Zweiter Theil
der
praktischen Pharmacie.

Chemische Präparatenkunde.

Chemische Präparate nennen wir alle jene zubereiteten Arzneimittel, zu deren Darstellung chemische Operationen nöthig sind. Es werden hier jedoch nur diejenigen von ihnen abgehandelt, welche chemische Verbindungen nach bestimmten Gesetzen darstellen, indem über jene, welche nach Officinalformeln dargestellt werden, z. B. über Extracte, destillirte Wässer, Tincturen u. s. w. bei den chemischen Operationen im Allgemeinen gehandelt wurde. Die Zahl dieser letzteren ist sehr gross, ihre Bereitungsweise ziemlich gleichförmig und die bei derselben zu beachtenden Gewichtsverhältnisse sind durch die Landespharmacopöen gesetzlich bestimmt.

Die Betrachtung der chemischen Präparate zerfällt, wie die der Chemie selbst, in zwei Haupttheile, nämlich in die der anorganisch-chemischen und die der organisch-chemischen.

Wir werden jetzt die Präparate kennen lernen nach ihren verschiedenen Benennungen, Eigenschaften und möglichen Verunreinigungen und die zweckmässigsten Bereitungsweisen aufführen. Es ist zwar in vielen Fällen durchaus nothwendig, dass auch die

chemischen Präparate nach den Vorschriften der Landespharmacopoe dargestellt werden, in noch mehren Fällen kann jedoch auch auf anderen Wegen dasselbe chemische Präparat erzielt werden, welches zu beurtheilen aber nur ein erfahrener und gebildeter Pharmaceut im Stande ist.

Erste Abtheilung.

Anorganisch-chemische Präparate.

A. Einfache Stoffe.

(Chemische Elemente, Elementa, unzerlegte Körper.)

a) Nichtmetalle.

(Einfache nichtmetallische Körper, Metalloide.)

Diese stimmen darin mit einander überein, dass ihnen der metallische Glanz fehlt und dass sie Nichtleiter der Electricität sind. Wie überall in der Natur muss man die Grenzen auch hier nicht zu scharf gebildet glauben, da sich stets Uebergänge durch Mittelglieder bemerklich machen. So hat Jod so viele Eigenschaften mit anderen Metalloiden gemein, dass es mit Recht in diese Abtheilung zu stehen kommt; der Kohlenstoff ist als Diamant ein Nichtleiter und als Graphit ein Leiter der Electricität.

Die Verbindungen der Nichtmetalle mit dem Sauerstoff sind meist Säuren.

Uebersicht der officinellen Nichtmetalle nach Gruppen.

I. Permanente Gase.	II. Halogene.	III. Gruppe.	IV. Gruppe.
Sauerstoff.	Chlor.	Schwefel.	Kohlenstoff.
Wasserstoff.	Brom.	(Selen.)	Bor.
Stickstoff.	Jod. (Fluor.)	Phosphor.	Silicium.

Sauerstoff.

Oxygenium. Oxygéne. Oxygen.

Synonyme: Lebensluft, säureerzeugender Stoff, dephlogistisirte Luft.

Symbol: O. Aequivalent = 8 (wenn H = 1).

Entdecker: Priestley und Scheele, fast gleichzeitig und unabhängig von einander im Jahre 1774 und 1775.

Vorkommen. Er bildet dem Gewichte nach etwa $^1/_5$ (genauer 23 Procent) der uns umgebenden Atmosphäre, $^8/_9$ des Wassers und vielleicht $^1/_3$ der ganzen Erde, da er ein Bestandtheil aller Erden und Gebirgsarten ist. Auch der grösste Theil der organischen Körper ist sauerstoffhaltig.

Darstellung des Sauerstoffgases.

1) Durch heftiges Rothglühen des gepulverten Braunsteins.

Unter den natürlichen Oxyden des Mangans eignet sich der Pyrolusit MnO^2 am besten hierzu. Er ist grau metallglänzend, strahlig krystallinisch und gibt ein graues Pulver. (Der Manganit, Mn^2O^3,HO krystallisirt ähnlich, gibt aber braunes Pulver.

Der Psilomelan oder das Hartmanganerz Mn^2O^3 ist unkrystallinisch, dicht und hart. Dem käuflichen Braunstein sind gewöhnlich Schwerspath (BaO,SO^3), kohlensaurer Kalk, kohlehaltige Substanzen und gewöhnlich kleine Mengen Salpeter beigemengt; sodann etwas chemisch gebundenes Wasser.

Als Glühgefäss dient am besten eine schmiedeeiserne Quecksilberflasche, mit eingeschliffenem eisernen Entwickelungsrohr. Für kleinere Mengen dient ein kurzer unten zugeschweisster Flintenlauf, mit Gasentwickelungsrohr verbunden. Verwerflich sind irdene Retorten, wegen ihrer Porosität.

Die Mündung der Gasleitungsröhre wird unter das Wasser der pneumatischen Wanne geleitet und das Sauerstoffgas in mit Wasser gefüllten Flaschen aufgefangen.

Die zuerst erscheinenden Gasblasen rühren von der in den Gefässen enthaltenen atmosphärischen Luft her. Die Entwickelung

des reinen Sauerstoffgases gibt sich an dem Entflammen eines an die Mündung gehaltenen glimmenden Holzspahns zu erkennen.

Dieser Zeitpunkt ist abzuwarten, bevor man die zum Auffangen bestimmten Flaschen über die Mündung des Rohres stürzt.

Die Arbeit ist als beendigt anzusehen, wenn bei fortgesetztem lebhaften Erhitzen nur noch einzelne Gasblasen emporsteigen.

Vorgang: Der reine Braunstein gibt bei'm Glühen höchstens $^1/_3$ seines Sauerstoffgehaltes her, nach der Gleichung:

$$\begin{array}{ccccc} 3\ MnO^2 & = & Mn^3O^4 & + & 2\ O \\ 3 \cdot (27{,}6 + 2 \cdot 8) & = & (3 \cdot 27{,}6 + 4 \cdot 8) & + & (2 \cdot 8) \\ 130{,}8 & = & 114{,}8 & + & 16 \end{array}$$

100 Theile Braunstein können sonach höchstens 12,232 Gew. Th. Sauerstoffgas geben.

Diesem Sauerstoffgas kann Stickgas, Kohlensäure und Stickoxydgas beigemengt sein, weshalb man vor dem Glühen den Braunstein durch Waschen mit Wasser von seinen salpetersauren Salzen zu befreien und Sorge zu tragen hat, einen von kohlensaurem Kalk und kohligen Theilen freien Braunstein anzuwenden.

2) Durch Erhitzen von feingepulvertem Braunstein mit concentrirter Schwefelsäure in einer Glasretorte und angefügter Gasentwickelungsröhre.

Nach der Gleichung $MnO^2 + HO,SO^3 = MnO,SO^3 + HO + O$ erhält man 18,3 Procent Sauerstoffgas. Da der Braunstein mitunter Chlorcalcium und die Schwefelsäure zuweilen Salzsäure enthält, so kann diesem Sauerstoffgase etwas Chlor beigemischt sein, durch Schütteln des Gases mit Kalkmilch zu entfernen. Auch Stickoxyd aus den Verunreinigungen der Schwefelsäure und des Braunsteins.

Da die benutzten gläsernen Tubulatretorten leicht springen, so ist diese Methode weniger vortheilhaft, als es den Anschein hat.

3) Durch Erhitzen von chlorsaurem Kali bis zum Glühen, wobei das Salz allen Sauerstoff abgibt unter Zurücklassung von Chlorkalium.

$$\begin{array}{ccccc} KO,ClO^5 & = & KCl & + & 6\ O \\ (39 + 8 + 35{,}5 + 5 \cdot 8) & = & (39 + 35{,}5) & + & 6 \cdot 8 \\ 122{,}5 & = & 74{,}5 & + & 48 \end{array}$$

100 Gewichtstheile des Salzes geben dabei 39,18 Procent sehr reines Sauerstoffgas, dem nur eine Spur Chlorgas beigemengt ist. Anfangs bildet sich eine gewisse Menge von überchlorsaurem

Kali neben Chlorkalium; später wird das Salz völlig in Chlorkalium und Sauerstoffgas zersetzt.

$$2\ (KO,ClO^5) = KO,ClO^7 + KCl + 4\ O$$
$$KO,ClO^7 = KCl + O^8$$

Das chlorsaure Kali wird in einer mit Gasentwickelungsrohr verbundenen Glasretorte über Kohlenfeuer oder über der Gas- oder Weingeistflamme erhitzt. Das Salz schmilzt und entwickelt bei anfangender Rothglühhitze unter heftigem Aufblähen Sauerstoffgas, weshalb nach Bucholz die Retorte nur zu $^1/_{16}$ mit dem Salze gefüllt sein darf. Das Gasleitungsrohr muss hinreichend weit sein, damit das Gefäss nicht durch das heftig nachdrängende Gas zersprengt werde.

Zusatz von etwas fein zerriebenem reinen Braunstein befördert die Entwickelung des Sauerstoffgases aus dem chlorsauren Kali. Dieses Salz muss vollkommen frei von allen Verunreinigungen mit organischen Körpern (Papier, Holzstückchen, kohliger Substanz des Braunsteins) sein, weil sonst bei'm Erhitzen Explosionen eintreten. Das anfangs dünnflüssige Salz wird immer zäher und schäumt, während sich zuletzt aller Sauerstoff als Gas entwickelt.

4) Durch Glühen von Salpeter. Gibt ein sehr unreines Gas, namentlich durch Stickgas verunreinigt. Dabei werden die Glasretorten von dem freigewordenen Kali durch Bildung von kieselsaurem Kali zerstört.

5) Durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure, auf zweifach chromsaures Kali. 3 Theile des letzteren und 4 Theile englische Schwefelsäure werden zusammen in einer geräumigen Retorte erhitzt. Es hinterbleibt Chromalaun.

6) Durch Glühen von rothem Quecksilberoxyd.

$$HgO = Hg + O$$
$$(100 + 8) = 100 + 8$$

Gibt nur 7,4 Procent Sauerstoffgas, untauglich zum medicinischen Gebrauche, da es mit Quecksilberdampf und Untersalpetersäuredampf verunreinigt sein kann.

7) Aus Baryumhyperoxyd durch Erhitzen desselben im Wasserdampf bei Rothglühhitze.

Sauerstoffgas entwickelt sich aus allen grünen Organen lebender Pflanzen im Sonnenschein, wobei die letzteren die Kohlensäure zerlegen.

Eigenschaften. Der Sauerstoff ist ein elastisch flüssiger Körper, der bis jetzt durch Druck oder Erkaltung in keinen anderen Aggregatzustand übergeführt werden konnte und daher zu den permanenten Gasen gehört. Das Gas ist ohne Farbe, Geruch und Geschmack. Im Vergleiche mit atmosphärischer Luft ist es etwas schwerer als diese und zeigt ein spec. Gew. = 1,1056. Ein Liter Sauerstoffgas von 0° C. bei 0,76 M. Druck wiegt 1,4298 Gramme, während 1 Liter atmosphärischer Luft unter gleichen Umständen nur 1,2932 Gramme wiegt (Regnault). 100 preuss. Cubikzoll Sauerstoffgas wiegen bei 0° R. 41,55 Gran preuss. Von gewöhnlichem Wasser wird Sauerstoff kaum aufgelöst (kaum absorbirt); durch Kochen von seiner Luft befreites Wasser nimmt nur ohngefähr 3½ Procent seines Volumens Sauerstoffgas auf. Der Sauerstoff ist besonders durch seine Verwandtschaft zu fast allen übrigen Elementen ausgezeichnet. Die Verbindung mit denselben geht entweder langsamer oder schneller vor sich, oft unter Entwickelung von Wärme und Licht und heisst dann das Verbrennen. Diese Verbrennungserscheinungen zeigen sich besonders lebhaft in reinem Sauerstoffgase. Glimmende organische Körper brennen im Sauerstoffgase mit grosser Lebhaftigkeit; glühender Eisendraht brennt mit hellem Lichte unter Funkensprühen und angezündeter Phosphor mit blendend weissem Lichte.

Das Sauerstoffgas der atmosphärischen Luft dient zur Unterhaltung des Lebensprocesses, indem dasselbe beständig von den Lungen bei'm gewöhnlichen Athmungsprocesse aufgenommen wird. Durch längere Einathmung des reinen Sauerstoffgases wirkt es auf's thierische Leben nachtheilig ein. Das Sauerstoffgas ist nothwendig zur Unterhaltung der Verbrennungsprocesse. Um Verbrennung hervorzubringen, muss der brennende Körper bis auf einen gewissen Grad erhitzt werden, der bei einem Körper, z. B. bei Phosphor niederiger ist, als bei anderen, z. B. Kohle. Eine glühende Kohle kann den Dampf des Schwefelkohlenstoffs entflammen, aber nicht den Aetherdampf (Berthelot). Wenn die Temperatur, welche ein Körper bei'm Verbrennen erzeugt, höher ist als die, bei welcher er sich entzündete, so brennt er fort, bis er ganz verzehrt ist; ist die durch sein Verbrennen erzeugte Temperatur nicht so hoch, als die zur Entzündung desselben erforderliche, so hört das Verbrennen auf, wenn nicht von Aussen Wärme hinzugeführt wird. Derselbe Fall tritt ein, wenn man brennende Körper abkühlt. Da das Verbrennen der Körper eine Verbindung derselben mit Sauerstoff, eine Oxy-

dation ist, so muss, um dasselbe zu unterhalten, beständig neuer Sauerstoff oder atmosphärische Luft zum brennenden Körper zugeführt werden. Nach diesen Grundsätzen müssen unsere Oefen construirt sein, wenn sie das Brennen gehörig unterhalten, Zug haben sollen. Die verbrennenden Elemente der Heizmaterialien sind Kohlenstoff und Wasserstoff, welche sich mit dem Sauerstoff der Luft zu Kohlensäure und Wasserdampf verbinden, die dann gasartig als ein heisser Luftstrom aus dem Schornsteine entweichen und immer neuen Schichten von atmosphärischer Luft Platz machen.

Anwendung des Sauerstoffgases bei Wiederbelebungsversuchen Scheintodter (Ertrunkener u. s. w.).

Prüfung des Sauerstoffgases. Reines Sauerstoffgas ist farblos durchsichtig, wie atmosphärische Luft. In seiner gewöhnlichen Modification ist es geruchlos.

Als Ozon (erregtes, riechendes Sauerstoffgas, wie es durch Electrisiren des gewöhnlichen Sauerstoffgases erhalten wird), besitzt es einen phosphorischen Geruch und die Fähigkeit, Jodkalium-Stärkekleister und Guajacharzlösung zu bläuen, welche Eigenschaften dem gemeinen Sauerstoffgase abgehen. Während das letztere auf blankes Silber ohne Wirkung ist, schwärzt Ozon das Silber.

Das reine gewöhnliche Sauerstoffgas ist geschmacklos und kurze Zeit ohne Beschwerde athembar.

Es unterhält lebhaft die Verbrennung von glühender Kohle, brennendem Schwamm, Lichtern, Holz, Schwefel, Phosphor, Eisen u. s. w.

Es wirkt nicht auf blaues oder geröthetes Lackmuspapier, nicht auf gelbes Curcumapapier.

Es trübt weder das Kalkwasser, noch den Bleiessig, weder Barytwasser noch Chlorbaryum, weder Silberoxyd- noch Quecksilberoxydullösung. Die genannten Reagentien dienen deshalb zur Erkennung beigemengter Kohlensäure, Salzsäure, Chlor und schwefliger Säure.

Mit Eisenvitriollösung geschüttelt bewirkt es keine Farbenveränderung derselben. (Bei Anwesenheit von Stickoxyd oder Untersalpetersäure wird die Eisenvitriollösung verdunkelt.)

Reines Sauerstoffgas bleicht nicht die Indiglösung (bei Chlorgehalt tritt Bleichung ein).

Von einer Schwefelleberlösung muss das Sauerstoffgas vollständig verschluckt werden; desgleichen durch ein Gemisch von Kalilauge und Pyrogallussäure (beigemengtes Stickgas bleibt gasförmig zurück,

gemengt mit Spuren von Kohlenoxydgas, entstanden durch Zersetzung der Pyrogallussäure).

Wasserstoff.

Hydrogenium. Hydrogène. Hydrogen.

Syn.: Brennbare Luft. Phlogiston.

Symb. H. Aequivalent = 1 (wenn Sauerstoff, O = 8).

Entdecker. Cavendish im Jahre 1781.

Vorkommen. Im freien Zustande tritt er bei gewissen Fäulnissprocessen auf, begleitet von Wasserstoffverbindungen des S, P, N und C. Mit Sauerstoff verbunden, bildet er das Wasser, mit Cl die Salzsäure, mit S den Schwefelwasserstoff, mit P den Phosphorwasserstoff, mit N das Ammoniak, mit C das Sumpfgas, ölbildendes Gas u. s. w., und ist ein Bestandtheil fast aller organischen Körper; die brennbarsten sind daran am reichsten.

Darstellung des Wasserstoffgases. Aus dem Wasser lässt sich Wasserstoffgas abscheiden

1) durch galvanische Electricität;
2) durch Einwirkung gewisser Metalle bei gewöhnlicher oder bei erhöhter Temperatur. Bei gewöhnlicher Temperatur zerlegen, z. B. Kalium, Natrium, Calcium, Baryum, Strontium, das Wasser;
   bei erhöhter Temperatur die Erdmetalle, Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel, Chrom, Uran, Molybdän, Zink, Zinn.

$$K + 2HO = KO, HO + H;$$
$$3\,Fe + 4\,HO = Fe^3O^4 + 4\,H;$$

3) durch Einwirkung gewisser Metalle bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur auf Wasser, welches entweder alkalisch gemacht oder angesäuert wurde.

Alkalisches Wasser mit Zink und Eisenfeile behandelt, gibt Wasserstoffgas:

$$Zn + (KO, HO) = (KO, ZnO) + H.$$

Angesäuertes Wasser entwickelt Wasserstoffgas beim Zusammentreffen mit Magnium, Erdmetallen, Eisen, Kobalt, Nickel, Mangan, Zink, Kadmium, Zinn. Zum Ansäuern dient vorzüglich verdünnte Schwefelsäure, zuweilen auch Salzsäure. Salpetersäure taugt hiezu nicht.

Das gewöhnlichste Verfahren zur Darstellung von Wasserstoffgas ist, 1 Theil gekörnten Zinks in einer Gasentbindungsflasche mit einem Gemisch aus 1½ Theilen concentrirter Schwefelsäure und 8 Theilen Wasser zu übergiessen und das entweichende Wasserstoffgas in geeigneten Gefässen über Wasser oder Quecksilber aufzufangen:

$$Zn + (HO, SO^3) = (ZnO, SO^3) + H$$
$$32{,}5 + 49 = 80{,}5 + 1.$$

In diesem so wie in allen folgenden Fällen, wo Schwefelsäure mit Wasser gemischt werden soll, wird erstere zu letzterem gegossen und zwar, indem man das Wasser durch Rühren in eine wirbelnde Bewegung bringt und während dem Rühren die Schwefelsäure in einem dünnen Strahle zugiesst. Es entwickelt sich hierbei viel Wärme; sind grosse Quantitäten zu mischen, so setzt man das Gefäss in kaltes Wasser.

