyd 141.
 Natriumthiosulfat 144.
 Natronglas 165.
 Natronhydrat 141.
 Natronlauge 142.
 Natronsalpeter 144.
 Natronseifen 324.
 Natronwasserglas 150.
 Natrum causticum 141.
 Nelkenöl 365.
 Neocithin 330.
 Neodym 212.
 Neon 73, 170.
 Neosalvarsan 358.
 Neßlers-Reagens 187.
 Neusilber 177, 234.
 Newtonsches Metall 106.
 Nickel und seine Verbindungen 233.
 Nickelglanz 233.
 Nickelstahl 234.
 Nickelsulfat 234.
 Nickeltetrakarbonyl 116.
 Niederschlag 14.
 Nierensteine 341.
 Nihilum album 178.
 Nikotin 389.
 Nikotinsäure 389.
 Nitragin 72.
 Nitriersäure 354.
 Nitrilbasen 329.
 Nitrile 337.
 Nitrobenzol 354.
 Nitrocellulose 350.
 Nitrogenium 71.
 Nitroglycerin 273, 316.
 Nitroprussidnatrium 333.
 Nitrosamine 329.
 Nitrose-Säure 65.
 Nitrosulfonsäure 66.
 Nitrosylschwefelsäure 65.
 Nitrotoluole 355.
 Nix alba 178.
 Nonylsäure 296.
 Nordhäuser Vitriolöl 69.
 Normal-Kalilauge 424.
 Normal-Salzsäure 425.
 Nußöl 319.
 Obergärige Biere 265.
 Oktylalkohol 270.
 Oktylsäure 296.
 Ölbäder 12.
 Ölbildendes Gas 254.
 Ölbildner 254.
 Öle 317.
 Olefine 254.
 Olefinmonocarbonsäuren 305.
 Oleinsäure 318.
 Oleum Amygdalarum 318, 369.
 — animale foetidum 387.
 — Cacao 318.
 — Caryophyllorum 365.
 — Cassiae 369.
 — Crotonis 318.
 — Jecoris Aselli 318.
 — Lauri 318.
 Oleum Lini 318.
 — Olivarum 318.
 — Papaveris 318.
 — Petrae 250, 253.
 — — italicum 253.
 — phosphoratum 85.
 — Ricini 318.
 — Sinapis 335.
 Oleomargarin 320.
 Olivenöl 317, 318, 323.
 Olivin 175.
 Ölsäure 297, 305, 318.
 Ölsüß 271.
 Önanthol 806.
 Önanthylsäure 296.
 Operment 100.
 Opiansäure 391.
 Opium 392.
 Opiumbasen 392.
 Orthit 212.
 Orthoantimonsäure 103.
 Orthoarsenige Säure 96.
 Orthoarsensäure 100.
 Orthokieselsäure 120.
 Orthooxybenzoësäure 373.
 Orthooxy-Zimtsäure 379.
 Orthophosphorsäure 90.
 Orthophthalsäure 378.
 Orthoverbindungen 353.
 Orthozinnsäure 123.
 Osazone 344.
 Osmium 236.
 Oxalium 307.
 Oxalsäure 271, 306.
 Oxalsäurereihe 308.
 Oxydationsanalyse 427.
 Oxyde 27.
 Oxydule 27.
 Oxyessigsäure 297.
 Oxygenium 24.
 Oxyhämoglobin 28.
 p-Oxy-m-Nitrophenylar-sinsäure 358.
 Oxypropionsäure 297.
 Oxysäuren 297.
 Oxytoluole 362.
 Oxytoluyltropoein 397.
 Oxy-Tricarbalylsäure 313.
 Ozokerit 253.
 Ozon 29.
 Palladium 236.
 Palmfett 320.
 Palmitinsäure 297, 318.
 Pandermitt 109, 149.
 Papaverin 392.
 Parabansäure 339.
 Paracyan 332.
 Paraffin 251, 253.
 Paraffine 248, 253.