Wasserstoff wird auch frei, wenn Wasserdämpfe über, in einer Röhre zum Glühen gebrachtes Eisen geleitet werden. Das eine Ende der Röhre verbindet man luftdicht mit einem Gefässe, worin Wasser zum Sieden gebracht wird und das andere Ende mit einer gebogenen und unter das Wasser der Wanne geleiteten Röhre.

Reinigung des Wasserstoffgases. Das so dargestellte Gas kann durch Stickoxyd, schweflige Säure, Arsenwasserstoffgas, Kohlenwasserstoffgas, Spuren von Zink, Schwefelwasserstoffgas und salzsaures Gas verunreinigt sein, wenn eine unreine Schwefelsäure oder unreine Metalle zur Darstellung dienten. Man leitet das unreine Gas nach Stenhouse durch ein 10 Zoll langes, 1¼ Zoll im Durchmesser haltendes Glasrohr, das mit erbsen- bis bohnengrossen Stückchen frischgeglühter Holzkohle gefüllt ist, so dass der Durchgang des Gases nicht merklich gehindert wird. Dieses Kohlenrohr schaltet man zwischen die Ausmündungsröhre des Gasentwickelungsapparates und die Waschflasche ein. So erhält man das Wasserstoffgas geruchlos. (Auch Kohlensäuregas lässt sich so geruchlos machen.)

Von Schwefelwasserstoffgas befreit man das Gas durch Waschen mit salpetersaurem Bleioxyd, von Arsenwasserstoffgas und HS durch Behandlung mit einer Lösung von schwefelsaurem Silberoxyd. (Dumas.) Diese Waschflüssigkeiten vertheilt man auf Stückchen Glas oder Bimsstein in Uförmige Röhren.

Zur weiteren Reinigung dienen Kalilauge, Aetzkali in Stücken, concentrirte Schwefelsäure und wasserfreie Phosphorsäure (die letztere um das Wasser zu entfernen).

Wasserstoffgas auf solche Weise gereinigt, diente Dumas zu Ermittelung des Wasserstoffäquivalentes.

Ist das Zink und die Schwefelsäure unrein, so entwickelt sich das Wasserstoffgas rascher, als aus reinen Materialien; man beschleunigt die Gasentwickelung, indem man zu dem Zink und der verdünnten Schwefelsäure einige Tropfen einer Lösung von chemisch reinem Kupfervitriol bringt.

Eisen, namentlich Gusseisen, liefert ein sehr unreines Wasserstoffgas, welches mit Schwefel, Phosphor, Arsen und Kohlenstoff verunreinigt ist.

Eigenschaften. Der Wasserstoff ist ein permanentes Gas, ohne Farbe, Geruch und Geschmack. Er ist der leichteste aller Körper. Mit der atmosphärischen Luft verglichen, ist er 14½ Mal leichter als diese, 16mal leichter als Sauerstoffgas, oder hat ein spec. Gew. = 0,0693. 100 Cub.-Zoll Preuss. wiegen 2,59 Gran Preuss. Zum Unterhalten des Athmens und Brennens ist er untauglich; er selbst ist entzündlich, brennt mit gelblicher Flamme, unter Entwickelung sehr grosser Hitze, da er unter allen Körpern die grösste Menge Sauerstoff zum Verbrennen nöthig hat (auf 1 Gewichtstheil H 8 Gewichtstheile O).

Das Wasser absorbirt 4,6 Procent seines Volumens Wasserstoffgas bei 22°,5 C.

Mit dem Sauerstoff bildet der Wasserstoff zwei Oxyde:

1) Wasser . . . . = HO
2) Wasserstoffhyperoxyd = HO^2.

Prüfung auf seine Reinheit. Sie ergibt sich aus dem bei der Reinigung Gesagten. Es muss geruchlos sein, darf Blei- und Silberlösungen nicht schwärzen. Durch glühende enge Glasröhren geleitet, darf es kein Arsenmetall absetzen; das aus enger Oeffnung strömende Gas darf angezündet auf einer Porzellantasse keine Flecken geben und das entstandene Wasser muss neutral, nicht sauer reagiren. Reines Wasserstoffgas mit seinem halben Volumen Sauerstoffgas gemischt und in einer starken Glasröhre über Quecksilber mittelst des electrischen Funkens entzündet, muss völlig verschwinden und zu Wasser verbrennen.

Anwendung. Man hat medicinisch das Wasserstoffgas, vermischt mit atmosphärischer Luft zum Einathmen angewandt. Es dient ferner zu manchen chemischen Operationen, namentlich zu Reductionen

von Metalloxyden in der Hitze zu Metallen, z. B. $Fe^2O^3 + 3H = 2 Fe + 3 HO$ (Ferrum hydrogeni roeductum) und zur Füllung von Luftballons.

Osann's erregter Wasserstoff fällt Silber aus Silberlösungen; nach Beketoff nur unter starkem Drucke in verschlossenen Glasröhren.

Döbereiner's Wasserstoff-Zündmaschine.

Stickstoff.

Nitrogenium. Azote.

Syn.: Salpeterluft, Azot, Zoogenium.

Symb. N. Aequivalent = 14 (wenn Salpetersäure = NO^5 und Ammoniak = H^3N).

Entdecker. Rutherford im Jahre 1772.

Vorkommen. Der Stickstoff macht einen Bestandtheil der Atmosphäre aus und ist hierin zu 77 Gew. Procent enthalten. Er ist ein wesentlicher Bestandtheil der meisten thierischen Körper, mit Ausnahme der Fette. Auch in vielen Pflanzenstoffen (im Eiweissstoff, in den Alkaloiden etc.) vorhanden. Im Ammoniak, in der Salpetersäure, im Cyan u. v. a. V.

Darstellung des Stickgases.

1) aus atmosphärischer Luft. Man entzieht derselben das Sauerstoffgas entweder durch verbrennenden Phosphor, oder durch gelöste Schwefelleber, oder durch überschüssiges Stickoxydgas, dessen Rest man durch Schütteln mit einer Lösung von Eisenvitriol entfernt.

Mittelst Phosphors. Ein Schälchen von dünnem Eisenblech, auf einem Korke befestigt, lässt man auf Wasser schwimmen, legt in dasselbe ein Stückchen Phosphor, das man entzündet, und stürzt rasch eine ziemlich hohe Glasglocke so über den brennenden Phosphor, dass der Glockenrand unter Wasser befindlich ist. Die nach dem Erlöschen des Phosphors in der Glocke befindliche Luft ist Stickstoff (Stickgas), noch mit etwas Phosphordampf verunreinigt, und desshalb medicinisch unbrauchbar.

Erklärung. Die atmosphärische Luft ist ein Gemenge von $^1/_5$ Sauerstoff und $^4/_5$ Stickstoff (genauer: von 21 Volumprocenten Sauerstoffgas und 79 Volumprocenten Stickgas, oder von 23 Gewichtsprocenten Sauerstoffgas und 77 Gewichtsprocenten Stickgas.

Wenn Phosphor unter einer mit atmosphärischer Luft gefüllten Glocke verbrannt wird, so dauert diess bei hinreichendem Phosphor so lange, bis aller Sauerstoff der Luft verschwunden ist. Dieser bildet mit dem verbrannten Phosphor Phosphorsäure und phosphorige Säure, welche sich im Sperrwasser der Glocke auflösen. Das Sperrwasser steigt in der Glocke auf und füllt ungefähr $^1/_5$ ihres Raumes, gleich dem Volum des verschwundenen Sauerstoffgases, an; der Stickstoff bleibt gasförmig zurück.

Nach Dumoulin werden 100 Volumen atmosphärische Luft mit 42 Volumen Wasserstoffgas gemengt, das Gemenge wird durch Schütteln mit Kalilauge von Kohlensäure befreit und über Platinschwamm geleitet. Es wird alles Sauerstoffgas (21 Volumen) mit allem Wasserstoffgas (42 Volumen) zu Wasser vereinigt (indem immer 2 Volumen Wasserstoffgas mit 1 Volumen Sauerstoffgas zusammentreten) und alles Stickgas bleibt übrig.

Auch beim Hinüberleiten von atmosphärischer Luft über glühendes metallisches Kupfer erhält man das Stickgas derselben rein, während das Kupfer den Sauerstoff bindet.

2) Aus Ammoniak. Man leitet Chlorgas durch mässig verdünnte Aetzammoniakflüssigkeit.

$$4\ H^3N + 3\ Cl = 3(H^4NCl) + N.$$

Gefahr bei diesem Versuche, wegen möglicher Bildung von Chlorstickstoff, der leicht explodirt. Diesem Stickgas ist etwas Sauerstoffgas beigemengt.

3) Aus salpetersaurem Ammoniak. Nach Maumené erwärmt man 75 Gramme trockenes salpetersaures Ammoniak und 25 Gramme trockenes Chlorammonium mit 400 Grammen trockenem Quarzsand. Es entwickelt sich ein Gemenge von 26 Liter Stickgas und 5 Liter Chlorgas, welches letztere durch Schütteln mit Kalkmilch entfernt wird.

$$2\ (H^4NO,NO^5) + H^4NCl = 12\ HO + Cl + 5\ N.$$

4) Aus salpetrigsaurem Ammoniak. Nach Corenwinder leitet man in Aetzkalilauge von 1,38 specifischem Gewicht die Dämpfe, welche bei Einwirkung von 10 Theilen Salpetersäure auf 1 Theil Stärkemehl sich bilden, bis die Flüssigkeit sauer reagirt, und setzt nun so viel Aetzkalilauge zu, dass das Gemisch deutlich alkalisch reagirt. Diese Lösung enthält hauptsächlich salpetrigsaures Kali und kann unzersetzt aufbewahrt werden. Um daraus Stickgas zu entwickeln, fügt man zu 1 Volumen derselben 3 Volumen einer kalt gesättigten Salmiaklösung und erwärmt gelinde. Das ent-

wickelte Stickgas befreit man von etwas anhängendem Ammoniakgas durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure. Das so erhaltene Gas ist nun vollkommen rein. Beim Erhitzen einer Lösung des salpetrigsauren Ammoniaks erhält man ebenfalls reines Stickgas, allein das genannte Salz ist schwieriger darzustellen.

$$KO, NO^3 + H^3 N, HCl = KCl + 4 HO + 2 N.^{*)}$$

Reinigung. Das Stickgas kann durch Chlorgas, Phosphordampf, Ammoniakgas, Stickoxydgas, Schwefelwasserstoffgas, Kohlensäuregas und Reste von Sauerstoffgas verunreinigt sein. Durch Schütteln mit Kalkmilch, Bleizuckerlösung, Eisenvitriollösung und verdünnter Schwefelsäure wird es gereinigt. Zu medicinischen Zwecken wird das nach Corenwinder dargestellte den Vorzug verdienen.

Eigenschaften des Stickgases. Farbloses, geruchloses, permanentes Gas von 0,972 specifischem Gewicht (atmosphärische Luft = 1,000 angenommen). 100 Cubikzoll desselben wiegen 37 Gran. Nicht brennbar, kann weder das Athmen unterhalten, noch das Brennen. Vom Wasser wird es höchst wenig absorbirt (etwa zu $\frac{1}{50}$ Volumen). Der Stickstoff zeichnet sich durch seine geringe Verwandtschaft zu den meisten Elementen aus, mit denen er sich gewöhnlich nicht direct verbinden kann (Ausnahmen: Bor, Titan, Silicium, Magnesium, Chrom, Aluminium, Eisen und Zink).

Prüfung des Stickgases. Es muss farblos und geruchlos sein; neutral gegen Lackmus- und Curcumapapier, weder brennbar noch die Verbrennung unterhaltend; darf auf Zusatz von Stickoxyd sich nicht (weder gelb noch orange) färben und Kalkwasser nicht trüben, Eisenvitriollösung nicht verdunkeln, Silberlösung nicht milchig machen und Bleizuckerlösung nicht schwärzen.

Verbindungen. Der Stickstoff bildet mit Sauerstoff die Verbindungen Stickoxydul NO, Stickoxyd NO^2, salpetrige Säure NO^3, Untersalpetersäure NO^4 und Salpetersäure NO^5.

Mit Wasserstoff liefert der Stickstoff die Verbindung Ammoniak, H^3N, so wie die nur in Verbindung mit anderen Stoffen auftretenden: Amid H^2N und Ammonium H^4N. Mit dem Kohlenstoff liefert der Stickstoff unter andern Verbindungen das Cyan.

Medicinische Anwendung. Zuweilen bei Lungenkranken zum Einathmen.

---

*) Nach dieser Bildung kann der Stickstoff als das Nitril des salpetrigsauren Ammoniaks angesehen werden = (NN).

Atmosphärische Luft.

Aër atmosphaericus.

Die atmosphärische Luft ist ein mechanisches Gemenge der beiden permanenten und elementaren Gase Stickgas und Sauerstoffgas und zwar aus 79,2 Volumprocenten Stickgas und 20,8 Volumprocenten Sauerstoffgas oder dem Gewicht nach aus 77 Gewichtstheilen Stickstoff und 23 Gewichtstheilen Sauerstoff in 100 Gewichtstheilen Luft. Diesen Hauptbestandtheilen sind veränderliche Mengen von Wasserdampf, kohlensaurem Gas, Dampf des kohlensauren Ammoniaks, Spuren von Kohlenwasserstoffgasen, organischen Substanzen, Erdstaub und fein zerstäubten Meerwassers beigesellt.

Obige Zahlenverhältnisse zwischen O und N Gehalt der atmosphärischen Luft ändern sich in der freien Luft nur höchst wenig, jedenfalls nicht um 1 Procent, meistens kaum um 0,1 Procent. Die Verschiedenheit von Jahren, Jahreszeiten, Winden, Witterungen, Erdgegenden, Lufthöhen und der Salubrität der Luft hat geringen oder unmerklichen Einfluss auf dieses Verhältniss. Die Formel N^2O verlangt 77,848 Gewichtsprocent Stickstoff und 22,152 Gewichtsprocent Sauerstoff; aus diesem um beinahe 1 Procent von der Analyse abweichenden Zahlenverhältniss ergibt sich schon, dass die atmosphärische Luft keine chemische Verbindung sein kann. Unterstützt wird diese Annahme einer mechanischen Mengung durch andere Gründe, namentlich durch die folgenden:

1) Sauerstoffgas und Stickgas, in dem Verhältnisse, wie sie sich in der atmosphärischen Luft gemengt finden, mit einander zusammengemischt, zeigen dabei weder Temperaturerhöhung, noch Temperaturerniedrigung, weder Vermehrung noch Verminderung des Volumens: die Dichtigkeit der atmosphärischen Luft ist genau das Mittel der Dichtigkeiten ihrer Bestandtheile.

2) Die Absorption der Gemengtheile der atmosphärischen Luft durch das Wasser geschieht in einem anderen Verhältnisse, als in demjenigen, nach welchem sie die atmosphärische Luft zusammensetzen.

Während die atmosphärische Luft 20,8 Volumprocent Sauerstoffgas und 79,2 Volumprocent Stickgas enthält, finden sich in der Luft, die man aus Wasser, welches mit atmosphärischer Luft in Berührung gewesen ist, ausgetrieben hat 32,5 Volumprocent Sauer-

stoffgas und 67,5 Volumprocent Stickgas. Dieses letztere Verhältniss ergibt sich durch Rechnung wie folgt:

1 Maass Wasser absorbirt 0,046 Maass Sauerstoffgas.
1 „ „ „ 0,025 „ Stickgas.
20,8 (Maass Sauerstoffgas) × 0,046 = 0,9568 Maass O
79,2 („ Stickgas) × 0,025 = 1,9800 „ N
100,0 Maass atmosph. Luft entsprechen 2,9368 Maass Luft durch 100 Maas Wasser absorbirt.

2,9368 : 0,9568 = 100 : x; x = 32,58 Maass O
2,9368 : 1,9800 = 100 : y; y = 67,42 „ N
100,00

Noch andere Gründe für das mechanische Gemengtsein der atmosphärischen Luft sind von dem Strahlenbrechungsvermögen derselbe hergenommen, so wie von der Leichtigkeit, mit welcher dieselbe durch höhere Oxydationsstufen des Stickstoffs, namentlich durch Stickoxyd NO^2 ihres Sauerstoffs beraubt wird. Immerhin bleibt es merkwürdig, dass die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft der Formel N^2O sich so sehr nähert.

Die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes in der atmosphärischen Luft führt den Namen Eudiometrie (Luftgüteprüfung), weil man früher irrig glaubte, die Salubrität der Luft hänge von ihrem Sauerstoffgehalte ab. Als eudiometrische Substanzen dienen Sauerstoff absorbirende Mittel, so z. B. Wasserstoffgas, welches mit der Luft gemengt in einer graduirten Röhre über Wasser oder Quecksilber durch den electrischen Funken entzündet, verpufft wird (Eudiometer von Volta); fein zertheiltes metallisches Kupfer, in einer Röhre, in einem Strome der zu analysirenden Luft zum Glühen erhitzt (Eudiometer von Dumas und Boussingault); Bleischrot (Saussure); Phosphor (Brunner'sches Eudiometer); Schwefelkalium (Scheele und de Marty), Pyrogallussäure und Kalilauge (Liebig); Stickoxydgas allein (Fontana) oder mit Eisenvitriol gemengt (H. Davy) u. s. w.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes der Luft dienen eigenthümliche Instrumente, die sogenannten Hygrometer.

Den Kohlensäuregehalt der Luft zu ermitteln benutzt man Barytwasser, den Ammoniakgehalt ermittelt man durch Behandlung grosser Mengen Luft mit verdünnten Säuren, durch

welche man vermittelst des Aspirators die Luft hindurch saugt. Organische Gase ermittelt man in der atmosphärischen Luft durch Hinüberleiten der von Kohlensäure und Wasser befreiten Luft über glühendes Kupferoxyd aus den dabei gebildeten Verbrennungsproducten Kohlensäure und Wasser. Staub und feinvertheilte Meerwassertheilchen ergeben sich bei den Analysen des Regenwassers, durch welches die atmosphärische Luft gewissermassen gewaschen worden ist.

Während für feste und tropfbarflüssige Körper das dichteste reine Wasser (bei 4° C.) gleich 1,0000 gesetzt wird, hat man für Gase und Dämpfe das specifische Gewicht der atmosphärischen Luft bei 0° C. und 0,760 Meter (760 Millimeter) Barometerstand gleich 1,0000 angenommen. (Sauerstoffgas hat dann unter denselben Verhältnissen das spec. Gew. = 1,10566 und Stickgas das spec. Gew. = 0,97140.)

Das absolute Gewicht von 1000 Cubikcentimeter (1 Liter) atmosphärischer Luft (frei von Wasserdampf und Kohlensäure) ist bei 0° C. und 0,760 Meter Druck nach Biot und Arago = 1,2991 Grammen, nach Dumas und Boussingault = 1,2995 Grammen, nach Regnault = 1,293187 Grammen (1 Liter Sauerstoff = 1,429802 Grammen und 1 Liter Stickgas = 1,256167 Grammen).