- Paraffinsalbe 254.
 Paraform 279.
 Paraformaldehyd 279.
 Paraldehyd 281.
 Paramilchsäure 298.
 Paranephrin 364.
 Paraphenolsulfonsäure 361.
 Paraphenolsulfonsaures Zink 361.
 Pararosanilin 356.
 Paraverbindungen 353.
 Paraweinsäure 310.
 Pariser Rot 193, 225.
 Parkesprozeß 200.
 Passauer Tiegel 113.
 Pastilli Hydrargyri bichlorati 186.
 Patina 196.
 Pattinsonsches Verfahren 200.
 Pechblende 170.
 Pelargonsäure 296, 305.
 Pelletierin 395.
 Pentamethylendiamin 330.
 Pentathionsäure 63.
 Pentan 249, 251.
 Pentosane 345.
 Pentosen 344.
 Pepsin 304.
 Pergamentpapier 350.
 Pergenol 39.
 Perhydrol 38.
 Periodisches System 20.
 Perkalglycerin 273, 302.
 Perkinsche Synthese 369.
 Perlweiß 194.
 Permanentweiß 169.
 Perschwefelsäure 69.
 Persico 460.
 Persulfate 69.
 Petalit 151.
 Petroleum 250.
 Petroleumäther 251.
 Petroleumbenzin 251.
 Petrosulfol 254.
 Pfannensäure 66.
 Pflanzenbasen 388.
 Pflanzenschleime 352.
 Pflaster 271, 319, 325.
 Pharmakopöen 2.
 Phaseomannit 273.
 Phellandren 380.
 Phenacetin 357.
 Phenanthren 382.
 Phenetol 366.
 Phenolate 360.
 Phenoläther 366.
 Phenole 359.
 Phenolphthalein 378.
 Phenolsulfonsäure 361.
 β -Phenylacrolein 369.
 β -Phenylacrylsäure 379.
 Phenylamin 355.
 Phenyl dimethylpyrazolon 384.
 Phenylhydrazin, salzsaures 359.
 Phenylsalicylat 375.
 Phlogistontheorie 28.
 Phloretin 400.
 Phloretinsäure 400.
 Phloridzin 399.
 Phloroglucin 366, 400.
 Phosgenas 116.
 Phosphide 85.
 Phosphor 84.
 Phosphorbronze 196.
 Phosphorchloride 89.
 Phosphorige Säure 90.
 Phosphorit 158, 163.
 Phosphorkupfer 196.
 Phosphorlatwerge 87.
 Phosphoroxyde 89.
 Phosphorsalz 93.
 Phosphorsalzperle 408.
 Phosphorsäure 90.
 — Calcium 163.
 — Eisenoxyd 228.
 — Eisenoxydul 228.
 — Lithium 152.
 — Natrium 145.
 Phosphorsaures Zink 179.
 Phosphorwasserstoff 88.
 Photogen 113, 253.
 Photographie 202.
 Phthalsäure 370.
 Phthalsäureanhydrid 378.
 Physostigmin 395.
 Physostigminum salicylicum 395.
 — sulfuricum 395.
 Phytin 273.
 Phytosterin 318.
 Picoline 387.
 Pictetflüssigkeit 64.
 Pictol 64.
 Pikrinsäure 361.
 Pikroaconitin 391.
 Pilocarpidin 394.
 Pilocarpin 394.
 Pilocarpinum hydrochloricum 394.
 Pilulae Blaudii 228.
 Pilulae aloëticae ferratae 228.
 — contra tussim 105.
 Pinen 380.
 Pinksalz 123.
 Piperazin 330.
 Piperidin 331.
 Piperin 331.
 Piperonal 376.
 Pipetten 420.
 Pisciol 254.
 Platin und seine Verbindungen 235.
 Platinchlorid 237.
 — Chlorwasserstoff 237.
 Platinerz 236.
 Platinmohr 236.
 Platinchwamm 236.
 Plumbago 113.
 Plumbum 191.
 — aceticum 292.
 — carbonicum 193.
 — hydrico - carbonicum 193.
 — jodatum 192.
 — nitricum 193.
 — oxydatum 192.
 — subaceticum 293.
 — sulfuricum 193.
 Pneumatische Wanne 32.
 Polarisation 412.
 Polierrot 225.
 Polonium 170.
 Polyhalit 173.
 Polymerie 247.
 Polypeptide 304.
 Polysaccharide 350.
 Populin 399.
 Porzellanerde 211.
 Pottasche 135.
 Praseodym 212.
 Primäre Alkohole 262.
 Propan 250.
 Propandisäure 307.
 Propanole 268.
 Propansäure 296.
 Propenol 274.
 p-Propenylanisol 375.
 Propionnitril 337.
 Propionsäure 296.
 Proportionen, multiple 8.
 Propylalkohole 268.
 Propylen 274.
 Protokatechualdehyd 376.
 Protokatechusäure 375.
 Proustit 200.
 Pseudoaconitin 391.
 Pseudoconhydrin 389.
 Pseudocumol 354.
 Pseudohyoscyamin 396.
 Pseudomorphin 392.
 Pseudopelletierin 395.
 Puddelstahl 219.
 Puddlingsprozeß 218.
 Pulegon 381.
 Pulvis temperans 312.
 Purin 340.
 Purinderivate 341.
 Puringruppe 340.
 Purinkern 340.

- Putrescin 330.
 Putzöl 251, 252.
 Pyramidon 385.
 Pyrgaryrit 200.
 Pyrazole und Pyrazoline 384.
 Pyrazolonum dimethylaminophenyldimethylicum 385.
 Pyrazolonum phenyldimethylicum 385.
 — — salicylicum 386.
 Pyridin 387.
 Pyridinbasen 387.
 β -Pyridyl-n-Methylpyrrolidin 390.
 Pyrite 226.
 Pyroantimonsäure 103.
 Pyroarsensäure 100.
 Pyroborsäure 110.
 Pyrogallol 366.
 Pyrogallussäure 366.
 Pyrolusit 230.
 Pyrophore 27.
 Pyrophorisches Eisen 221.
 Pyrophosphorsäure 92.
 Pyrophosphorsaures Eisenoxyd 228.
 — Natrium 146.
 Pyroschwefelsäure 69.
 Pyroxylin 351.
 Pyrrol 383.

 Quarz 120.
 Quecksilber 181.
 — kolloidales 183.
 Quecksilberchlorid 185.
 Quecksilberchlorür 183.
 Quecksilberhornerz 181, 183.
 Quecksilberjodid 187.
 Quecksilberjodür 187.
 Quecksilberoxychlorid 186.
 Quecksilberoxyd 188.
 Quecksilberoxydul 187.
 Quecksilberphenolat 360.
 Quecksilberpräcipitat 186.
 Quecksilbersalicylat 374.
 Quecksilbersuccinimid 308.
 Quellwasser 35.

 Racemate 310.
 Radioaktivität 169.
 Radiothor 170.
 Radium 169.
 Raffiniertes Petroleum 252.
 Raffinose 350.
 Ranzigwerden der Fette 319.

 Raseneisenstein 217.
 Rauchloses Pulver 351.
 Rauchtropas 119.
 Reaktionen 411.
 Realgar 100.
 Rechtsmilchsäure 380.
 Rechtsweinsäure 300, 309, 310.
 Reduktion 27.
 Reduktionsanalyse 427.
 Regenwasser 35.
 Regulus Antimonii 101.
 Reichardt 173.
 Reichblei 200.
 Reisstärke 351.
 Reißblei 113.
 Reservage in der Kattundruckerei 186.
 Resorcin 363.
 Reversible Reaktionen 10.
 Rhigolen 251.
 Rhodanammonium 119.
 Rhodanwasserstoff 334.
 Rhodium 236.
 Rizinolsäure 318.
 Rizinusöl 317, 323.
 Rizinusölsäure 306.
 Rochellesalz 312.
 Roheisen 218.
 Rohkresole 361.
 Rohrzucker 347.
 Römisches Kümmelöl 354.
 Rosanilin 356.
 Rosesches Metall 106.
 Rost 220.
 Rotbleierz 191, 213.
 Roteisenstein 217, 225.
 Rotkupfererz 195.
 Rotgold 205.
 Ruberythrinssäure 400.
 Rubidium 137.
 Rubin 207, 208.
 Rum 266.
 Ruß 114.
 Ruthenium 236.