Der Ausdehnungscoëfficient der atmosphärischen Luft für eine Temperaturerhöhung von 0° C. bis 100° C. ist 0,3665 nach Magnus. Die specifische Wärme des tropfbarflüssigen Wassers = 1 gesetzt, ist die der atmosphärischen Luft = 0,267, also nahezu nur ¼ von der des Wassers.

Da die Luft nun 770mal specifisch leichter ist als Wasser, so können 4 · 770 = 3080 Cubikfuss atmosphärische Luft mit derselben Wärmemenge auf dieselbe Temperatur gebracht werden, als 1 Cubikfuss Wasser.

Das Gewicht, mit welchem die atmosphärische Luft auf die Oberfläche der Erde drückt, ist zwar nach meteorischen Veränderungen (Trockenheit, Regenwetter, Temperaturwechsel) so wie nach der Höhe eines Ortes verschieden, kommt jedoch an der Meeresfläche im Durchschnitt dem Drucke gleich, den eine 28 pariser Zoll und 0,9 pariser Linien oder 760 Millimeter hohe Quecksilbersäule ausüben würde.

Der dieser Höhe der Quecksilbersäule entsprechende Luftdruck wird als normaler Luftdruck, Druck einer Atmosphäre oder als Normalbarometerstand bezeichnet.

Der Druck der Luft auf die Fläche eines Quadratzolls beträgt ungefähr 15 Pfund, oder auf die Fläche eines Quadratcentimeters nahezu 1 Kilogramm.

Das absolute Gewicht der ganzen Erdatmosphäre beträgt nach den Berechnungen von H. Wackenroder und Ludwig Schrön 5 Trillionen 157,200 Billionen Kilogramme.

Chlor.

Chlorum Chlore. Chlorine.

Syn.: Halogen, oxydirte Salzsäure, dephlogistisirte Salzsäure.

Symb. Cl. Aequiv. Cl = 35,5.

Entdecker. Scheele, im Jahre 1774; er nannte es dephlogistisirte Salzsäure. Gay-Lussac und Thenard im Jahre 1809 und später H. Davy erkannten seine elementare Natur; letzterer gab ihm den Namen Chlorine nach seiner grünlich gelben Farbe.

Das Chlor bildet mit dem Brom, Jod und Fluor eine natürliche Gruppe von einfachen Körpern, welche wegen ihrer Eigenschaft, mit den Metallen den Sauerstoffsalzen ähnliche Körper zu bilden, Halogene, Salzzeuger, genannt werden.

Vorkommen. Das Chlor kommt in der Natur nicht frei vor, selten als Salzsäure. Am häufigsten finden wir es in Verbindung mit Natrium als Steinsalz oder Kochsalz. Ausserdem kommt es noch mit anderen Metallen, z. B. Kalium, Calcium, Magnium, Blei, Quecksilber, Silber u. s. w. verbunden vor.

Darstellung. In einen Kolben oder eine Retorte, mit einer gläsernen Gasentwickelungsröhre verbunden, gibt man einen Theil gepulverten Braunstein und übergiesst denselben mit 3—4 Theilen concentrirter Salzsäure, die mit wenig Wasser verdünnt wurde. Die Chlorentwickelung beginnt schon in der Kälte und wird durch gelindes Erhitzen der Mischung gesteigert. Das entwickelte Chlorgas wird in Flaschen aufgefangen, die mit bis zu 40° C. erwärmten Wasser angefüllt sind. Soll das Chlorgas aufbewahrt werden, so wählt man hierzu Flaschen mit eingeriebenen Stöpseln, reibt diese mit etwas Fett ein, verschliesst die Flaschen unter Wasser und bewahrt sie mit der Mündung unter Wasser gelegt, an dunklen Orten auf.

Weniger zweckmässig stellt man das Chlor dar durch Destillation eines Gemenges von 6 Theilen getrocknetem Kochsalz und 5 Th. Braunstein, die mit einer Mischung von 14 Th. englischer Schwefelsäure und 7 Th. Wasser übergossen werden.

Erklärung. Salzsäure besteht aus Chlor und Wasserstoff = HCl; kommt diese mit Braunstein = MnO^2 zusammen, so zersetzen sich beide nach folgender Gleichung:

$$MnO^2 + 2HCl = MnCl^2 + 2HO \text{ (in der Kälte)}$$
$$\text{und } MnCl^2 = MnCl + Cl \text{ (in der Wärme).}$$

Die Hälfte des Chlorgehaltes der Salzsäure wird demnach nur frei, während die andere Hälfte mit Mangan zu Manganchlorür verbunden im Entwickelungsgefässe bleibt.

Bei der Anwendung von Kochsalz, Braunstein und Schwefelsäure hat man folgende Gleichung:

$$\begin{array}{ccccccc} NaCl & + & MnO^2 & + & 3(HO,SO^3) & = & \\ 58{,}5 & + & 43{,}5 & + & 147 & = & \\ (NaO,2SO^3 + HO) & + & (MnO,SO^3,2HO) & + & Cl & & \\ 120 & & 93{,}5 & & +35{,}5 & & \end{array}$$

Eigenschaften. Das Chlor ist ein Gas, welches sich durch Anwendung von Kälte und starkem Druck zu einer grünlichgelben, sehr flüchtigen Flüssigkeit condensiren lässt. Im gasförmigen Zustande ist es blass grünlichgelb, riecht erstickend eigenthümlich und bewirkt eingeathmet Reiz der Luftröhre, Husten, und kann lebensgefährliche Wirkungen hervorbringen. (Anilindunst eingeathmet als Gegenmittel, nach Bolley.) Kohlenhaltige Stoffe verbrennen nicht in demselben; einige Metalle z. B. Antimon, entzünden sich, wenn sie im feingepulverten Zustande mit Chlorgas in Berührung kommen. Das Chlorgas ist nicht brennbar. Sein spec. Gew. ist = 2,470. 1 Liter Chlorgas wiegt 3,2088 Gramme bei 0° C. und 0,76 Meter Druck. Die merkwürdige Einwirkung auf organische Körper macht das Chlor sehr wichtig; es zerstört die flüchtigen Krankheitsstoffe (Miasmen) und organische Farben, wenn es mit diesen im feuchten Zustande zusammenkommt. Diese Wirkung beruht entweder darauf, dass das Chlor den Wasserstoff des Wassers bindet, während der Sauerstoff desselben die Farben zerstört (oxydirt) oder indem ein Theil des Chlors den organischen Körpern Wasserstoff entzieht und ein anderer Theil Chlor an die Stelle des Wasserstoffs mit dem organischen Körper in Verbindung tritt (Substitution des Wasserstoffs durch Chlor).

Anwendung. Man benutzt das gasförmige Chlor zur Reinigung der Luft von Gerüchen und Ansteckungsstoffen. Die zu diesem Zwecke empfohlenen Räucherungen heissen: Guyton-Morveausche, Fumigationes Guyton-Morveauianae und werden bereitet durch Zusammenmischen von 1 Theil gepulvertem Braunstein und 2 Theil getrocknetem Kochsalz, welche man mit einem erkalteten Gemische aus 2 Theilen Schwefelsäure und 2 Theilen Wasser in einem flachen irdenen Gefässe übergiesst. Die zu durchräuchernden Räume müssen vorher so viel als möglich von metallischen Gegenständen geleert und nach der Räucherung gut gelüftet werden. Selbstverständlich ist, dass während des Räucherns kein lebendes Wesen in den Räumen sich aufhalten darf. Zum Bleichen von Kupferstichen, Schwämmen u. s. w. stellt man das Gefäss mit obiger Mischung in einen zu verschliessenden Kasten und hängt die angefeuchteten Gegenstände, welche gebleicht werden sollen, in dem Kasten auf. Eine nicht so lästige Chlorentwickelung in Krankenzimmern bewirkt man durch Chlorcalciumhaltigen unterchlorigsauren Kalk (Chlorkalk), den man mit Wasser angemengt, in offenen Gefässen sich selbst überlässt.

Chlorwasser.

Aqua chlorata. Eau de Chlorine. Oxymuriatic Water.

Syn.: Wässerige Chlorflüssigkeit, flüssige oxydirte Salzsäure. Aqua oxymuriatica. Acidum muriaticum oxygenatum. Chlorum solutum.

Wenn das nach pag. 162 entwickelte Chlor in Wasser geleitet wird, welches nahe zum Gefrierpunkte erkaltet ist, so verbindet es sich mit demselben zu einem gelben krystallinischen Körper, welcher 10 Aeq. Wasser enthält $= Cl + 10\ HO$. Dieses Hydrat gehört zu den seltenen Fällen wo sich ein einfacher Körper mit einem zusammengesetzten verbunden hat. Wasser von gewöhnlicher Temperatur nimmt sein doppeltes Volumen Chlorgas auf und stellt so das genannte pharmaceutische Präparat dar.

Die Löslichkeit des Chlors im Wasser nimmt von 0° C. bis + 9° C. zu, weil sich bei diesen Temperaturen das Chlor noch im Zustande des krystall. Hydrats befindet; von 9° C. aufwärts nimmt

sie ab und ist bei 100° C. fast Null. Bei 10° C. gesättigt hält das Chlorwasser fast 3 Volume Chlorgas gelöst (Gay-Lussac).

Damit der Arbeiter bei der Bereitung des Chlorgases nicht von dem sich verflüchtigenden Chlorgase leide, bindet sich derselbe einen grossen feuchten Waschschwamm, der von Zeit zu Zeit mit etwas Weingeist benetzt wird, quer vor Mund und Nase. Als Gegenmittel gegen eingeathmetes Chlorgas dienen einige Tropfen Liquor Ammonii anisatus oder reinen Weingeists auf Zucker; noch besser aber ist das Einathmen von Wasserdämpfen. (Anilindunst nach Bolley.)

Darstellung des Chlorwassers. Man bringt eins der oben angegebenen chlorliefernden Gemische (am besten Braunstein und Salzsäure) in eine Kochflasche mit langem Halse, verschliesst die Mündung mit einem Kork, in welchem eine Sicherheitsröhre und eine Entwickelungsröhre angebracht sind, leitet das Gas zuerst durch eine mit wenig Wasser versehene Woulf'sche Waschflasche, um es von anhängender Salzsäure und überspritzendem Chlormangan zu reinigen und von hier aus in eine zu $^1/_3$ mit reinem destillirten Wasser von 9° C. gefüllte Flasche. Hat sich das Wasser in derselben mit Chlorgas gesättigt und erfüllt letzteres den Raum oberhalb des Wassers, so nimmt man die Flasche hinweg, ersetzt sie durch eine andere zu $^1/_3$ mit Wasser gefüllte, verschliesst die erstere mit einem gut schliessenden Glasstöpsel und schüttelt kräftig.

So verfährt man mit der zweiten, dritten Flasche, überhaupt so lange, als die Chlorentwickelung bei gelinder Wärme anhält. Mit dem Chlorwasser füllt man kleinere Flaschen vollständig; verschliesst sie mit gut passenden Glasstöpseln, versieht die Flaschen mit einem das Licht abhaltenden Ueberzug und verwahrt sie an einem kühlen und dunklen Orte.

Im Sommer umgibt man die Absorptionsflaschen mit in kaltes Wasser getauchten Tüchern, im Winter sorgt man dafür, dass die Temperatur des Wassers nicht unter 9° C. sinke. Während der Darstellung muss das direkte Sonnenlicht von der Absorptionsflasche abgehalten werden.

Im Handel bekommt man jetzt Chlorentwickelungsapparate durchaus von Glas, um die Berührung des Gases mit Kork gänzlich zu vermeiden.

Eigenschaften. Das Chlorwasser ist klar, von grünlichgelber Farbe, riecht wie das Gas, schmeckt herbe und nicht sauer. Mit organischen Körpern in Berührung wird es zerlegt, indem sich Salzsäure bildet, weshalb man es nicht in Flaschen mit Korkstöpseln, sondern in solchen mit Glasstöpseln aufbewahrt; durch Licht wird es auf gleiche Weise zerlegt (tithonisirtes Chlor). Es werde daher an dunklen Orten wohlverschlossen aufbewahrt.

Anwendung. Das Chlorwasser wird sowohl innerlich als äusserlich als Heilmittel angewandt und darf nicht mit organischen oder basischen Körpern zusammen verordnet werden. Man benutzt es wie das Chlorgas zum Bleichen.

Prüfung des Chlorwassers. Es muss grünlichgelb gefärbt sein, Lakmuspapier rasch bleichen, nicht röthen. Auf einer Uhrschale verdunstet darf es keinen Rückstand lassen. Mit überschüssigem Ammoniak vermischt und im Wasserbade abgedampft muss es reinen Salmiak hinterlassen, dessen Auflösung weder durch HS, noch durch H^4NS, weder durch oxals. Kali, noch durch BaCl getrübt wird.

Auf einen Gehalt an Salzsäure wird es durch Schütteln mit überschüssigem metallischen Quecksilber geprüft; alles Chlor vereinigt sich mit dem Quecksilber zu unlöslichem Calomel, der mit dem Quecksilber ein graues Pulver bildet, alle Salzsäure bleibt unverbunden und bewirkt die Röthung eines eingetauchten Lakmuspapiers (Herzog).

Auf unterchlorige Säure (die sich bildet, wenn gemeines, kalkhaltiges Brunnenwasser statt des destillirten Wassers genommen wurde) prüft man nach Wackenroder, indem man das Chlorwasser mit überschüssigem feingepulverten Calomel schüttelt. Es entsteht dabei Sublimat und alles freie Chlor verschwindet, aber nicht die unterchlorige Säure, ebensowenig die freie Salzsäure. Fügt man Kochsalz zur Mischung, so entsteht bei alleiniger Anwesenheit von Sublimat wegen Bildung des neutralreagierenden NaCl, HgCl eine Flüssigkeit, welche Lakmus weder röthet, noch bleicht. Ist Salzsäure zugegen, so wird das Lakmuspapier geröthet, ist unterchlorige Säure vorhanden, so wird es gebleicht.

Essigsaures Bleioxyd gibt auf Zusatz von kräftigem Chlorwasser einen gelben, dann braunen Niederschlag (Bleihyperoxyd).

Der Gehalt des Chlorwassers an Chlor kann bestimmt werden
1) aus der Menge von schwefelsaurer Indigolösung, welche dadurch entfärbt wird;
2) aus der Menge des aufgelösten Calomels;
3) aus der Menge des höher oxydirten Eisenvitriols;
4) aus der Menge des aus Jodkalium abgeschiedenen Jods.

Mit dem Sauerstoff bildet das Chlor mehre Oxyde, die sich als Säuren verhalten nämlich:

Unterchlorige Säure = ClO.
Chlorige Säure = ClO^3.
Unterchlorsäure = ClO^4.
Chlorsäure = ClO^5.
Ueberchlorsäure = ClO^7.

Mit dem Wasserstoff verbindet sich das Chlor zu
Chlorwasserstoffsäure = HCl.

Mit Stickstoff bildet es eine sehr leicht und heftig explodirende Verbindung, den Chlorstickstoff.

Mit den Metallen gibt es theils salzartige positive Chloride, z. B. $NaCl$, theils saure Chloride, z. B. $HgCl$.

Brom.

Bromum. Brome.

Syn.: Murid.

Symb. Br. Aequiv. Br = 80.

Entdecker. Balard, im Jahre 1826. Der Name Brom ist von seinem unangenehmen Geruche abgeleitet.

Vorkommen. Das Brom findet sich nicht frei in der Natur, gewöhnlich an Natrium und Magnium gebunden in dem Meerwasser und in den Salzsoolen, besonders häufig in denen von Kreuznach und Schönebeck. Das Wasser des Todten Meeres is reich an Brom. Es kommt mit Silber verbunden in Mexiko vor.

Darstellung. Die Salzsoolen oder das Meerwasser werden so lange verdampft, als sich noch Salze durch Krystallisation ausscheiden. Bei'm Verdampfen ist es gut, etwas Aetzkalk zuzusetzen, um das $MgBr$ in $CaBr$ überzuführen und so die theilweise Verflüchtigung des Broms zu verhüten (Desfosses). In die rück-

bleibende Mutterlauge leitet man so lange Chlorgas, als sich dieselbe noch dunkler färbt und schüttelt sie dann mit Aether. Diesen trennt man von der wässerigen Flüssigkeit und behandelt sie mit neuen Mengen Aether, so lange derselbe noch gefärbt wird. Sämmtlicher abgeschiedene bromhaltige Aether wird mit Aetzkaliflüssigkeit versetzt und geschüttelt, bis die Farbe des Aethers wieder verschwunden ist. Der von der wässerigen Flüssigkeit geschiedene Aether kann durch Rectifikation wieder gereinigt werden. Die wässerige Flüssigkeit, welche Bromkalium und bromsaures Kali enthält, wird zur Trockne verdunstet und geglüht. Der geglühte, zum grössten Theil aus Bromkalium bestehende, Rückstand wird, wie bei'm Chlor angegeben,mit Braunstein und Schwefelsäure aus einer Retorte bei sehr gelinder Wärme destillirt, wobei der verlängerte Retortenschnabel in die mit kaltem Wasser theilweise gefüllte und mit Eis umgebene Vorlage so geleitet wird, dass seine Mündung unter Wasser taucht. Zur vollständigen Reinigung muss es noch einmal über geschmolzenes Chlorcalcium rectificirt werden.

Erklärung. Durch das Eindampfen und Krystallisirenlassen der Salzsoolen bezweckt man, den grössten Theil der in ihnen enthaltenen übrigen Salze zu entfernen, da die Bromverbindungen sehr leicht löslich und schwierig zu krystallisiren sind. Man befördert diesen Zweck, wenn man der Mutterlauge so viel concentrirte Schwefelsäure zusetzt und erwärmt, dass die Chloride zersetzt werden, da die aus diesen entstandenen schwefelsauren Salze noch leichter durch Krystallisation entfernt werden können. (In diesem Falle kann man die erste Behandlung mit Chlor und Aether vermeiden und gleich zur zweiten mit Braunstein und Schwefelsäure übergehen.) Durch das in die gereinigte Mutterlauge geleitete Chlorgas werden die Bromide zersetzt; es bilden sich durch die überwiegende Verwandtschaft des Chlors zu den Metallen Chloride, während das Brom frei wird und sich in der Salzlauge mit brauner Farbe auflöst. Es muss hierbei ein Ueberschuss von Chlor vermieden werden, weil sich sonst Chlorbrom bildet und ein Verlust herbeigeführt wird. Durch Schütteln mit Aether trennen wir das Brom von der wässerigen Flüssigkeit. Durch Schütteln des Aethers mit Aetzkaliflüssigkeit bilden sich Bromkalium und bromsaures Kali nach folgender Gleichung:

$$6\ Br + 6\ KO = 5\ KBr + KO,BrO^5$$

Durch Glühen dieses Salzgemenges wird der Sauerstoff des bromsauren Kalis ausgetrieben und es bleiben im Rückstande 6 Aeq. Bromkalium. Durch Behandlung desselben mit Braunstein und Schwefelsäure wird Bromwasserstoff gebildet, welcher sich bei Gegenwart von Braunstein in Wasser und Brom zerlegt.

$$KBr + MnO^2 + 3\,(HO,SO^3) =$$
$$(KO,2SO^3,HO) + (MnO,SO^3,2HO) + Br$$

Die nochmalige Rectifikation des erhaltenen Broms über geschmolzenes Chlorcalcium bezweckt die völlige Befreiung desselben vom Wasser, welches vom Chlorcalcium gebunden wird.