 Sabadillin 390.
 Sabadin 390.
 Sabadinin 390.
 Saccharate 349.
 Saccharin 372.
 Saccharomyces 264.
 Saccharose 347.
 Saccharum 347.
 — lactis 349.
 Safrol 376.
 Sajodin 297.
 Sal acetosellae 307.
 — ammoniacum 152.
 — armeniacum 152.

 Sal cornu cervi 156.
 — marinum 139.
 Salicin 373.
 Salicylaldehyd 369.
 Salicylige Säure 369.
 Salicylsäure 373.
 Salicylsäuremethylester 374, 375.
 Salicylsäurephenylester 374, 375.
 Salicylsaures Antipyrin 386.
 — Natrium 374.
 Saligenin 373.
 Salipyrin 386.
 Salmiak 152.
 Salmiakgeist 100.
 Salol 374, 375.
 Salpeter 132.
 Salpetergeist, versüßter 315.
 Salpeterplantagen 132.
 Salpetersäure 82.
 Salpetersäureglycerinester 316.
 Salpetersaures Ammonium 155.
 — Baryum 169.
 — Blei 193.
 — Kalium 132.
 — Kupfer 199.
 — Natrium 144.
 — Quecksilberoxyd 190.
 — Quecksilberoxydul 189.
 — Silber 203.
 — Strontium 167.
 — Wismut 108.
 Salpetrige Säure 81.
 Salpetrigsäure-Amylester 315.
 Salpetrigsäureäthylester 315.
 Salpetrigsäure-Isoamylester 315.
 Salpetrigsaures Ammonium 155.
 — Kalium 133.
 — Natrium 145.
 Sal polychrestum Seignetti 312.
 Salzgärten 139.
 Salzsäure 43.
 Salzsole 138.
 Salvarsan 358.
 Samarium 212.
 Sandarach 100.
 Sandbäder 12.
 Saphir 207, 208.
 Sapo kalinus 324.
 — medicatus 325.
 Sapones 324.

- Sassolin 109.
 Sättigungsanalyse 423.
 Sauerstoff 24.
 — aktiver 29.
 Säuregrad der Fette 320.
 Säuren 286.
 — aromatische 370.
 Säurenitrile 337.
 Saures Calciumkarbonat 164.
 Säurezahl der Fette 321.
 Scandium 212.
 Schaumtannin 377.
 Scheelbleierz 216.
 Scheelesches Grün 199.
 Scheelit 216.
 Scheidewasser 83, 205.
 Schießbaumwolle 351.
 Schießpulver 133.
 Schlipfesches Salz 105.
 Schmelzpunktbestimmung 240.
 Schmiedeeisen 219.
 Schmieröl 251, 252.
 Schneckengehäuse 164.
 Schneewasser 35.
 Schnellseigfabrikation 289.
 Schnellot 106, 192.
 Schoenit 126.
 Schreibblei 113.
 Schriftez 204.
 Schriftmetall 192.
 Schwarzkupfererz 195.
 Schwedisches Grün 199.
 Schwefel 57. ✕
 — präzipitierter 61.
 Schwefelammon 156. ✕
 Schwefelantimon 104.
 Schwefeläther 275.
 Schwefelblumen 60.
 Schwefelcadmium 180.
 Schwefeldioxyd 63. ✕
 Schwefeleisen 226. ✕
 Schwefelgold 206.
 Schwefelkalium 137.
 Schwefelkiese 217, 226.
 Schwefelkohlenstoff 118.
 Schwefelleber 137.
 Schwefelmilch 61. ✕
 Schwefelquecksilber 189.
 Schwefelsäure 64. ✕
 Schwefelsäureanhydrid 64.
 Schwefelsaures Aluminium 209.
 — Ammonium 154.
 Schwefelsaures Baryum 169.
 — Blei 193.
 — Cadmium 180.
 — Calcium 162.
 Schwefelsaures Eisenoxyd 228.
 — Eisenoxydul 226.
 — Eisenoxydul-Ammonium 228.
 — Kalium 132.
 — Kupfer 198.
 — Magnesium 173.
 — Natrium 142.
 — Quecksilberoxyd 189.
 — Quecksilberoxydul 189.
 — Silber 202.
 — Zink 179.
 Schwefeltrioxyd 64.
 Schwefelwasserstoff 61.
 Schwefligsaures Natrium 143.
 Schweflige Säure 63.
 Schweinefett 320.
 Schweineschmalz 318, 323.
 Schweinfurter Grün 199, 294.
 Schweröl 360.
 Schwerspat 169.
 Scopolamin 397.
 Scopolaminum hydrobromicum 397.
 Sebum ovile 318.
 Sekundäre Alkohole 262.
 Seesalz 139.
 Seifen 319, 324.
 Seifenspirit 325.
 Seignettesalz 312.
 Selen 70.
 Selendioxyd 70.
 Selensäure 70.
 Selenwasserstoff 70.
 Seltene Erden 212.
 Selterswasser 117.
 Senföle 274, 335.
 Serpentin 172, 175.
 Sesamöl 323.
 Sesquiterpene 379.
 Siedepunktbestimmung 243.
 Sikkativ 231.
 Silber 199.
 Silberamid 202.
 Silberblick 200.
 Silberbromid 202.
 Silberchlorid 201.
 Silberglanz 199.
 Silberglaserz 199.
 Silberglätte 192.
 Silberjodid 202.
 Silberkupferglanz 200.
 Silbernitrat 203.
 Silberoxyde 202.
 Silberoxyd-Ammoniak 202.
 Silbersalpeter 203.
 Silbersulfat 202.
 Silbersuperoxyd 202.
 Silicum 49.
 Siliciumchlorid 120.
 Siliciumchloroform 120.
 Siliciumdioxyd 120.
 Siliciumfluorid 120.
 Silikate 121.
 Sinigrin 335.
 Sirupus Calcariae hypophosphorosae 164.
 Skopolamin 395, 397.
 Smaragd 171.
 Smirgel 208.
 Soda 147.
 Sodawasser 117.
 Solaröl 113, 253.
 Solfare 58.
 Solfatare 58.
 Solutio arsenicalis Fowleri 134.
 — Natrii chlorati physiologica 140.
 — Vlemingx 161.
 Solvays Sodagewinnung 147.
 Spateisenstein 217, 228.
 Spatum fluoricum 55.
 Speckstein 175.
 SpeiBkobalt 93, 235.
 Spermaceti 328.
 Spezifisches Gewicht 410.
 Sphärosiderit 229.
 Spiegeleisen 219.
 Spießglanzasche 101.
 Spinelle 209.
 Spiritogen 263.
 Spiritus aethereus 276.
 — Aetheris nitrosi 315.
 — Cochleariae 335.
 — dilutus 267.
 — Dzondii 78.
 — formicarum 288.
 — fumans Libavii 123.
 — nitri acidus 83.
 — nitri dulcis 315.
 — — fumans 83.
 — nitrico-aethereus 315.
 — saponatus 325.
 — Sinapis 337.
 — Vini 264.
 Spiroylige Säure 369.
 Spodium 114.
 Sprenggelatine 351.
 Sprengpulver 133.
 Sprit 266.
 Spritol 264.
 Stabeisen 218.
 Stahl 219.
 Stangenschwefel 59.
 Stannate 124.
 Stannichlorid 123.