Kommen in der Mutterlauge auch Jodverbindungen vor, so müssen dieselben vorher durch eine Auflösung von 1 Theil Kupfervitriol und 2½ Th. Eisenvitriol abgeschieden werden.

Eigenschaften. Bei gewöhnlicher Lufttemperatur bildet das Brom eine dunkelbraunrothe, in dünnen Schichten hyacinthrothe, durchscheinende Flüssigkeit, welche ein spec. Gew. von 2,99 hat, wenn destillirtes Wasser, wie bei allen flüssigen und festen Körpern, als Einheit angenommen wird. Bis zu — 18 bis — 25° C. erkältet, erstarrt es zu einer gelbbraunen stellenweise bleigrauen metallglänzenden krystallinisch-blätterigen Masse. Es ist schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr flüchtig und bildet stets gelbrothe, dem Chlor ähnlich riechende Dämpfe; daher man es mit einer Schicht Wasser bedeckt aufzubewahren pflegt. Bei 63° C. siedet es (J. Pierre). Es schmeckt schrumpfend, ätzend; der Dampf kann gleich dem Chlor das Athmen und Verbrennen nicht unterhalten. Mit manchen Metallen verbindet es sich unter Feuererscheinung. Eingeathmet wirkt es giftig, färbt organische Körper, besonders Stärkmehl und die Haut gelb, zerstört Farben und Gerüche.

33 Theile Wasser lösen bei 15° C. 1 Th. Brom zu einer gelbrothen nicht sauren Flüssigkeit (Bromwasser). In der Frostkälte bildet es mit Wasser eine rothe krystallisirbare Verbindung, bestehend aus: $Br + 10\,HO$. Auch in Weingeist und Aether ist das Brom löslich; die Auflösungen zersetzen sich aber sehr bald.

Anwendung. Das Brom wird, für sich in Weingeist gelöst, äusserlich angewandt und zur Darstellung von Bromkalium und anderen Brompräparaten benutzt. Die wässerige Lösung des Broms wird zur Erzeugung von Lichtbildern angewandt. Seine Güte erhellt aus den angegebenen Eigenschaften.

Von den Verbindungen des Broms mit Sauerstoff ist nur die Bromsäure = BrO^5 genauer bekannt; eine unterbromige Säure = BrO kann nur in wässeriger Lösung bestehen (Dancer). Mit Wasserstoff bildet es Bromwasserstoffsäure = HBr.

Auch mit dem Stickstoff und dem Chlor geht das Brom Verbindungen ein.

Chlorbrom entsteht bei'm Einleiten von Chlorgas in Brom unter Abkühlung des entwickelten Dampfes. Das Chlorbrom bildet eine rothgelbe, sehr dünne und sehr flüchtige Flüssigkeit, welche dunkelgelbe Dämpfe entwickelt, von sehr starkem Geruch und heissem unangenehmen Geschmack. Der Dampf reizt die Augen zu Thränen.

Chlorbromhydrat entsteht, wenn der Dampf des Chlorbroms bei 0 bis 3° C. durch eine befeuchtete Glasröhre geleitet wird. Es bildet hellgelbe, spiessige und blätterige Krystalle, vom Geruch und Geschmack des Chlorbroms, die bei + 7° C. zu einer hellgelben Flüssigkeit schmelzen.

Die gelbliche wässerige Auflösung zeigt den Geruch und die entfärbende Wirkung des Chlorbroms und gibt mit Alkalien gemischt ein Chlormetall und ein bromsaures Salz.

Das Chlorbrom ist Bestandtheil des Landolfi'schen Causticums, welches aus Goldchlorid, Antimonchlorid, Zinkchlorid, Chlorbrom und Stärkemehl besteht, mit so viel Wasser versetzt, dass ein Teig entsteht.

Jod.

Jodum. Jode. Jodine.

Symb. J. Aeq. J = 127.

Entdecker. Der Salpetersieder Courtois, im Jahre 1812; von Gay-Lussac 1813—14 genauer untersucht. Den Namen erhielt es nach seinem veilchenblauen Dampfe.

Vorkommen des Jods. Bis jetzt nur in Verbindungen in der Natur gefunden.

In der Asche vieler Meeresalgen, so der Fucus- und Ulvaarten, Ceramium u. s. w.

So in Fucus sacharinus, siliquosus, digitatus, saccatus, filum, vesiculosus, serratus, nodosus, cartilagineus, membranaceus, palmatus rubens und Lorcus.

In Ulva Lactuca, umbilicalis, linza, pavonia.

In Ceramium Helminthochortos, Sphaerococcos crispus.

Nach Gaedechens enthalten die Aschen von Fucus digitatus, vesiculosus, nodosus und serratus 0,32 bis 3,34 Proc. Jodnatrium, 16 bis 26 Proc. Chlornatrium, reichliche Mengen schwefelsaurer Salze (entsprechend 12 bis 24,2 Proc. SO^3, 4 bis 20,7 Proc. Kali, 8 bis 18,7 Proc. Natron, 8,4 bis 14,4 Proc. Kalk, 6 bis 10,3 Proc. Talkerde), kleine Mengen von Eisenoxyd, Kieselerde, Phosphorsäure, Kohlensäure und unverbrannter Kohle (0,3 bis 0,6 Proc. Fe^2O^3, 0,4 bis 1,5 Proc. SiO^2, 1,2 bis 4 Proc. Phosphorsäure, 1,2 bis 8 Proc. CO^2 und 0,5 bis 14 Proc. unverbrannter Kohle); die Menge des kohlensauren Natron ist darin sehr unbedeutend.

Auch in anderen Meeres- und Strandpflanzen ist Jod nachgewiesen, so in Zostera marina. Die Pilae marinae, d. h. die zu rundlichen Ballen verfilzten grauen und bräunlichen Fasern der Blätter von Zostera (Posidonia) oceanica, Fam. Najadeae enthalten Jod.

Statice armeria, Grimmia maritima und Lichen confinis auf Felsen in der Nähe des Meeres sind jodhaltig.

In vielen Seethieren. So vor allen im Badeschwamm (Achilleum lacinulatum).

Die Schwammkohle ist ein altes Kropfmittel. In der Pharmacopoea pro Republica Augustana von 1597 findet sich ein Pulvis ad strumam Arnoldi de Villanova (dieser starb 1312):

R. Spongiae combustae, Pilae marinae tostae, ossis sepiae, piper. long., piper. nigr., Zingiberis, cinnamomi, salis gemmae, Pyrethri, gallarum, lapid. spong. ar. ana Unciam unam. P. ac M.

Die Menge des Jods in der Schwammkohle wird verschieden angegeben: 2,56 Proc. Brom- und Jodkalium (Ragazzini); 2,1 Proc. Jodnatrium und 0,7 Proc. Brommagnium (Sommer und Preuss); 1,16 Proc. NaJ und 0,7 Proc. KBr und KJ (Herberger). A. Heyl fand in der Schwammkohle:

0,24 Proc. Jodmagnium (aus dem wässerigen Aschenauszug wurde das Jod durch Chlorpalladium gefällt);
0,16 Proc. KCl, 6,15 Proc. NaCl, 8,88 CaO,SO^3, 1,88 phosphorsaurer Kalk;
27,37 Proc. CaO,CO^2, 0,47 Proc. CaS;
6,85 Proc. FeO, 29,18 Proc. kieselsaure Thonerde, 4,01 Proc. Sand;

13,74 Proc. Stickstoffkohle (entsprechend 3,27 Cyan und 10,47 Kohle; an Wasser gibt die Kohle nur Spuren von Cyan ab).

Das Oel der Leber mehrer Gadusarten ist jodhaltig, namentlich das von Gadus Morrhua, der Berger Leberthran.

100 Th. hellbrauner Berger Leberthran enthalten 0,0846 Th. Jod (Graeger), 0,162—0,324 Th. Jod (Wackenroder). Nach de Jongh enthält der schwarze Leberthran 0,0295, der blanke 0,0374 und der braune 0,0406 Proc. Jod.

Das Oel der Leber von Raja clavata und Raja Batis enthält Jod.

Das Jod ist aufgefunden in Pleuronectes Flesus, Mytilus edulis, Arten von Doris, Venus, in den Austern, in Arten von Flustra, Sertularia, Tubularia, Gorgonia, Rhyzostoma, Cyana, Asterias, Crognon.

Das Meerwasser enthält so wenig Jod, dass man es anfangs gar nicht darin nachzuweisen vermochte; Balard fand es im Wasser des Mittelmeeres, Pfaff im Wasser der Ostsee. Die Seegeschöpfe concentriren in sich die Jodspuren des Meerwassers.

Schon früher hatte man Jod (als NaJ, CaJ, MgJ) in vielen Salzsoolen und Mineralquellen nachgewiesen; in neuester Zeit erkannte man dasselbe auch als einen Bestandtheil vieler Landpflanzen, besonders solcher des süssen Wassers klarer Bäche. Die Gegenwart des Jods in der Luft ist viel behauptet und ebenso oft bestritten worden. Da die käufliche Pottasche jodhaltig, ebenso der Chilisalpeter und die daraus bereitete Salpetersäure, so wird oft Jod da gefunden, wo es fehlt, indem man die Reagentien zu prüfen versäumte.

Der Chilisalpeter enthält das Jod als jodsaures Natron; manches Steinsalz führt Jod als Jodnatrium.

In Mexico findet sich auch Jodsilber.

Darstellung. Man gewinnt das Jod aus der Asche von Fucusarten, welche, ausgelaugt und zur Trockne verdunstet, Kelp oder Varec Soda genannt wird. Das Jod ist hierin mit Natrium verbunden zugleich mit anderen Salzen enthalten. Die Aschenlauge wird, wie bei'm Brom angegeben, durch Abdampfen und Krystallisiren von den fremdartigen Salzen so viel wie möglich befreit. Die so vorbereitete Lauge versetzt man mit so viel Schwefelsäurehydrat,

bis sie stark sauer reagiert und überlässt sie einen Tag lang sich selbst. Die saure Lauge wird aus Bleiretorten unter Zusatz von Braunstein destillirt und die Joddämpfe werden in mehren hinter einander befestigten gläsernen Ballons aufgefangen. Es wird durch Waschen und Pressen zwischen Fliesspapier gereinigt und wenn es nothwendig, noch einmal sublimirt.

Aus der Mutterlauge kann man das Jod auch durch eine Auflösung von 1 Theil Kupfervitriol und 2½ Theil Eisenvitriol als Kupferjodür fällen, den Niederschlag sammeln und durch Destillation mit Schwefelsäure und Braunstein aus demselben das Jod gewinnen.

Erklärung des Vorgangs und der Erscheinungen. Die Mutterlauge wird, aus dem bei'm Brom angegebenem Grunde, vom Kochsalz, kohlen- und schwefelsauren Natron durch Krystallisiren befreit. Durch Vermischen derselben mit concentrirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur entweichen Kohlensäure, Chlorwasserstoff, Schwefelwasserstoff, schwefelige Säure und Schwefel setzt sich ab in Folge der Zersetzung noch vorhandener unterschwefligsaurer Salze, so wie einiger Sulphurete und Chloride. Die gereinigte Lauge enthält nur noch schwefelsaure Salze und Jodnatrium, welches letztere durch die noch vorhandene freie Schwefelsäure und den zugesetzten Braunstein bei'm Erwärmen zersetzt wird und Joddämpfe entwickelt.

$$KJ + MnO^2 + 3\,(HO,SO^3) =$$
$$(KO,2SO^3,HO) + (MnO,SO^3 + 2HO) + J.$$

Bei der zweiten angegebenen Methode bildet sich bei Einwirkung von Eisenvitriol und Kupfervitriol, auf Jodnatrium schwefelsaures Natron, schwefelsaures Eisenoxydul und Kupferjodür. Der Niederschlag von Cu^2J mit Schwefelsäure und Braunstein behandelt, liefert freies Jod und schwefelsaures Kupferoxyd.

Eigenschaften. Das Jod ist bei gewöhnlicher Lufttemperatur fest, und bildet metallglänzende, schwarzgraue Blättchen. Aus Auflösungen krystallisirt es in sehr verlängerten rhombischen Oktaedern. Dünne Blättchen scheinen gegen das Licht gehalten roth durch. Das specifische Gewicht desselben ist = 4,948. Es ist zerreiblich, schmilzt bei 107° C. und siedet bei 175 bis 180° C. Schon in gewöhnlicher Temperatur verdunstet das Jod und entwickelt dabei einen chlorähnlichen Geruch; mit den Dämpfen des siedenden Wassers entweicht Joddampf. Die Joddämpfe zeich-

nen sich durch eine prächtige violette Farbe aus und legen sich an kalte Körper als schwarzgraue Schüppchen an. Das Jod schmeckt herbe und scharf, wirkt innerlich giftig und färbt die Haut so wie andere organische Substanzen braungelb, das Stärkmehl ausgenommen, mit dem es eine schön blaue unlösliche Verbindung bildet (durch ZnCl oder HO,SO^3 aufgequellte Cellulose färbt sich mit Jod ebenfalls blau. Gleich dem Chlor und Brom zerstört es die organischen Farben. 7000 Theile reines Wasser lösen 1 Theil Jod; Wasser, welches HJ enthält, löst das Jod viel reichlicher. Alcohol und Aether lösen es leichter auf; von ersterem erfordert 1 Theil Jod 10 Theile und bildet damit eine dunkelbraune Lösung (Tinctura Jodi). Chloroform und Schwefelkohlenstoff entziehen das Jod der wässerigen Lösung und färben sich schön violett.

Prüfung des Jods.

1) In der unten verschlossenen Glasröhre erhitzt muss es sich in violetten Dämpfen vollständig verflüchtigen und im oberen Theile der Röhre als ein eisenschwarzes krystallinisches Sublimat sich anlegen. Etwa beigemengter Graphit, Sand, Steinkohlenpulver bleiben als feuerbeständig zurück.

2) Das Jod muss trocken sein und darf die Wände des Aufbewahrungsgefässes nicht feucht machen, nicht an denselben kleben.

Die Menge des Wassers bestimmt man durch Zusammenreiben von 1 Gramm Jod mit 8 Grammen Quecksilber in einem tarirten Reibschälchen mit tarirtem Pistill und Trocknen bei 100 °C., aus dem Gewichtsverluste. So fand Bolley in käuflichem Jod 3,6 bis 6,3 Proc. Wasser.

3) Das Jod muss sich in 10 Theile Spirit. vini rectificatiss. vollständig lösen. Beigemengter Graphit hinterbleibt, ebenso Jodschwefel.

4) Der Schwefel des beigemengten Jodschwefels hinterbleibt beim Eisen, wenn man das Jod mit seinem gleichen Gewicht gepulverten Eisen (welches schwefelfrei sein muss) und Wasser erhitzt und die Lösung des Eisenjodürs abfiltrirt.

5) Beimengung von Jodcyan C^2NJ (von F. Meyer, Th. Klobach und C. Herzog beobachtet) erkennt man durch Sublimation, wo die weit flüchtigeren weissen nadelförmigen Krystalle des Jodcyans

zuerst sublimiren; sie besitzen einen penetranten Geruch und einen beissenden, senfölartigen Geschmack und geben mit Schwefelsäure destillirt im Destillat Blausäure.

Das Jodcyan löst sich in Kalilauge zu Cyankalium, Jodkalium und jodsaurem Kali. Wird diese alkalische Lösung mit Eisenvitriol, der etwas oxydhaltig ist, versetzt, dann mit Salzsäure angesäuert, so entsteht Berlinerblau (Woehler).

6) Beimengung von Brom und Chlor. Umwandlung in Eisenjodür, Fällung durch reines kohlensaures Kali; Ansäuern des Filtrats, welches KJ, KBr und KCl neben KO,CO^2 enthält, mit reiner Salpetersäure, Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd, Sammeln des Niederschlags auf einem Filter, Auswaschen mit Ammoniak, Ansäuern der ammoniak. Flüssigkeit mit Salpetersäure; alles Brom und Chlor fallen als Silberverbindungen nieder.

Da die Aequivalente des Chlors, Broms, Jods und Silbers sich verhalten wie Cl = 35,5 : Br = 80 : J = 127 : Ag = 108, so wird bei Verbindung von 1 Gramm reinen Jods mit Silber weniger Jodsilber entstehen, als bei Verbindung von 1 Gramm reinen Broms mit Silber Bromsilber, oder bei Verbindung von 1 Gramm reinen Chlors mit Silber, Chlorsilber:

denn J : AgJ = 1 : x
127 : (108 + 127) = 1 : x; x = 1,850 Gramme Jodsilber
ferner Br : AgBr = 1 : x
80 : (108 + 80) = 1 : x; x = 2,35 Gramme Bromsilber
und Cl : AgCl = 1 : x
35,5 : (108 + 35,5) = 1 : x; x = 4,04 Gramme Chlorsilber

Liefert sonach ein verdächtiges Jod bei seiner oben angegebenen Umwandlung in Silberverbindung mehr derselben als die eben mitgetheilte Rechnung verlangt, so ist es mit Chlor oder Brom oder mit beiden verunreinigt. Eine Prüfung des Gemisches von Brom- und Chlorsilber kann geschehen durch Glühen mit Soda auf Kohle, Auslaugen der Schmelze und Prüfung mit Chlorwasser und Aether auf Bromgehalt.

Prüfung von Aschen und Salzen auf Jodgehalt. Das Jod kann in Form von Jodmetall (jodwasserstoffsaurem Metalloxyd) oder von jodsaurem Salz vorhanden sein. Im ersten Falle prüft man durch salpetrigsaures Kali in der mit Schwefelsäure schwach angesäuerten Lösung; denn

$$(KO, HJ) + NO^3 + NO^5 = KO, NO^5 + NO^2 + HO + J$$

Bei vermutheter Anwesenheit von Jodsäure prüft man mit schwefliger Säure in der mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuerten Lösung; denn

$$KO, JO^5 + SO^3 + 5SO^2 = KO, SO^3 + 5SO^3 + J.$$

Das freigewordene Jod erkennt man dann: an der braunen bis gelben Färbung der Flüssigkeit, an der Bläuung des zugesetzten dünnen Stärkekleisters, oder an der violetten Färbung eines mit der Mischung geschüttelten Tropfens Schwefelkohlenstoff oder Chloroform.

Bei Leberthran muss der Prüfung eine Verseifung mit jodfreier Kalilauge oder Natronlauge und Einäscherung der Seife vorangehen.

Auch Chlorwasser, vorsichtig angewendet, scheidet aus Jodmetallen (nicht aus jodsauren Salzen) das Jod ab. $KJ + Cl = KCl + J$.

Ein Ueberschuss des Chlors giebt JCl bis JCl^3, welche Stärkekleister nicht bläuen.