- Stannihydroxyde 123.
 Stannin 121.
 Stanniol 122.
 Stannioxyd 123.
 Stannisulfid 124.
 Stannoehlorid 122.
 Stannohydroxyd 123.
 Stannooxyd 123.
 Stannosulfid 124.
 Stannum 121.
 Stannum oxydatum 123.
 Stärkegummi 351.
 Stärkemehl 342, 351.
 Stärkezucker 345.
 Staßfurter Salze 60.
 Staßfurthit 109.
 Stearinsäure 297, 318.
 Steinkohle 113.
 Steinöl 250, 252.
 Steinsalz 138.
 Steinzeug 211.
 Stereochemische Isomerie 299.
 Stereoisomerie 299.
 Stibin 102.
 Stibium 101.
 — sulfuratum 104.
 — — aurantiacum 104.
 Stickoxyd 79.
 Stickoxydul 79.
 Stickoxyd 79, 81.
 Sticktetroxyd 79, 81.
 Sticktrioxyd 79, 81.
 Stickstoff 71.
 — Verbindungen desselben mit Wasserstoff 75.
 Stickstoffwasserstoffsäure 78.
 Stöchiometrie 8.
 Strahlstein 175.
 Strontianit 167.
 Strontium 167.
 — bromatum 167.
 — carbonicum 167.
 — nitricum 167.
 Strontiumbromid 167.
 Strontiumkarbonat 167.
 Strontiumnitrat 167.
 Strontiumoxyd 167.
 Strophanthine 400.
 Struvit 174.
 Strychnin 397.
 Strychninum nitricum 397.
 Stuckgips 163.
 Styron 369.
 Sublimat 185.
 Sublimatpastillen 186.
 Succinimid 308.
 Succinsäure 308.
 o-Sulfaminbenzoësäure 373.
 Sulfide 57.
 Sulfokohlensäure 119.
 Sulfonal 277.
 Sulfur 57.
 — auratum 104.
 — in baculis 59.
 — caballinum 58.
 — citrinum 60.
 — depuratum 60.
 — lotum 60.
 — praecipitatum 61.
 — sublimatum 60.
 Sumpfgas 249.
 Superoxyde 27.
 Superphosphat 163.
 Suprareninhydrochlorid 364.
 Sylvestren 380.
 Sylvin 126.
 Symbole, chemische 4.
 Synthese 1.
 System, periodisches 22.
 Tachhydrit 158, 172.
 Talge 317.
 Talk 172, 175.
 Talkspat 175.
 Tannalbin 378.
 Tannigen 378.
 Tannin 377.
 Tannoform 378.
 Tannoide 377.
 Tartarus 311.
 — crudus 311.
 — depuratus 311.
 — emeticus 312.
 — natronatus 312.
 — stibiatus 312.
 Tartronsäure 272.
 Teer 114.
 Tellur 71.
 Tellurblei 71.
 Tellursäure 71.
 Temperatur, kritische 27.
 Tension des Wasserdampfes 34.
 Terbium 212.
 Terpenalkohole, olefinische 379.
 Terpene 379.
 Terpinen 380.
 Terpineol 380.
 Terpinhydrat 380.
 Terpinolen 380.
 Tertiäre Alkohole 262.
 Tetrabromfluoresceïn 363.
 Tetrachlorkohlenstoff 260.
 Tetrachlormethan 260.
 Tetradymit 106.
 Tetrahydrochinolin 387.
 Tetramethylendiamin 330.
 Tetrathionsäure 63.
 Tetronal 278.
 Thebain 392.
 Thein 341.
 Thénards Blau 212, 235.
 Theobromin 340, 341.
 Theobromino-natrium salicylicum 342.
 Theocin 340.
 Theophyllin 340, 341, 342.
 Thioäther 277.
 Thiocyanate 334.
 Thiocyansäure 119, 334.
 Thiocyansaures Ammonium 334.
 Thiol 254.
 Thiophen 383.
 Thioschwefelsäure 63.
 Thiosinamin 336.
 Thomasslacken 220.
 Thorium 212.
 Thujon 381.
 Thulium 212.
 Thymianöl 362.
 Thymol 362.
 Tierkohle 114.
 Tieröl 387.
 Tiglinsäure 305, 318.
 Tinctura Jodi 53.
 Tinkal 109.
 Tinte, sympathetische 235.
 — unauslöschliche 202.
 Toluidine 356.
 Toluol 354.
 o-Toluolsulfamid 372.
 o-Toluolsulfochlorid 372.
 Tomback 177, 196.
 Ton 207.
 Tonerde 208.
 Tonerdehydrat 208.
 Tonwaren 211.
 Torf 113.
 Totenkopf 225.
 Traganthgummi 352.
 Traubensäure 309, 310.
 Traubenzucker 345.
 Tremolith 175.
 Triaminosäuren 303.
 Tribrommethan 259.
 Tribromphenol 360.
 Tricarallylsäure 313.
 Trichloraldehyd 282.
 Trichloressigsäure 283, 295.
 Trichlormethan 257.
 Trijodmethan 259.
 Trimethylamin 330.
 Trimethylxanthin 341.
 Trinitrophenol 361.
 Trinitropseudobutyltoluol 355.