Anwendung. Das Jod wird für sich und in Verbindungen als Arzneimittel angewandt; es ist hierbei auf das Excipiens die nöthige Aufmerksamkeit zu richten, da es mit vielen Stoffen, z. B. mit Weingeist und fetten Körpern leicht Verbindungen eingeht und sie zersetzt. Sie dürfen daher nie lange vorräthig gehalten und müssen vor dem Lichte geschützt aufbewahrt werden. Auch zur Erzeugung der Lichtbilder wird das Jod benutzt. Es ist wichtig als Reagens zur Entdeckung des Stärkmehls und der Cellulose.

Mit Bestimmtheit kennen wir nur zwei Verbindungsstufen des Jods mit Sauerstoff. Jodsäure $= JO^5$ und Ueberjodsäure $= JO^7$.

Mit Wasserstoff stellt es die Jodwasserstoffsäure dar $= HJ$.

Mit Stickstoff bildet das Jod eine feste schwarze explodirende Verbindung, den sogen. Jodstickstoff; er entsteht bei'm Zusammenbringen von Jod oder Chlorjod mit wässerigem ätzenden oder kohlensaurem Ammoniak.*)

Einfach Chlorjod $= JCl$ ist ein rothbrauner öliger Körper, der Stärkmehl nicht bläut.

Dreifach Chlorjod JCl^3 bildet pommeranzengelbe Krystalle, Bromjod braune Krystalle und JBr^5 eine braune Flüssigkeit.

---

*) Dieser sogenannte Jodstickstoff hält gewöhnlich noch Wasserstoff zurück; man kennl z. B. die Verbindungen HJ^2N (Bineau und Gladstone), H^3N,J^3N (Bunsen), H^3JN (Millon) und $(H^3NJ)J$ nach Guthrie.

Das, Fluor, F = 19 kommt in der Natur häufig mit Calcium verbunden im Flussspath vor. Es ist bisher noch nicht gelungen, dasselbe im isolirten Zustande darzustellen, weil es so bedeutende Verwandtschaften zu den übrigen Elementen zeigt und sich abgeschieden mit den Stoffen der Gefässe alsbald wieder vereinigt. Fremy erhielt das Fluor vorübergehend, indem er auf in Platinretorten schmelzendes KF den galvanischen Strom einwirken liess. So weit als bekannt, besitzt es Eigenschaften, die es zwischen Chlor und Sauerstoff stellen. Es hat für den Pharmaceuten Interesse in Bezug auf's Glasätzen, welches durch das Fluorwasserstoffgas = HF (die Flusssäure) bewirkt wird.

Schwefel.

Sulfur. Sulphur.*) Soufre. Brimstone.

Symb. S. Aequivalent S = 16 (wenn O = 8 und H = 1).

Entdecker. Unbekannt; des Schwefels geschieht schon in den ältesten Zeiten Erwähnung. Die Griechen nannten ihn θεῖον (i. e. divinum quoddam). „Sulfur habet et in religionibus locum ad expiandos suffitu domus.“ (Plinius.)

Vorkommen. Der Schwefel findet sich frei in der Nähe von Vulkanen, gediegener Schwefel, besonders auf Sicilien. Der meiste Schwefel des Handels wird hier durch Ausschmelzen gewonnen. Ferner kommt er häufig in Metallverbindungen vor, die in der Mineralogie mit dem Namen Kiese, Blenden, Glanze bezeichnet werden, z. B. mit Kupfer, Eisen, als Kupferkies, Schwefelkies, mit Zink als Zinkblende, mit Blei und Silber als Blei- und Silberglanz; ausserdem auch verbunden mit Sauerstoff und Wasserstoff. Die Schwefelsäure kommt vor: gebunden an Kalk (Anhydrit und Gyps), Baryt (Schwerspath), Strontian (Coelestin), Talkerde (Bittersalz), Natron (Glaubersalz), an Schwermetalloxyde (Eisen-, Zink-, Blei-, Kupfervitriol); an Thonerde und Alkalien (Alaun). In organischen Körpern findet sich der Schwefel seltener und macht hier einen Bestandtheil des Eiweises, Senföls u. m. a. aus.

Darstellung. In Sicilien gewinnt man den mit der Gangart (einem Mergel) verunreinigten Schwefel durch Ausschmelzen, so dass der geschmolzene Schwefel in eine im Boden befindliche Grube abfliesst. Die Operation ist so unvollkommen, dass hierbei der grösste Theil des Schwefels verbrennt und als schweflige Säure sich verflüchtigt. In Frankreich gewinnt man den Schwefel durch trockene

*) Dass „Sulfur“ und nicht „Sulphur“ die richtige Schreibweise sei, zeigte Th. Geiseler (Arch. Pharm. Juniheft 1864, S. 247).

Destillation aus einem gusseisernen Kessel, der luftdicht mit einer gemauerten Kammer in Verbindung steht, in welche die Schwefeldämpfe geleitet werden. Diese verdichten sich in der Kammer anfangs pulverförmig, später wird die Kammer aber durch die gebundene Wärme der Schwefeldämpfe so warm, dass der pulverige Schwefel schmilzt und auf den Boden der Kammer fliesst. Nach beendigter Operation wird er hier durch einen am Boden befindlichen Tubus in befeuchtete hölzerne conische Gefässe abgezapft, in welchen er erstarrt und den Stangenschwefel, Sulfur in baculis (Soufre en canons, Boll Brimstone) darstellt. Wird obige Destillation nur soweit fortgesetzt, dass die Wände der Kammer sich nicht bis zum Schmelzen des Schwefels erhitzen, so erhält man ein pulverförmiges Fabrikat, die Schwefelblumen, den gereinigten Schwefel, Flores sulfuris seu Sulfur depuratum (fleurs de soufre, flowers of Sulfur, sublimed Sulfur). Was nach der Destillation zurückbleibt ist Schwefel mit erdigen Theilen vermengt und wird unter dem Namen Rossschwefel, Sulfur caballinum, Sulfur vivum (Horse Brimstone) in der Vieharzneikunde verbraucht.

Aus dem Schwefelkiese, einer Verbindung von Eisen mit Schwefel = FeS^2 wird durch trockene Destillation 1 Aeq. Schwefel gewonnen, indem FeS zurückbleibt. Der so gewonnene Schwefel ist gewöhnlich arsenikalisch, während der sicilianische frei von Arsen ist.

Eigenschaften. Der Schwefel ist bei gewöhnlicher Lufttemperatur fest, spröde, hellgelb, fast geschmacklos und nur beim Reiben einen schwachen eigenthümlichen Geruch verbreitend. Von 1,982 bis 2,045 spec. Gew. Im Innern der Schwefelstangen findet man ihn krystallisirt als schiefe rhombische Säulen; aus seinen Auflösungen z. B. in Schwefelkohlenstoff krystallisirt er als spitze rhombische Oktaeder. Man unterscheidet nach der Form: oktaedrischen Schwefel, rhombischen Schwefel und amorphen; nach der Farbe: grünlichgelben, rothen, blauen und schwarzen Schwefel (der blaue Schwefel von Noellner und der schwarze von Magnus sind problematischer Natur; Spuren organischer Substanz bewirken leicht eine dunklere Färbung des Schwefels); nach der Lösslichkeit in Schwefelkohlenstoff, löslichen und unlöslichen Schwefel (nach Deville und Berthelot); nach den Verbindungen aus denen er sich ausgeschieden: positiven und negativen Schwefel. Gewöhnlich

ist der Schwefel undurchsichtig, doch kommt er auch durchscheinend bis durchsichtig vor. Gerieben wird der feste Schwefel negativ electrisch. Beim Erwärmen in der Hand lässt er ein knisterndes Geräusch vernehmen und zerspringt dabei oft in Stücke. Bei 112° C. schmilzt der Schwefel und bleibt dünnflüssig. Ueber 160° C. erhitzt fängt er an dicker und röthlich zu werden; giesst man ihn in diesem Zustande in Wasser, so bleibt er auch nach dem Erkalten eine Zeit lang röthlich, zähe, durchscheinend, (amorpher Schwefel). Ueber 260° C. erhitzt wird er wieder dünnflüssig bei 440° C. fängt er an zu sieden und verflüchtigt sich bei dieser Temperatur als ein orangefarbener Dampf, der das Brennen nicht unterhalten kann; nur einige Metalle verbinden sich mit dem dampfförmigen Schwefel unter Feuererscheinung. Der Schwefel ist sehr entzündlich und fängt, an der Luft geschmolzen, schon vor seinem Siedpunkte an zu brennen. Er ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether und Alkohol, leichter löslich in fetten und ätherischen Oelen. (Schwefelbalsame).

Prüfung. Beim Erhitzen des Schwefels im Tiegel darf kein Rückstand von mechanisch beigemischten erdigen, kohligen, bituminoesen oder metallischen Theilen bleiben. Nicht selten ist der Schwefel arsenhaltig, welcher Gehalt sich durch Digestion des feingepulverten Schwefels mit Aetzammoniak zu erkennen giebt. Das Arsen wird sich mit Schwefel verbunden als Schwefelarsen vorfinden, welches in Aetzammoniak löslich ist und durch Sättigen der abfiltrirten Flüssigkeit mit Salzsäure als ein gelber Niederschlag gefällt wird. Seltener findet sich ein Selengehalt im Schwefel, der erkannt wird, wenn man Schwefel mit seinem gleichem Gewichte Braunstein in einer kleinen Glasretorte erhitzt. Es entwickelt sich hierbei ein Gas (schweflige Säure) welches man von Wasser absorbiren lässt. Die so erhaltene Flüssigkeit schüttelt man mit Braunsteinpulver, wodurch der schweflige Geruch verschwindet und ein rettigartiger bleibt, wenn dem Schwefel Selen beigemischt war.

Anwendung. Der Stangenschwefel und die rohen Schwefelblumen sollen für sich als Arzneimittel nur in der Vieharzneikunde und zum äusserlichen Gebrauche angewandt werden. Sie dienen aber zur Darstellung vieler pharmaceutischen Präparate; ferner zur Bereitung von Schiesspulver, Zündhölzern u. s. w. Die zum innerlichen Gebrauche anzuwendenden Schwefelformen sind gewaschener und präcipitirter Schwefel.

Gewaschener Schwefel.

Sulfur lotum. Fleurs de soufre lavées. Washed Sulfur.

Syn.: Sulfur depuratum. Flores sulfuris loti. Gereinigte Schwefelblumen.

Darstellung. Die käuflichen Schwefelblumen enthalten beigemengte Schwefelsäure, welche durch Oxydation von etwas Schwefel bei'm Sublimationsprocesse entstanden ist, daher sie das blaue Lakmuspapier röthen. Eine beliebige Menge derselben reibt man nach und nach mit kaltem Wasser zu einem möglichst gleichförmigen dünnen Brei an, mischt mehr Wasser in einem hohen und schmaalen steinzeugenen Gefässe hinzu, giesst dieses nach dem Absetzen des Schwefels ab und erneuert das Wasser unter fleissigem Umrühren des Schwefels mit einem hölzernen Spatel so oft, bis er vollkommen frei von Säure durch Prüfung mit Lakmuspapier gefunden wird. Den ausgewaschenen Schwefel sammelt man im Spitzbeutel oder auf einem leinenen Colirtuche, befreit ihn durch starkes Pressen möglichst schnell von seinem Wasser und trocknet ihn dann ausgebreitet bei gelinder Wärme rasch aus, damit er sich durch längere Berührung mit der Luft im feuchten Zustande nicht abermals säure. Der getrocknete Schwefel wird durch ein Sieb von mechanisch beigemengten Unreinigkeiten befreit. Benetzen der rohen Schwefelblumen mit Weingeist vor dem Waschen mit Wasser erleichtert dieses Auswaschen sehr. Man muss alle Schwefelklümpchen sorgfältig zerdrücken, um die Berührung mit dem Wasser allseitig stattfinden zu lassen. Den rohen Schwefelblumen häufig beigemengte Steinchen und Mörtelstückchen müssen vor dem Waschen ausgelesen werden.

Eigenschaften. Der gewaschene Schwefel unterscheidet sich von den gewöhnlichen Schwefelblumen durch hellere Farbe und geringere Neigung zum Zusammenballen, und ist frei von jeder sauren Reaction.

Prüfung. Wie die der gewöhnlichen Schwefelblumen; ausserdem darf er, mit Wasser angerührt, das blaue Lakmuspapier nicht röthen.

Anwendung. Wenn Schwefel zum innerlichen Gebrauche verschrieben wird, soll nur der gewaschene angewandt werden.

Präcipitirter Schwefel.

Sulfur praecipitatum. Soufre précipité. Precipitated Sulfur.

Syn.: Schwefelmilch. Lac sulfuris. Milk of sulfur.

Entdecker. Die Schwefelmilch wurde schon von dem Araber Geber (im 8. Jahr. n. Chr.) bereitet. Seine Vorschrift lautet:

Sulfur vivum, clarum et gumosum tere subtilissime et coque in lixivio facto de cineribus clavellatis et calce viva, colligendo super combustibilitatem, ejus oleagineam extrahendo, quousque clarum videtur: quo facto extrahe illud, quod, cum lixivio egressum habuerit, partes grossiores inferius relinquendo. Illud autem extractum infrigida parum et impone ei quartum ejus de aceto bono et ecce, totum congelabitur ut lac. Lixivium extrahe clarum, quo ad poteris, residuum ad lentum desicca ignem et serva. (Geber.)

Darstellung nach Pharmacop. boruss. ed. VII. Man löscht 10 Theile frischen Aetzkalk mit 60 Theilen Wasser und mischt den Kalkbrei mit 24 Theilen arsenfreien Schwefelblumen. Während dem werden in einem blanken eisernen Kessel 240 Theile Wasser zum Sieden gebracht, das breiige Gemenge wird zugegeben, das Ganze unter Umrühren und Ersetzen des verdampften Wassers eine Stunde lang gekocht, dann filtrirt. Das Ungelöste wird mit 150 Theilen Wasser ½ Stunde lang gekocht, der Auszug filtrirt und der Rückstand mit heissem Wasser gewaschen. Sämmtliche Filtrate werden vereinigt, in verschlossenen Flaschen einige Tage absetzen gelassen, dann filtrirt und mit destillirtem Wasser verdünnt, so dass die ganze Menge der Flüssigkeit 500 Theile beträgt. In einem passenden Gefässe wird unter Umrühren ein Gemenge von 30 Theilen Salzsäure von 1,124 spec. Gew. und 60 Theilen Wasser zugefügt, oder so viel davon, dass das Gemischte nur noch schwach alkalisch reagirt. Diese Operation nehme man im Freien oder so vor, dass das sich entwickelnde Schwefelwasserstoffgas ohne zu belästigen einen Ausweg findet. Der entstandene weisse Niederschlag wird möglichst schnell von der Flüssigkeit durch Coliren entfernt, vom Colirtuche wieder in ein Aussüssgefäss gegeben und so lange mit neuen Quantitäten destillirten Wassers gewaschen, bis ein wenig desselben verdunstet keinen bemerkbaren Rückstand mehr hinterlässt. Nach dem völligen Aussüssen, wodurch er eine mehr oder weniger gelbe Farbe angenommen hat, befreit man den Niederschlag abermals durch

Coliren und Pressen von der Flüssigkeit und trocknet ihn möglichst rasch bei 25 bis höchstens 35° C. Sollte dem frischgefällten Niederschlage noch ein Eisengehalt anhängen, so muss dieses durch Waschen mit verdünnter Salzsäure, zuletzt mit reinem Wasser entfernt werden.

Erklärung. Wenn Aetzkalk, Calciumoxyd, mit Wasser gelöscht wird, so bildet sich Kalkhydrat, welches, mit Wasser zur Milch angerührt, fähig ist, den Schwefel aufzulösen, nach der Gleichung $3CaO + 12S = CaO,S^2O^2 + 2CaS^5$, so dass 1 Aeq. unterschwefligsaures Calciumoxyd und 2 Aeq. eines Schwefelcalciums gebildet werden, in welcher letzteren Verbindung mit 1 Aeq. Calcium 5 Aeq. Schwefel vereinigt sind.

Die erhaltene Auflösung lässt man einige Zeit gegen die Luft abgeschlossen stehen, damit sich suspendirte Schwefelmetalle (namentlich FeS) absondern können, die den Schwefelniederschlag färben würden; man schliesst die Luft hierbei ab, weil sonst auf Kosten derselben das Schwefelcalcium sich theilweise oxydiren würde. Die gehörig verdünnte Lösung, damit der Niederschlag zart ausfalle, wird mit verdünnter Salzsäure versetzt, wodurch Schwefelwasserstoffgas entwickelt und ein weisser Niederschlag entsteht, der die Flüssigkeit milchartig trübt und sich senkt. Die Auflösung enthält Chlorcalcium und unterschweflig sauren Kalk.

Die zugesetzte Säure zerlegt zuerst das fünffach Schwefelcalcium nach der Gleichung $2CaS^5 + 2HCl = 2CaCl + 2HS + 8S$. Würde nun ein Ueberschuss der Säure zugefügt, so würde sich das vorhandene unterschwefligsaure Salz ebenfalls zersetzen, wie folgt:

$$CaO,S^2O^2 + HCl = CaCl + HO + S^2O^2.$$

Die freigewordene unterschweflige Säure S^2O^2 würde sich aber weiter zerlegen in Schwefel und schweflige Säure nach der Gleichung $S^2O^2 = S + SO^2$.

Die schweflige Säure, mit dem Schwefelwasserstoff HS zusammentreffend, würde sich mit diesem in Schwefel, Wasser und Pentathionsäure S^5O^5 zersetzen, die dann in der sauren Flüssigkeit gelöst bliebe:

$$5SO^2 + 5HS = 5HO + 5S + S^5O^5.$$

Um diese Zersetzung des unterschwefligsauren Kalks zu vermeiden, fügt man zu der alkalischen Schwefelcalciumlösung nur so viel Salzsäure hinzu, dass das Gemisch nur noch schwach alkalisch reagirt.

Aus 12 Aeq. Schwefel, welche man mit Hülfe von 3 Aeq. Aetzkalk in Lösung versetzt, erhält man also nur 8 Aeq. als Schwefelmilch wieder, während 2 Aeq. in Form von Schwefelwasserstoffgas entweichen und 2 Aeq. als unterschwefligsaurer Kalk in Lösung zurückbleiben. 3 Theile Schwefelblumen geben also höchstens 2 Theile Schwefelmilch.

Wenn die Auflösung des Schwefels durch Aetzkalilauge bewirkt worden wäre, so würde sich $KO,S^2O^2 + 2KS^5$ in der Mischung befinden, und es könnte die Zersetzung auch durch verdünnte Schwefelsäure, statt durch Salzsäure, vorgenommen werden. Wollte man aber im ersten Falle zur Zerlegung der Schwefelcalciumlösung Schwefelsäure anwenden, so müsste sich statt Chlorcalcium schwefelsaurer Kalk bilden, der in Wasser sehr schwer löslich ist und daher den Niederschlag zwar vermehren, aber sehr verunreinigen würde.

Eigenschaften. Der Schwefelniederschlag unterscheidet sich vom sublimirten Schwefel nur durch die feinere Zertheilung und besitzt gewöhnlich auch eine viel hellere, mehr gelblichweisse oder auch ins Graue spielende Farbe. In seinen übrigen Eigenschaften unterscheidet er sich nicht vom reinen Schwefel. Man hielt ihn früher für einen festen Schwefelwasserstoff oder auch für einen mit Wasser verbundenen Schwefel, für Schwefelhydrat.

Prüfung. Unter dem Mikroskop erscheint die Schwefelmilch als höchst feine einzelne Kügelchen, während die Schwefelblumen zusammenhängende Kügelchen darstellen, die weit grösser sind als die Stäubchen der Lac Sulphuris. Krystallinische Beschaffenheit ist ein Fehler, farblos durchsichtige Kryställchen deuten auf Gypsgehalt. Durch Kochen in Zinnkesseln wird die Schwefelmilch zinnhaltig. Man prüft den Schwefelniederschlag ebenso, wie beim Schwefel angegeben worden, auf Arsen, zugleich muss aber auch darauf gesehen werden, dass er vollkommen durch Auswaschen von Salzen befreit sei. Man erwärmt zu dem Zwecke eine Probe mit etwas Wasser und filtrirt; die klar filtrirte Lösung darf sich mit der Lösung des salpetersauren Baryts, des oxalsauren Kalis und mit der des salpetersauren Silberoxyds nur unbedeutend trüben. Das erstere Reagens zeigt die Gegenwart der Schwefelsäure oder ihrer Salze, das zweite die Gegenwart des Kalks an, das letztere die Gegenwart von Chlorverbindungen, wenn die Trübung in Salpetersäure nicht löslich und in Aetzammoniak löslich ist. Auf Platinblech erhitzt, muss die Schwefelmilch vollständig verbrennen,

ohne Rückstand zu lassen, der hier gewöhnlich aus schwefelsaurem Kalk bestehen wird.

Mit Sauerstoff bildet der Schwefel 5 Verbindungen, die sich als Säuren verhalten.

Unterschweflige Säure	$= S^2O^2$.	Die Säuren des Schwefels mit mehr als einem Aeq. S heissen Polythionsäuren, die mit 1 Aeq. S Monothionsäuren.
Schweflige Säure	$= SO^2$.	
Unterschwefelsäure	$= S^2O^5$.	
Trithionsäure	$= S^3O^5$.	
Tetrathionsäure	$= S^4O^5$.	
Pentathionsäure	$= S^5O^5$.	
Schwefelsäure	$= SO^3$.	

Mit Wasserstoff bildet der Schwefel die Hydrothionsäure (den Schwefelwasserstoff) $= HS$
und die hydrothionige Säure $= HS^5$.

Von Verbindungen des Schwefels mit den Halogenen hat bis jetzt nur der Jodschwefel pharmaceutische Wichtigkeit erlangt.

Selen.

Symb. Se. Aequivalent Se = 39,7.

Entdecker. Berzelius, 1817. Der Name aus σελήνη (Mond) gebildet, deutet an, dass dieses Element den Schwefel begleitet, wie derMond die Erde.

Vorkommen. Frei, im Riolith. An Schwefel gebunden im Selenschwefel; an Blei, Kupfer, Silber, Quecksilber gebunden. Als selenigsaures Bleioxyd. Ausserdem in kleinen Mengen in manchen Schwefelkiesen, Kupferkiesen, Bleiglanzen, Molybdänkies, Tellurerzen.

In den Schwefelkiesen von Fahlun in Schweden, Kraslitz und Luckawitz in Böhmen, von Bodenmais und in dem Schwefelkies, aus welchem das Vitriolöl in Nordhausen bereitet wird, findet sich Selen und gelangt hieraus in die Schwefelsäure.

Abscheidung.

1) Aus dem Selenblei.

Man entfernt aus dem gepulverten Erze durch Behandlung mit verdünnter Salzsäure den beigemengten Kalkspath und Spatheisenstein, vermischt das ausgewaschene und getrocknete Erzpulver sehr innig mit dem gleichen Gewicht kohlehaltigen kohlensauren Kalis (verkohlten Weinstein) und setzt dieses Gemenge mit gro-

bem Kohlenpulver bedeckt in einem verklebten Tiegel eine Stunde lang einer mässigen Rothgluth aus. Nach dem Erkalten wird die Masse, die nun alles Selen als Selenkalium enthält, in einer warmen Reibschale rasch zerrieben, in ein Filtrum auf einen Trichter gegeben, mit wohlausgekochtem, noch heissen Wasser übergossen und so lange damit gewaschen, als das Wasser noch gefärbt abläuft, indem man den Trichter stets mit Wasser vollgefüllt erhält, damit die Masse nicht mit der Luft in Berührung komme. Die bierroth gefärbte Lösung von Selenkalium fängt sogleich an, auf der Oberfläche eine Haut von Selen abzusetzen, dessen ganze Menge sich nach einigen Tagen in Gestalt dünner röthlich schwarzer Krusten abgeschieden hat. Nur eine kleine Menge bleibt oxydirt aufgelöst (als selenige Säure) und kann durch Vermischung der Flüssigkeit mit Salzsäure und schwefliger Säure und Erhitzen des Gemisches gefällt werden. (Woehler.)

2) Aus dem selenhaltigen Schwefelsäureschlamm. Dieser besteht aus schwefelsaurem Bleioxyd, dem selensaures und selenigsaures Bleioxyd, Selenquecksilber und freies Selen anhängen.

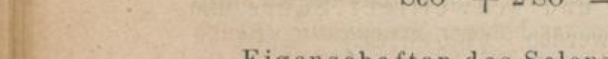
Man rührt die Masse mit einer Mischung aus gleichen Theilen concentrirter Schwefelsäure und Wasser zu dünnem Brei an, erhitzt längere Zeit unter Zusatz kleiner Mengen Salpetersäure oder chlorsauren Kalis bis alle röthliche Farbe des Schlammes verschwunden ist. Die Masse wird nun mit Wasser verdünnt und das Flüssige abfiltrirt. Dieses enthält jetzt alles Selen als selenige Säure und Selensäure gelöst, zugleich auch Eisenoxyd, Kupferoxyd, Quecksilberoxyd und ein wenig Bleioxyd. Man löst darin etwa halb so viel Kochsalz auf, als man Selenschlamm in Arbeit genommen hat, oder mischt statt des Kochsalzes ½ Volumen roher rauchender Salzsäure zu und kocht das Gemenge bis auf ¼ seines Volumens ein.

Durch die Salzsäure wird hierbei die Selensäure zu seleniger Säure reducirt: $SeO^3 + HCl = SeO^2 + HO + Cl$.

Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit von dem abgeschiedenen schwefelsauren Kali, oder schwefelsauren Natron, oder Kochsalz abgegossen und in die Flüssigkeit schweflige Säure bis zur Sättigung geleitet. Das Selen wird hierdurch mit schön rother Farbe gefällt. Man befördert die Abscheidung durch Digestion, zuletzt durch ¼ stündiges Kochen, wobei das Selen schwarz und dicht wird. Es wird gut gewaschen und getrocknet. (Woehler.)

Reinigung. Das rohe Selen enthält gewöhnlich noch kleine Mengen von Quecksilber, Kupfer, Blei und Eisen. Die 3 letztgenannten Metalle bleiben als Selenverbindungen im Rückstande, wenn das Selen aus einer Retorte destillirt wird.

Zur Reinigung von Quecksilber wird das destillirte Selen in Königswasser gelöst, die meiste überschüssige Säure abgedampft, so dass keine Salpetersäure mehr bleibt, die Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron übersättigt, zur Trockne verdampft und die Salzmasse zum Glühen erhitzt, wobei sich das Quecksilber verflüchtigt. Die erkaltete Masse wird im Wasser gelöst, mit überschüssiger Salzsäure gekocht, um die Selensäure zu seleniger Säure zu reduciren und aus der Lösung durch eingeleitete schweflige Säure das Selen abgeschieden. (Woehler.)



$$SeO^2 + 2SO^2 = Se + 2SO^3.$$

Eigenschaften des Selens.

Das Selen kann sich in zwei allotropischen Modificationen darstellen, nämlich glasig und metallisch. Wenn man Selen bis zum völligen Schmelzen erhitzt, darauf in einer Glasform erkalten lässt, so erstarrt es zu einer schwarzen Masse, mit glänzender Oberfläche, glasigem obsidianähnlichen Bruch, der durchaus nichts Metallisches zeigt. Sehr dünne Splitter dieser glasigen Masse erscheinen bei durchfallendem Lichte rubinroth, Zerrieben gibt es ein graues Pulver und die eigenthümliche rothe Farbe erscheint erst beim Reiben auf Papier. Man erhält das Selen immer in diesem glasigen Zustande, wenn man das geschmolzene Selen langsam erkalten lässt. Erhitzt man aber das glasige Selen so, dass sich seine Temperatur sehr langsam erhöht, bis auf 96° oder 97° C., so nimmt die Temperatur, selbst nach Entfernung der Wärmequelle, im Selen mit ungemeiner Schnelligkeit zu und erreicht in wenigen Minuten 200—230° C. Das Selen hat nun seine physicalischen Eigenschaften ganz geändert. Seine Oberfläche besitzt jetzt eine bläulichgraue Farbe und den vollkommensten Metallglanz, der Bruch ist sehr feinkörnig metallisch, dem des grauen Gusseisens täuschend ähnlich. Es lässt sich unter dem Hammer merklich abplatten, bevor es zerspringt und die abgeplattete Stelle besitzt sehr deutlichen Metallglanz Die Feile bringt daran ebenfalls metallglänzende Flächen hervor. Die metallische Modification des Selens ist ein besserer Wärmeleiter als die glasige. Selen, bei einer Temperatur über 300° C. geschmolzen und in sehr kaltes Wasser

gegossen, wird fest, bildet dicke, verwebte, sehr harte Fäden von glasigem Bruch. Das glasige Selen verliert seine charakteristischen Eigenschaften nicht beim Pulvern. Auch das aus seinen Lösungen gefällte rothe Selen gehört zur glasigen Modification. (Regnault.)

Das Selen krystallisirt in rothen, durchscheinenden, stark glänzenden Formen des zwei- und eingliedrigen Systems.

Die Farbe des frischgefällten Selens geht vom Goldgelb dünnster Häutchen durch Scharlachroth und Dunkelroth bis zum Rothschwarz.

Spec. Gew. des amorphen = 4,28, des krystallisirten = 4,80. (Man hat sonach folgende Reihe der spec. Gewichte: Schwefel = 2,05, Brom 2,99, Se len = 4,28, Jod = 4,948, Tellur = 6,26. Also in runden Zahlen S = 2, Br = 3, Se = 4, J = 5, Tellur = 6.)

Das Selen wird bei 100° C. halbflüssig, das amorphe schmilzt bei 217° C. das krystallisirte bei etwas höherer Temperatur. Bleibt beim Erkalten lange weich, wie Siegellack, und lässt sich in lange elastische, durchsichtige Fäden ziehen.

Siedet bei etwa 700° C. Der Selendampf ist heller gelb als Schwefeldampf, dunkler gelb als Chlorgas; er verdichtet sich in engen Gefässen zu metallglänzenden Tropfen und jodähnlichen Krystallnadeln, in weiten Gefässen zu scharlachrothen Blumen, an der Luft zu rothem Nebel. Sein Dampf riecht nicht, wohl aber der des verbrennenden Selens, welcher wegen gebildeten Selenoxyds nach faulendem Rettig riecht.

Das Selen löst sich in rauchender Schwefelsäure zu einer schön grünen Flüssigkeit, die auf Wasserzusatz das Selen als rothes Pulver fallen lässt.

Das Selen gibt mit Sauerstoff 1) gasförmiges Selenoxyd von durchdringendem Rettiggeruch, noch wenig bekannt; 2) selenige Säure SeO^2, weisse Krystalle, die einen dem Chlorgas ähnlich gefärbten Dampf geben; entsteht beim Verbrennen des Selens, und 3) Selensäure SeO^3, deren Hydrat HO,SeO^3 eine bei 285° C. siedende, sehr saure Flüssigkeit ist, die über 285° C. erhitzt in selenige Säure und Sauerstoff zerfällt. Mit Salzsäure erhitzt, liefert sie selenige Säure und Chlorgas. Die selensauren Salze verpuffen auf Kohle unter Selengeruch.

Selenwasserstoff = HSe ist ein farbloses, dem Schwefelwasserstoffgas ähnlich riechendes, giftiges Gas; entwickelt sich bei'm Uebergiessen des Selenkaliums oder Seleneisens mit Salzsäure.

Die Selenalkalimetalle sind roth bis rothbraun, die Verbindungen

des Selens mit den Schwermetallen sind häufig braun bis schwarz; Selenzink und Selenmangan sind im hydratischen Zustande fleischroth.

Die Selenverbindungen haben ungemeine Aehnlichkeit mit den Schwefelverbindungen, sowie auch mit den Jodverbindungen. Das Selen hält die Mitte zwischen Jod und Schwefel.

Selen und Schwefel bilden citrongelbe bis feuerrothe Verbindungen mit einander; aus wässeriger seleniger Säure fällt Schwefelwasserstoffgas zweifach Schwefelselen = SeS^2, das bei Gegenwart von Salzsäure sich besser abscheidet, ähnlich wie Schwefelarsen aus Lösungen der arsenigen Säure.

Selen und seine Verbindungen sind nicht officinell, aber wegen ihres Vorkommens in der Schwefelsäure für den Pharmaceuten beachtenswerth.

Tellur Te = 64. Entdeckt 1782 durch Müller von Reichenstein. Zinnweisses, sprödes, seltenes Metall von 6,26 spec. Gew. Krystallisirt hexagonal. Leicht schmelzbar; bei Rothgluht flüchtig. Sein Dampf ist grünlichgelb. Das Tellur ist das verbindende Glied der Gruppe des S und Se mit der Gruppe des Antimons und Arsens; die beiden letzteren werden von Woehler mit Phosphor zu einer Gruppe vereinigt, von L. Gmelin aber unter den Metallen abgehandelt.*)

Phosphor.

Phosphorus. Phosphore.

Symb. P. Aequivalent P = 31.

Entdecker. Brandt, im Jahre 1669; kurze Zeit nachher Kunkel. (Brandt machte Geheimniss aus seiner Entdeckung, Kunkel veröffentlichte die seinige.)

Vorkommen. Der Phosphor findet sich in der Natur nicht frei; gewöhnlich mit Sauerstoff zu Phosphorsäure verbunden. Im Mineralreiche findet man phosphorsauren Kalk (Apatit), phosphorsaure Talkerde-Ammoniak (Struvit), phosphorsaure Thonerde (Wawellit), phosphorsaures Eisenoxydul und phosphorsaures Kupferoxyd. Im Thierreiche macht die Phosphorsäure, an Kalk gebunden, die Hauptmasse der Knochen aus und kommt ausserdem fast in allen Flüssigkeiten des Thierkörpers vor. Im Pflanzenreiche sind phosphorsaure Verbindungen seltener (in den Samen, die Eiweissstoffe begleitend.)

*) Weder Tellur noch Tellurverbindungen sind bis jetzt officinell.

Darstellung. Bei Luftzutritt zur Weisse gebrannte Thierknochen (sie bestehen der Hauptmasse nach aus phosphorsaurem Kalk; ihre organischen Bestandtheile, Leim und Fett, werden durch's Brennen zerstört), werden fein gemahlen und 10 Theile derselben mit 15 Theilen Wasser angerührt, dem vorher 8 Theile conc. Schwefelsäure zugemischt waren. Die Mischung wird der Digestionswärme einige Zeit ausgesetzt und der entstandene Niederschlag durch Coliren und Pressen von der Flüssigkeit befreit. Diese enthält sauren phosphorsauren Kalk gelöst und wird in einem gusseisernen Kessel zur Syrupsdicke verdampft, dann mit dem vierten Theile der angewandten Knochenasche frischgeglühter und feingepulverter Holzkohle vermischt, ferner abgedampft und bis zum Rothglühen erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Masse so schnell als möglich in eine mit feuerfestem Thon umgebene (beschlagene) irdene Retorte gebracht und diese in einen gutziehenden Windofen gelegt. Den Hals der Retorte steckt man in ein mehre Fuss langes kupfernes Rohr und leitet dieses in eine mit Wasser gefüllte Vorlage, so dass seine Mündung einige Linien unter dem Wasser befindlich ist. Die Vorlage wird so mit der Retorte verbunden, dass den sich entwickelnden Gasarten der Ausweg frei steht. Die zwischen den Kohlen frei liegende Retorte erhitzt man anfangs gelinde, später zum Weissglühen, so lange noch etwas Flüchtiges übergeht. Nach dem Erkalten wird der erhaltene Phosphor mit etwas Wasser in eine mit einem Korke verschlossene Glasröhre gebracht und diese in heisses Wasser gestellt, so dass der Phosphor schmilzt. Nach dem Erstarren stösst man die Phosphorstange aus der Glasröhre, schneidet die schmutzigen Enden ab und bewahrt den reinen Phosphor unter Wasser an einem dunkeln Orte auf. Die Bereitung des Phosphors kann nur im Grossen mit Vortheil ausgeführt werden. Er wird daher in Fabriken gewonnen.

Erklärung. Wenn Knochenasche, die aus phosphorsaurem mit etwas kohlensaurem Kalke besteht, mit Schwefelsäure digerirt wird, so bildet sich ein Niederschlag von schwefelsaurem Kalk (Gyps), und eine Auflösung von saurem phosphorsaurem Kalk. Diese wird möglichst weit verdunstet und mit dem Kohlenpulver zum Rothglühen erhitzt, um alle Feuchtigkeit zu entfernen. Wird die trockene Mischung dann der Weissglühhitze ausgesetzt, so wird die Phosphorsäure, welche aus Phosphor und Sauerstoff besteht, zersetzt. Der Kohlenstoff der

Kohle verbindet sich mit dem Sauerstoff des Antheils Phosphorsäure, welche den Kalk zu sauren phosphorsaurem Kalk machte; der Phosphor wird frei, destillirt in leuchtenden Dämpfen und Tropfen über und erstarrt unter dem Wasser der Vorlage. Der mit Kohlenstoff verbundene Sauerstoff entweicht als Kohlenoxyd $= C^2O^2$. Zugleich bildet sich aber auch etwas Phosphorwasserstoffgas durch Zersetzung des nicht völlig ausgetriebenen Wassers; beide Gasarten sind brennbar, das letzte ist selbstentzündlich. In der Retorte bleibt einfach phosphorsaurer Kalk zurück. Mit den Dämpfen des Phosphors werden zugleich fremdartige Körper übergerissen, welche sich bei'm Schmelzen des Phosphors unter Wasser in einer Glasröhre an den Enden der Stange ablagern und so entfernt werden können. Man leitet die destillirenden Phosphordämpfe unter Wasser, weil sie, mit der Luft in Berührung, wieder zu Phosphorsäure verbrennen würden. Aus demselben Grunde schmilzt man den Phosphor unter warmem Wasser. (Seubert's Apparat zum Formen der Phosphorstangen.) Reine Phosphorsäure kann zur Darstellung des Phosphors nicht benutzt werden, weil sie sich verflüchtigt, bevor sie die zur Reduction nöthige Temperatur erlangt hat.