- Trinkwasser 36.
 Triolein 305, 318.
 Trional 278.
 Trioxybenzoësäure 376.
 Trioxyglutarsäure 344.
 Tripalmitin 318.
 Triphyllin 151.
 Trisaccharide 350.
 Tristearin 318.
 Trithionsäure 63.
 Trockenkisten 34.
 Trockenplatten 202.
 Trona 147.
 Tropacocain 395.
 Tropacocainum hydrochloricum 395.
 Tropasäure 396.
 Tropin 396.
 Tumenol 254.
 Tunkstein 216.
 Turnbulls Blau 229, 333.
 Turners Gelb 192.
 Turpethum minerale 189.
 Tusche 114.
 Tutia alexandrina 178.
 Tyndall-Phänomen 107.

 Überchlorsäure 57.
 Überkohlenensäure 118.
 Übermangansaures Kalium 231, 232.
 Überschwefelsäure 69.
 Ultramarin 212.
 — gelbes 215.
 Undecylensäure 306.
 Unguentum Hydrargyri cinereum 182.
 — leniens 328.
 — Paraffini 254.
 — Plumbi 293.
 — Sarturni 293.
 Unschlitt 318.
 Unterchlorigsaures Calcium 161.
 — Natrium 142.
 Untergährige Biere 265.
 Unterphosphorigsaures Calcium 164.
 Unterphosphorsäure 90.
 Untersalpेत्रige Säure 80.
 Unterschweifligsaures Ammonium 157.
 — Natrium 144.
 Uran und seine Verbindungen 216.
 Uranpecherz 170, 216.
 Urao 147.
 Urate 341.
 Ureide 339.
 Urethane 338.

 Urochloralsäure 283.
 Urotropin 281.

 Valenz 16, 18.
 Valeriansäuren 296.
 Vanillin 365, 376.
 Vasec 51.
 Vasech 51.
 Vaseline 251, 252.
 Vaselinum album 252.
 — flavum 252.
 Veratrin 390.
 Veratrumsäure 390.
 Verbandwatte 350.
 Verbindung, chemische 6.
 Verbrennungen 27.
 Veronal 339.
 Verseifung der Fette 319.
 Verseifungszahl der Fette 321.
 Verwandtschaft, chemische 6.
 Verwesung 28.
 Viehsalz 179.
 Vinol 273.
 Vinylalkohol 273.
 Vitalische Reaktion 397.
 Vitriolbleierz 191.
 Vitriolöl 66.
 Vitriolum Martis 327.
 — Zinci 179.
 Vulkanglas 166.