Der Process der Phosphorgewinnung lässt sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen:

$$\text{I.}\quad (3CaO,PO^5) + 2(HO,SO^3) = (CaO,2HO,PO^5) + 2(CaO,SO^3)$$

$$\text{II.}\quad 3(CaO,2HO,PO^5) + 10C = (3CaO,PO^5) + 6HO + 5C^2O^2 + 2P.$$

Eigenschaften des gewöhnlichen Phosphors. Bei mittlerer Temperatur bildet der Phosphor eine feste, im reinsten Zustande fast farblose, gewöhnlich mehr oder weniger gelb gefärbte Masse, welche sich wie Wachs schneiden lässt, durchscheinend ist und auf dem frischen Schnitte Wachsglanz zeigt. Der gewöhnliche, rasch erkaltete P. ist glasartig auf dem Bruch und nicht krystallinisch. Krystallisirt erhält man den Phosphor aus seinen Auflösungen, oder wenn grosse geschmolzene Massen desselben halb erkaltet, und die noch flüssigen Theile von den festgewordenen abgegossen werden. Er bildet im letzten Falle regelmässige Oktaëder oder Dodekaëder. Das spec. Gew. ist = 1,77. Der Phosphor schmilzt bei 44° C. und siedet bei 290° C., indem er sich in farblosen Dampf verwandelt. Der Phosphor in Substanz ist geschmacklos und geruchlos; aufgelöster Phosphor schmeckt scharf. Der knoblauchartige Geruch des Phosphors ist Folge einer langsamen

Verbrennung desselben. Sie tritt schon bei 0° C. ein, wenn der Phosphor in einer sauerstoffhaltigen Luft befindlich ist und gibt sich durch weisse, im Dunklen leuchtende Dämpfe zu erkennen. Dieses Verbrennen tritt bis zu + 20° C. nicht ein, wenn der Luft manche Dämpfe in geringer Menge beigemischt sind, z. B. ölbildendes Gas, Terpenthinöl, Steinöl und Aetherdampf. Der trockne Phosphor entzündet sich sehr leicht, schon durch gelindes Reiben oder Erwärmen an der Luft bis zu 60° C. und verbrennt mit heller Flamme zu Phosphorsäure. Phosphor ist unlöslich in Wasser; löslich in wasserfreiem Weingeist, Aether, Fetten und ätherischen Oelen, besonders leicht in Schwefelkohlenstoff.

Man bewahrt den Phosphor seiner leichten Entzündlichkeit wegen unter Wasser auf. Er verliert hierbei Glanz und Durchsichtigkeit, indem er sich mit einer weissen Kruste bedeckt, welche durch Zersetzung des Wassers entsteht und aus einer Verbindung von Phosphoroxyd und Phosphorwasserstoff hervorgegangen ist, die sich wieder in feinzertheilten Phosphor und Wasser verwandelt hat (also eine der Schwefelmilch analoge Phosphormilch). Im Lichte färbt sich der Phosphor unter allen Umständen roth. Durch Erhitzen mit Wasser, dem etwas Salpetersäure zugesetzt worden ist, wird sowohl der weisse als rothe Phosphor wieder durchscheinend.

Man pulvert den Phosphor, um ihn zu Auflösungen vorzubereiten, indem man ihn unter verdünntem Weingeist in einem Glase schmilzt, dieses verschliesst und bis zum Erkalten schüttelt.

Amorpher, rother Phosphor. Gewöhnlicher farbloser Phosphor, 48—60 Stunden lang bei 240—250° C. (also nahe seinem Siedepunkte) erhalten, verwandelt sich grösstentheils in amorphen rothbraunen Phosphor. Zuletzt erhält man eine nach dem Erkalten vollkommen erhärtete rothbraune Masse, die auf dem Bruche muschlig ist und einen schwarzen unvollkommenen Metallglanz zeigt. Härte zwischen Kalkspath und Flussspath. Spec. Gew. bei 17° C. = 2,089 bis 2,106. Auch bei jahrelanger Aufbewahrung an der Luft geht der amorphe Phosphor nicht in Phosphorsäure über. Wie er gewöhnlich erhalten wird, stellt der amorphe Phosphor ein glanzloses, scharlachrothes bis dunkelcarmoisinrothes, dunkelbraunes bis schwarzbraunes Pulver dar, dessen spec. Gewicht = 1,964 bei 10° C. Wie der dichte amorphe Phosphor, so ist auch der pulverförmige an der Luft unveränderlich; wie dieser ist er

unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Alcohol, Aether, Naphtha und Phosphorchlorür. Im trockenen Kohlensäuregase erhitzt, verwandelt sich derselbe bei 260° C. in gemeinen Phosphor.

Der gemeine Phosphor erleidet die Umwandlung in rothen Phosphor auch in einer trockenen sauerstofffreien Atmosphäre, unter Wasser im directen Sonnenlicht, selbst im zerstreuten Tageslicht. Von dem ihm beigemengten gemeinen Phosphor befreit man ihn durch Behandlung mit Schwefelkohlenstoff, Kalilauge von 1,30 spec. Gew., salpetersäurehaltigem Wasser, reinem Wasser und Trocknen in Kohlensäurestrome.

Der amorphe Phosphor ist im Ganzen weit indifferenter als der gemeine Phosphor (A. Schrötter).

Prüfung. Der Phosphor enthält häufig Arsen, wenn zur Bereitung des sauren phosphorsauren Kalkes arsenhaltige Schwefelsäure verwandt wurde; auch Schwefel und manche Metalle, z. B. Eisen, Blei, Antimon kommen als Verunreinigungen des Phosphors vor. Man reinigt ihn von diesen Beimischungen durch Schmelzen unter Wasser, dem $\frac{1}{8}$ Salpetersäure beigemischt ist und wiederholt diese Operation nach Umständen 2—3mal. Den Arsengehalt des Phosphors entdeckt man, wenn man ihn in Salpetersäure löst und durch die mit Wasser verdünnte Lösung einige Stunden Schwefelwasserstoffgas streichen lässt; der Arsengehalt setzt sich nach gelindem Erwärmen als gelbes Schwefelarsen ab. Den beigemischten Schwefel erkennt man in dieser Auflösung durch hinzugetröpfelte Lösung von salpetersaurem Baryt, welche einen weissen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt erzeugen wird, weil sich der Schwefel zu Schwefelsäure oxydirt hat.

Anwendung. Der Phosphor wird in Auflösungen innerlich und äusserlich angewandt, wobei für eine vollständige Auflösung Sorge zu tragen ist. In neuerer Zeit wird er als sehr wirksames Vertilgungsmittel der Ratten und Mäuse häufig angewendet. Man macht zu dem Zweck einen Kleister von Mehl, dem bei einer zum Schmelzen des Phosphors hinreichenden Temperatur dieser innig durch Rühren beigemischt wird. Er dient zur Bereitung der reinen Phosphorsäure und wird zur Darstellung von Reibzündhölzchen angewandt.

Leider ist hierdurch seine Verbreitung und die Kenntniss seiner Giftigkeit eine so allgemeine geworden, dass er nur zu häufig zu verbrecherischen Zwecken missbraucht wird.

Mit dem Sauerstoff bildet der Phosphor:

Phosphoroxyd	$= P^2O$.
Unterphosphorige Säure	$= PO$.
Phosphorige Säure	$= PO^3$.
Phosphorsäure	$= PO^5$.

Die Verbindungen des Phosphors mit Wasserstoff, H^2P und H^3P, so wie die mit den Halogenen und dem Schwefel sind nicht officinell.

Kohlenstoff.

Carboneum. Carbone. Carbon.

Symb. C. Aequivalent $C = 6$. ($\mathfrak{C} = C^2 = 12$.

Entdecker. Georg Ernst Stahl glaubte, dass sein Phlogiston, zu deutsch „das erste, eigentliche, gründliche brennliche Wesen" vorzüglich im Russ vorhanden sei. „Wer sollte meinen, dass in einem allerhellsten, flüssigsten, flüchtigsten Oele dasjenige, was es zum Oele, ja feuerabgebenden Gemenge macht, eine ganz undurchsichtige trockene und ohne Beitritt der Luft Feuerhitze beständig ertragende und vollkommen unflüchtige körperliche Materie sei? Lässt man Terpentinöl in einem Löffel am Lichte Feuer fangen und hält einen anderen Löffel darüber, so ist der darin sitzende Russ diese Materie (Stahl).

Erst Lavoisier stellte den Kohlenstoff als eigenthümliches Element auf, erkannte im Diamant den reinsten Kohlenstoff und zeigte die Zusammensetzung der Kohlensäure aus Kohlenstoff und Sauerstoff.

Vorkommen. Der Kohlenstoff ist die nie fehlende Grundlage aller organischen Körper, sowohl des Pflanzen- als des Thierreichs, in denen er mit Wasserstoff, oder mit Sauerstoff, oder mit beiden zugleich, oder unter Beitritt von Stickstoff, zuweilen von Schwefel und Phosphor verbunden ist. Die Ueberreste früherer Vegetationen liegen im Schoosse der Erde, als Steinkohlen, Braunkohlen und Torf aufgespeichert. Das Thierreich ist hinsichtlich seines Kohlenstoffbedarfs auf das Pflanzenreich angewiesen und dieses auf die Kohlensäure, welche theils aus der Verwesung organischer Körper hervorgeht, theils aus dem Erdinnern als Gas, oder im Quellwasser gelöst hervorströmt und der atmosphärischen Luft, die davon etwa $^1/_{2000}$ enthält, sich beimischt. In den

Kalkgebirgen und dolomitischen Gesteinen enthält die feste Erdrinde massenhaft aufgehäufte Kohlensäure an Kalk- und Talkerde gebunden, aus welcher Verbindung sie durch hohe Temperatur allein, oder unter Einwirkung von Kieselsäure und Wasser schon bei der Temperatur des siedenden Wassers abgeschieden werden kann. Gegen dieses massenhafte Vorkommen des Kohlenstoffs tritt sein Vorkommen als Anthracit, Graphit und Diamant in den Hintergrund.

Der Diamant, Adamas, die reinste aller natürlichen Kohlenstoffvarietäten, findet sich in Ostindien und Brasilien im angeschwemmten Lande.

Er stellt die nichtmetallische Modification des Kohlenstoffs dar, während Graphit die metallische; beide sind wieder durch Krystallisation von der amorphen Kohle aus organischen Stoffen verschieden.

Bisher noch nicht künstlich dargestellt; aller künstlich abgeschiedene Kohlenstoff ist entweder amorph oder graphitartig.

Der Diamant kommt als Oktaëder mit dessen Abänderungen, Würfel, Dodekaëder krystallisirt vor. Im reinsten Zustande ist er farblos, durchsichtig, von eigenthümlichen Glanze, häufig auch mannigfaltig gefärbt, von 3,55 spec. Gew. Der Diamant ist ein Nichtleiter der Electricität und als der härteste Körper, sowie seiner stark lichtbrechenden Eigenschaft wegen als Edelstein sehr geschätzt. Er kann im bedeckten Tiegel bis zum Weissglühen erhitzt werden, ohne sich zu verändern; bei hohen Hitzegraden verbrennt er an der Luft zu Kohlensäure. In schmelzendem Salpeter wird er durch den Sauerstoff der Salpetersäure zerstört, indem sich kohlensaures Kali bildet. In allen Lösungsmitteln ist er unlöslich.

Anwendung. Man benutzt den Diamant zum Glasschneiden und zum Schreiben auf Glas.

Graphit, Reissblei, Pottloh, Plumbago. (Vorkommen, phys. Eigenschaften siehe I. Band S. 23). Der Graphit unterscheidet sich vom Diamant durch seine Undurchsichtigkeit, stahlgraue Farbe und metallischen Glanz. Er kommt in sechsseitigen Tafeln krystallisirt vor, ist so weich, dass er sich fettig anfühlt und die Finger beschmutzt. Sein spec. Gewicht ist = 2,5. Der Graphit leitet die Electricität. In erhöhter Temperatur

und gegen Lösungsmittel verhält sich der reine Graphit wie reiner Kohlenstoff, wie Diamant, und ist wie dieser ohne Geschmack und Geruch. Das im Hoheisenofen mit C überladene Gusseisen scheidet beim Erstarren einen Theil des gelösten C in metallglänzenden Blättern von Graphit ab.

Der natürlich vorkommende Graphit ist stets mit Eisen verunreinigt, früher hielt man ihn daher für ein Kohleneisen.

Graphit von Wunsiedel gibt bloss 0,33 Proc. Asche, aus KO,Fe^2O^3 und SiO^2 bestehend. (Fuchs.) Regnault erhielt aus deutschem Graphit 95,12 Proc. Kohlenstoff und 5,73 Proc. Asche, die meistens aus Quarzkörnern bestand.

Graphit von Bustletown gab 95,4 Proc. Kohlenstoff, 0,6 Proc. Wasser und 4 Proc. SiO^2,Al^2O^3,Fe^2O^3 und Mn^2O^3 (Vanuxem.)

Reinster Graphit von Ceylon lässt bloss 1,2 Proc. Asche, anderer 6 Proc. aus Fe^2O^3 und Erden bestehend; Graphit vom Himalayagebirge enthält bloss 71,6 und englischer bloss 53,4 Proc. Kohlenstoff, das Uebrige ist Eisen, Thon und Kieselerde. (Prinsep.)

Zum pharmaceutischen Gebrauche benutzt man ihn als

Gereinigten Graphit.

Graphites depuratus. Graphite depurée.

Darstellung. Gewöhnlicher reiner Graphit, der reinste kommt von Borrowdale in Cumberland, wird fein zerrieben, mit Wasser geschlemmt, zugleich gut ausgewaschen, dann auf einem Filter gesammelt, der noch nasse Brei mit $^1/_6$ des angewandten Graphits Salzsäure und eben so viel Salpetersäure, die vorher mit 8 Theilen Wasser verdünnt worden, in einem Kolben übergossen und 24 Stunden lang unter öfterem Umrühren digerirt, dann die Flüssigkeit abgegossen und das Ungelöste so lange mit reinem Wasser ausgewaschen, als dieses noch das blaue Lakmuspapier röthet. Der auf einem Filtrum gesammelte Graphit wird getrocknet und aufbewahrt.

Nach Loewe reinigt man ihn durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron-Kali, längeres Glühen und successives Ausziehen mit Wasser, Salzsäure und Kalilauge.

Brodie reinigt den Graphit durch Behandlung mit chlorsaurem Kali und conc. Schwefelsäure. Solcher Graphit gibt bei wiederholter Einwirkung von stärkster Salpetersäure und chlorsaurem Kali

Krystalle von Graphitsäure $= C^{22}H^{4}O^{10} = HO,C^{22}H^{3}O^{9}$. Dies Verhalten deutet auf die noch nicht vernichtete organische Beschaffenheit des Graphits hin. (Brodie.)

Erklärung. Das Schlämmen und Auswaschen mit Wasser bezweckt theils die Entfernung organischer Beimischungen, theils möglichst feine Zertheilung des Graphits. Durch die Mischung von Salz- und Salpetersäure entsteht Königswasser, welches sämmtlichen Eisen- und Mangangehalt des Graphits zu den entsprechenden Chloriden auflöst. Diese können durch Auswaschen leicht und vollständig entfernt werden.

Eigenschaften und Prüfung. Der gereinigte Graphit unterscheidet sich vom rohen nur durch sein Verhalten gegen Königswasser, welches aus ersterem nichts mehr auflösen darf.

Der nach Loewe's Methode gereinigte Graphit hat nur 1,802 bis 1,844 spec. Gew. und verbrennt nach langem Glühen an der Luft ohne Rückstand.

Verunreinigung des Graphits durch SbS^{3} erkennt man durch den Antimonbeschlag und dem Geruch nach SO^{2} beim Glühen auf Kohle vor dem Löthrohr.

Anwendung. Der gereinigte Graphit dient sowohl zum äussern als innerlichen Arzneigebrauche. Der rohe Graphit mit Thon gemengt gibt die Masse, aus welcher die Ypser oder Passauer Schmelztiegel gemacht werden, die sich besonders zu Metallreductionen eignen.

Der Anthracit, die sogenannte harzlose Steinkohle, steht der organischen Steinkohle nahe und enthält neben 90—92 Proc. Kohlenstoff, 1,45—4 Proc. Wasserstoff, auch kleine Mengen von Sauerstoff und Stickstoff und sehr wechselnde Mengen von Asche. Wird als Brennmaterial benutzt.

Die Steinkohle ist wasserstoffreicher als der Anthracit. Man unterscheidet

1) Backkohlen, welche beim Erhitzen im Verschlossenen sich aufblähen und eine schwammige, poröse Kohle hinterlassen. Sie sind die sauerstoffärmsten und geben das beste und meiste Leuchtgas, namentlich die sogenannte Cannelkohle.

2) Sinterkohlen, die im Verschlossenen erhitzt nur zusammensintern; sie sind sauerstoffreicher als die Backkohlen.

3) Sandkohlen; sie schmelzen bei der trockenen Destillation gar nicht und hinterlassen Cohks (Coaks) von der Form der Steinkohle. Sie enthalten den meisten Sauerstoff und geben die meiste Asche.

Regnault fand in

	C	H	O	Asche
Backkohle	83,75 bis 89,5	— 4,83 bis 5,66	— 4,67 bis 8,04	— 1 bis 3 Proc.
Sinterkohle	72,94 bis 75,4	— 5,45 bis 5,70	— 17,53 bis 17,91	— 1 bis 4 „
Sandkohle	63,88 bis 71,71	— 4,58 bis 4,85	— 18,11 bis 21,67	— 2,5 bis 13 „

Alle Steinkohlen enthalten ausserdem noch Stickstoff (nach Fresenius 0,4—3 Proc.); sodann Schwefeleisen. Der Aschengehalt steigt zuweilen bis auf 28 Proc. Diese Asche besteht aus Thon und Eisenoxyd; sie ist frei von Alkalien. Die Produkte der trockenen Destillation der Steinkohlen sind gasförmig, flüssig und fest. Unter den gasförmigen steht obenan das ölbildende Gas oder Leuchtgas par excellence, welchem Sumpfgas, Kohlenoxydgas, Kohlensäuregas, Wasserstoffgas und Stickgas beigemengt sind. Unter den tropfbarflüssigen Bestandtheilen sind wässerige und ölige zu unterscheiden; in dem Wasser ist kohlensaures Ammoniak gelöst.

Der Steinkohlentheer liefert bei seiner fractionirten Destillation etc. sauerstofffreie ätherische Oele (Benzol, Toluol u. s. w.), sauerstoffhaltige saure (Phenol oder Carbolsäure u. a.), und stickstoffhaltige basische Oele (Anilin u. A.)

Unter den festen Produkten ist das flüchtige krystallisirbare Naphtalin $C^{20}H^{8}$ zu nennen, Pech und Asphalt, sodann endlich Coaks, d. h. Steinkohlen-Kohle.

Das meiste Leuchtgas liefert die Cannelkohle, nämlich 1 Pfund derselben $4\frac{1}{2}$ Kubikfuss Gas.

Die Braunkohlen sind theils holzförmig, theils erdig.

N. Graeger fand in kurhessischen Braunkohlen vom Meissner u. s. w. 36,6—82 Proc. Kohlenstoff, 4,2—5,7 Wasserstoff, 6—21,6 Proc. Sauerstoff, einschliesslich kleiner Mengen Stickstoff, 0,7—9,3 Proc. Schwefel und 2,3—47 Proc. Asche.