 Wachs 325.
 Walrat 328.
 Wanne, pneumatische 80.
 Wärme, spezifische 17.
 Wärmekapazität 17.
 Waschflaschen 11.
 Waschgold 205.
 Wasser 33.
 Wasserbad 12.
 Wasser, destilliertes 36.
 Wassergas 115.
 Wassermörtel 160.
 Wasserstoff 29.
 Wasserstoffsperoxyd 38.
 Wein 265.
 Weinbranntwein 266.
 Weinessig 288.
 Weingeist 264.
 Weinsäure 309, 310.
 Weinsaures Antimonyl-Kalium 312.
 — Kalium 311.
 — Kalium-Natrium 312.
 Weinstein 311.
 Weinsteinrahm 312.
 Weinstensäure 310.
 Weißbier 266.

 Weißblech 122.
 Weißbleierz 191.
 Weißes Quecksilberpräzipitat 186.
 Weißnickelerz 93.
 Weizenstärke 351.
 Weltersches Sicherheitsrohr 44.
 Werkblei 191, 200.
 Wertigkeit 16, 18.
 Wieseneisenstein 217.
 Wintergreenöl 374, 375.
 Wismut 105.
 Wismutbronze 106.
 Wismutchlorid 107.
 Wismutglanz 106.
 Wismutjodid 107.
 Wismutkarbonat 109.
 Wismutnitrat 108.
 Wismutocker 106.
 Wismutoxyd 107.
 Wismutoxyjodid 107.
 Wismutsalicylat 374.
 Wismutsubnitrat 108.
 Witherit 169.
 Wolfram 216.
 Wolframit 216.
 Wolframstahl 216.
 Wollfett 318.
 Woodsches Metall 106.
 Wulfenit 191.

 Xanthine 341.
 Xenon 73.
 Xylit 273.
 Xylole 354.
 Xylonsäure 344.
 Xylose 273, 344.

 Yoghurt 349.
 Ytterbium 212.
 Yttrium 212.

 Zementkupfer 195.
 Zementstahl 219.
 Zementwässer 198.
 Ziegelton 211.
 Zimtaldehyd 369.
 Zimtöl 369.
 Zimtsäure 379.
 Zincum chloratum 177.
 — granulatum 177.
 — iodatum 178.
 — lacticum 303.
 — oxydatum 178.
 — phosphoricum 179.
 — sulfocarbolicum 361.
 Zincum sulfuricum 179.
 — — crudum 179.

- Zink 176.
Zinkblech 177.
Zinkblende 176.
Zinkblumen 178.
Zinkblüte 176.
Zinkbutter 177.
Zinkchlorid 177.
Zinkhydroxyd 179.
Zinkjodid 178.
Zinklactat 303.
Zinkographie 177.
Zinkolith 179.
Zinkoxyd 178.
Zinkoxydhydrat 179.
Zinkpasta 178.
Zinkphosphat 179.
Zinksalbe 178.
- Zinkspat 176.
Zinkspinell 176.
Zinkstaub 176.
Zinksulfat 179.
Zinksulfid 180.
Zinkvitriol 176, 179.
Zinkeiweiß 178.
Zinn 121.
Zinnasche 123.
Zinnbutter 123.
Zinnchlorür 122.
Zinnfolie 122.
Zinnhydroxydul 123.
Zinnkies 121.
Zinnober 181, 189.
Zinnoxid 123.
Zinnoxidul 123.
- Zinnpest 122.
Zinnsolution 123.
Zinnstein 121.
Zinnsulfid 124.
Zinnsulfür 124.
Zitronensäure 313.
Zitronensaure Salze 314.
Zuckerahorn 347.
Zuckercouleur 348.
Zuckerkohle 114.
Zuckerrohr 347.
Zuckerrübe 347.
Zuckersäure 346.
Zündwarenfabrikation 87.
Zwetschenbranntwein 266.
Zylinder 420.
Zymase 264.