Bei der trockenen Destillation der Braunkohlen erhält man einen Theer, aus welchem sauerstofffreie ätherische Oele zur Beleuchtung tauglich (Photogen und Solaröl), so wie das zur Kerzenbereitung dienende Paraffin gewonnen werden.

Der Torf, durch Vermoderung von Moosen, Tangen, Binsen und Riedgräsern entstanden, besitzt bald noch deutliche Pflanzenstructur,

bald ist er dichter (Pechtorf), bald erdig. Sein Kohlenstoffgehalt steigt auf 60 Proc., der Sauerstoffgehalt beträgt bis 30 Proc. Die Asche wechselt von 1 — 30 Proc. Alkalien und phosphorsaure Salze fehlen gewöhnlich in der Torfasche. (Fresenius.) Auch Torf liefert Leuchtöle (Turfol) durch trockne Destillation.

Pflanzenkohle.

Carbo vegetabilis. Charbon végétal. Charcoal of wood.

Wenn Pflanzenkörper bei Abschluss der Luft geglüht werden, so hinterlassen sie eine Kohle, welche beim Zutritt der Luft weiter verbrennt und bis auf einen feuerfesten Antheil, die Asche, verflüchtigt wird. Ausser diesen feuerbeständigen Stoffen enthält die Pflanzenkohle noch einen Gehalt an Sauerstoff und Wasserstoff, daher Wasserstoffkohle. Weissgeglühte Zuckerkohle enthält noch 3,1 Proc. Sauerstoff und 0,6 Proc. Wasserstoff; nach nochmaligem dreistündigem Glühen im stärksten Gebläsefeuer enthält diese Kohle noch 0,5 Proc. Sauerstoff und 0,2 Proc. Wasserstoff. (Erdmann und Marchand.)

Das Aeussere der Kohle ist verschieden nach den Stoffen, aus welchen sie bereitet wurde. Wenn die verbrannten Körper unschmelzbar waren, zeigt die Kohle noch ihre Struktur. Schmelzende Körper hinterlassen eine poröse Kohle. Die Kohle ist rein schwarz, oft schwach metallglänzend, wie der reine Kohlenstoff geruch- und geschmacklos und unlöslich in Wasser, Weingeist, verdünnten Säuren und alkalischen Flüssigkeiten. Eine besonders schätzbare Eigenschaft der Kohle ist ihr Vermögen, Gasarten und Farbestoffe aufzunehmen und zurückzuhalten. Nicht alle Kohlen sind hierzu gleich geschickt; die Fähigkeit hängt besonders von ihrer Struktur ab; eine frischausgeglühte, mässig poröse Kohle zeigt diese Eigenschaft in hohem Grade. Folgende Kohlenarten finden wir in den Apotheken:

I. Reine Holzkohle, Carbo ligni purus. Zur Darstellung wählt man leichte Holzarten, z. B. Holz der Linden- und Tannenbäume, welches in verschlossenen Schmelztiegeln geglüht wird, bis sich keine Dämpfe mehr aus denselben entwickeln. Es können aber auch geeignete poröse Kohlen des Kohlenvorrathes ausgesucht und gröblich gepulvert werden. Dieses Pulver wäscht man mit reinem Wasser so lange aus, als dieses das geröthete Lakmuspapier noch blau färbt, troknet die gewaschene Kohle und glüht sie in einem, bis auf eine kleine Oeffnung verschlossenen Tiegel so lange

als aus derselben noch Dämpfe hervorkommen. Die erkaltete Kohle wird dann in sehr wohl zu verschliessenden Gefässen aufbewahrt. Im Grossen wird die Holzkohle gewonnen durch Verkohlung in Meilern, oder in Haufen, oder in geschlossenen Cylindern, oder in eigenen Verkohlungsöfen.

Erklärung. Das Holz, so wie die meisten organischen Körper, besteht aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Bei'm Erhitzen desselben unter Abschluss der Luft entweicht der Sauerstoff in Verbindung mit Kohlenstoff als Kohlenoxydgas; zugleich verbindet sich ein Theil Kohlenstoff mit Wasserstoff zu Kohlenwasserstoffgas. Neben diesen gasförmigen Produkten treten auch tropfbarflüssige Destillationsprodukte auf, nämlich Holzessig und Holztheer. Im ersteren ist Essigsäure, Holzgeist u. s. w. gelöst, im Holztheer sind Kreosot und ähnliche Körper vorhanden. Ein noch überschüssiger Theil Kohlenstoff bleibt mit wenig Sauerstoff und Wasserstoff verbunden als Kohle zurück, der auch die anorganischen Bestandtheile beigemischt sind. Durch Auskochen der gepulverten Kohle mit Wasser werden die löslichen der letztern entferut und durch abermaliges Glühen der Kohle wird das zurückgehaltene Wasser ausgetrieben. Die Kohle muss in festverschlossenen Gefässen aufbewahrt werden, weil sie sonst Gasarten absorbirt und an Wirksamkeit verliert.

Eigenschaften. Eine reine Holzkohle liefert ein rein schwarzes Pulver und muss als Carbo ligni praeparatus so fein zerrieben werden, dass sich keine glänzenden Splitterchen mehr in dem Pulver erkennen lassen.

Anwendung der Holzkohle.

1) Als Heitzmaterial (1 Pfund Kohlenstoff entwickelt 7912, Wärmeeinheiten bei seiner Verbrennung, 1 Pfund Holzkohlen 7300, 1 Pfund Steinkohlen 4575 — 5625, 1 Pfund Torf 1200 — 1725, 1 Pfund Holz 2970 — 3480, 1 Pfund Weingeist 6909 und 1 Pfund Wasserstoff 24,000 Wärmeeinheiten. Mit 1 Pfund zu HO verbrenden Wasserstoff können sonach 240 Pfund Wasser, mit 1 Pfund zu CO^2 verbrennenden C 79,12 Pfund Wasser von 0° C. auf 100° C. erwärmt werden.)

2) Als Reductions- nud Desoxydationsmittel, besonderer zur Abscheidung der Metalle aus ihren Oxyden.

3) Als Luftreinigungmittel, wegen ihrer Fähigkeit, Gase zu verschlucken; namentlich die leicht zu Flüssigkeiten verdichtbaren, z. B. Ammoniakgas.

4) Als Reinigungsmittel faulig gewordenen Wassers.

5) Als fäulnisswidriges (antiseptisches) Mittel.

6) Als Entfuselungsmittel des Branntweins, wo sie frischgeglüht und in kleinen Stücken, nicht als Pulver benutzt wird.

7) Als Entfärbungsmittel gefärbter Flüssigkeiten. Thierkohle entfärbt jedoch kräftiger als Pflanzenkohle.

8) Zur Bereitung des Schiesspulvers, wozu besonders sogenannte Rothkohle empfohlen wird.

9) Zur Bereitung von Zahnpulvern. Einen Apparat zur Erzeugung äusserst feinen Kohlenpulvers, gestützt auf Verstäuben desselben, beschrieben Auger und Mohr. (Lehrb. d. pharm. Technik 2. Aufl. S. 290.)

10) Platinirte Holzkohle, dargestellt durch Eintauchen von Kohle in Platinchloridlösung und Ausglühen empfiehlt Stenhouse zu Respiratoren zu verwenden, so wie für medicinische Zwecke überall da, wo bisher gewöhnliche Kohle äusserlich und innerlich angewendet wurde. Sie bewirkt wie Platinschwamm die Verbindungen des Wasserstoffgases mit Sauerstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur.

II. Vegetabilischer Mohr, Aethiops vegetabilis, wird durch Verkohlung des Meertangs, Fucus vesiculosus, im Tiegel wie die Holzkohle bereitet. Er stellt ein schwarzes, salzig schmeckendes Pulver dar und zeichnet sich vor den andern Kohlen durch einen Jodgehalt aus. Die Meertangkohle wird innerlich angewandt.

III. Russ, Fuligo, wird durch Verbrennen harzreicher Hölzer erhalten, wenn zu den aus denselben entweichenden Dämpfen nur so viel Luft gelassen wird, dass nur der Wasserstoff des Kohlenwasserstoffes verbrennen kann. Der Kohlenstoff desselben scheidet sich dann als ein sehr leichtes, schwarzes, zartes Pulver ab, welches in eigenen Kammern aufgefangen wird.

Zusammensetzung des Kienrusses nach Braconnot: 79 Proc. feinzertheilte Kohle, 5,3 Proc. harzartige Substanz und 1,7 Proc. Retinasphalt (beide durch Terpentinöl ausziehbar), 0,5 Proc. Ulmin, 3,3 Proc. schwefelsaures Ammoniak, 0,8 Proc. schwefelsaurer Kalk, 0,4 Proc. schwefelsaures Kali, 0,3 Proc. phosphorsaurer Kalk und Eisenoxyd und das an 100 fehlende Sand.

IV. Glanzruss, Fuligo splendens, Suie; setzt sich bei'm Verbrennen des Holzes aus den entweichenden Dämpfen in den Schornsteinen ab. Man wählt vorzugsweise solchen, welcher sich durch Verbrennen des Buchenholzes bildet. Er stellt eine feste,

schwarzglänzende, brüchige Masse dar, welche bei gelinder Wärme zu einer pechartigen Masse zusammenschmilzt, riecht eigenthümlich brenzlich und schmeckt unangenehm, zugleich salzig. Er enthält humussaures Kali als vorwaltenden Bestandtheil und wird mit Weingeist ausgezogen als Tinctura Fuliginis, in Abkochungen, und Salben beigemischt, angewandt.

Zusammensetzung des Glanzrusses nach Braconnot: 30,20 Proc. Ulminsäure, 20 Proc. stickstoffhaltige Substanz, 0,5 Proc. scharfbittere im Aether lösliche Substanz (Asbolin), 3,85 Proc. feinzertheilte Kohle, 10,48 Proc. essigsaure Salze (4,10 Proc. essigsaures Kali, 5,65 essigsaurer Kalk, 0,53 essigsaure Talkerde, 0,20 essigsaures Ammoniak), 5 Proc. schwefelsaurer Kalk, 1,50 Proc. phosphorsaurer Kalk nebst Eisenoxyd, 0,36 Proc. Chlorkalium, 14,66 Proc. kohlensaurer Kalk, 0,95 Proc. Kieselerde und 12,50 Proc. Wasser. Also eingetrockneter Theer mit Aschenbestandtheilen und essigsauren Salzen.

V. Brodkohle, Carbo panis, gehört zur vegetabilischen Kohle, hat aber auch Stickstoffkohle beigemischt, welche von dem reichen Gehalte des Brodmehls an Kleber herrührt. Man benutzt dazu gewöhnlich die harten Brodkrusten und brennt sie nicht vollständig zu Kohle, so dass sie gepulvert ein braunschwarzes Pulver bilden, welches zu Zahnpulver angewandt wird.

Thierkohle.

Carbo animalis. Charbon animal.

Wird durch Glühen stickstoffhaltiger thierischer Körper bei Abschluss der Luft erhalten. Gewöhnlich benutzt man dazu Knochen, Knorpel, getrocknetes Blut. Die hierdurch gewonnenen Kohlenarten unterscheiden sich wie die verschiedenen vegetabilischen, und stimmen darin überein, dass sie sämmtlich stickstoffhaltig, Stickstoffkohlen, sind. Sie theilen übrigens viele Eigenschaften, mit der Pflanzenkohle, nur ist die Thierkohle schwieriger einzuäschern. Die Eigenschaft, organische Körper aufzunehmen, hat die Thierkohle in höherem Masse als die Pflanzenkohle; sie ist auch fähig, manche Metalle aus ihren Auflösungen zu entfernen, z. B. Blei, Eisen, Kupfer, während sie Quecksilber nicht zu entfernen vermag. Sie entfernt sonach jene Metalle, welche auch mit Cyan (Kohlenstickstoffgas) eine unlösliche Verbindung bilden. Als Arten der thierischen Kohle sind zu erwähnen:

1) Fleischkohle, Carbo carnis. Kalb- oder Hammelfleisch, besonders knorpelige Stücke, geben beim Verbrennen eine sehr poröse, buntangelaufene, glänzende Kohle, ohne kenntliche Struktur ihrer Abstammung. Sie wird sehr fein zerrieben, in gut verschlossenen Gefässen znm innerlichen Gebrauche aufgehoben.

2) Blutlaugenkohle, Carbo lixivii sanguinis. Wird gelegentlich in Berlinerblaufabriken gewonnen, oder dargestellt, indem man 5 Theile getrocknetes Blut und 1 Theil Pottasche innig mischt und in einem bedeckten Tiegel vollständig ausglüht. Die zurückgebliebene kohlige Masse wird mit reinem Wasser vollständig ausgewaschen, dann mit verdünnter reiner Salzsäure ausgekocht und auf's Neue mit Wasser ausgewaschen, bis dieses nicht mehr sauer reagirt. Diese Kohle eignet sich ihrer porösen Eigenschaften wegen besonders zum Entfärben.

3) Knochenkohle, Ossa usta nigra, schwarzgebranntes Elfenbein, Ebur ustum nigrum. Wird in Knochenbrennereien aus den festen Röhrenknochen vierfüssiger Thiere gewonnen; früher benutzte man dazu Elfenbein, welches zu diesem Zwecke keine Vorzüge vor den Knochen hat. Die gebrannten Knochen unterscheiden sich von den übrigen thierischen Kohlen durch ihren bedeutenden Gehalt an phosphorsaurem Kalk. Man wendet sie in Zuckerraffinerien zum Entfärben an, sobald die Flüssigkeit, welche entfärbt werden soll, sauer ist, muss die Knochenkohle vorher gereinigt werden, welches durch Kochen mit verdünnter Salzsäure und nachheriges Auswaschen vollkommen erreicht wird. In diesem Zustande eignet sie sich ebenfalls sehr zum Entfärben; ausserdem wird sie in der Technik noch zur Bereitung von Stiefelwichse benutzt; die bei der Zuckerfabrikation ausgenutzte auch zur Düngerbereitung (zu sogenannten Kalksuperphosphaten).

4) Schwammkohle, Carbo Spongiae. Waschschwämme, am besten grobe Pferdeschwämme, werden durch Klopfen mit einem hölzernen Hammer von allen Concretionen befreit und dann in einem bedeckten Tiegel, dessen Fugen mit Lehm verschmiert werden, gebrannt; am besten ist es, sie nur so weit zu rösten, dass sie braunschwarz und brüchig erscheinen. Die Schwammkohle ist ebenfalls jodhaltig und verdankt diesem Gehalte ihre Wirksamkeit. In den vollständig verbrannten Schwämmen ist das Jod grösstentheils verflüchtigt. Die gepulverte Schwammkohle wird

ebenfalls in wohlverschlossenen Gläsern aufbewahrt. Ihre Zusammensetzung siehe oben bei'm Jod. Mit Wasser ausgekocht gibt sie ihr Jod als NaJ ab.

Mit dem Sauerstoff bildet der Kohlenstoff:

Kohlenoxyd $= C^2O^2$.
Kohlensäure $= CO^2$ (oder $\cancel{C}O^2 = C^2O^4$).

Noch einige aus Kohlenstoff und Sauerstoff bestehende Körper sind Gegenstand der organischen Chemie, so Oxalsäure, Mesoxalsäure, Krokonsäure, Rhodizonsäure und Mellithsäure.

Mit dem Wasserstoff bildet der Kohlenstoff:

Einfachkohlenwasserstoff, Oelbildendes Gas $= C^4H^4$.
Halbkohlenwasserstoff, Sumpfluft $= C^2H^4$.

Eine sehr grosse Menge anderer Kohlenwasserstoffarten werden in der organischen Abtheilung abgehandelt.

Mit dem Stickstoff stellt der Kohlenstoff das Cyan dar $= C^2N$.

Schwefel und Kohlenstoff verbinden sich zu Schwefelkohlenstoff $= CS^2$ (oder $\cancel{C}S^2 = C^2S^4$).

Bor.

Syn.: Boratium, Boronium, Boron, Bora, Bore.

Symb. B. Aequiv. B = 11.

Entdecker. Homberg entdeckte 1702 im Borax die Boraxsäure; 1808 zerlegten Gay-Lussac und Thénard und gleich darauf H. Davy diese Säure in Sauerstoff und das bis dahin unbekannte Bor. Doch erhielten sie es nur amorph; die krystallisirten graphit- und diamantartigen Modificationen desselben stellten H. Sainte Claire Deville und Wöhler 1857 dar.

Vorkommen. Als Borsäure im Wasser kleiner heisser Seen (Laguni) im Toskanischen, in welche aus dem vulkanischen Boden borsäurehaltige Dämpfe aufsteigen, gelöst. Am Rande derselben krystallisirt Borsäurehydrat $HO,BO^3 + 2HO$ als sogenannter Sassolin.

Im Borax oder Tinkal $= NaO,2BO^3 + 10HO$ an den Ufern gewisser tibetanischer Seen.

Im Borocalcit, Boracit, Datolith, Turmalin und einigen anderen Mineralien. In manchen Mineralquellen in geringer Menge. Nach Wittstein auch in manchen Pflanzenaschen.

Darstellung.

a) Des amorphen Bors. Durch glühende Schmelzung entwässerte und nach dem Erkalten gepulverte Borsäure wird mit gleichen Mengen zerschnittenen Kaliums in einem Flintenlaufe einige Minuten lang rothgeglüht, die erkaltete Masse mit sehr verdünnter Salzsäure ausgekocht, mit Wasser ausgewaschen und bei gelinder Wärme getrocknet (Gay-Lussac und Thénard).

$$7BO^3 + 3K = 3(KO,2BO^3) + B.$$

Nach Berzelius erhält man das Bor durch Glühen des Fluorbor-Fluorkaliums mit Kalium.

$$KF,BF^3 + 3K = 4KF + B.$$

b) Das graphitartige Bor erhält man durch Schmelzen von Fluorbor-Fluorkalium mit Alumium unter Zusatz eines als Flussmittel dienenden Gemenges gleicher Theile Chlorkaliums und Chlornatriums.

Man erhält alsdann kleine Massen von Boralumium, welche bei'm Auflösen in Salzsäure das Bor in der graphitartigen Modification hinterlassen (in ähnlicher Weise wie Gusseisen den graphitartigen Kohlenstoff). Wöhler und Deville.

c) Des diamantartigen Bors. Die Entdecker desselben schmelzen in einem Kohlentiegel 100 Gramme geschmolzen gewesene zerkleinerte Borsäure mit 80 Grammen Alumium in dicken Stücken zusammen.

Der Kohlentiegel wird, unter Ausfüllung der Zwischenräme, in einen Graphittiegel gesetzt und das Ganze in einen Windofen gestellt, in welchem man die zum Schmelzen des Nickels nöthige Hitze leicht hervorbringen kann. Man erhitzt 5 Stunden lang so stark als möglich und entfernt stets die Schlacken, die den Ofenrost verstopfen könnten. Nach dem Erkalten zerschlägt man den Tiegel und findet darin zwei deutlich gesonderte Schichten: eine glasige, aus borsaurer Thonerde bestehende und eine metallische, eisengraue blasige Schicht, die leicht erkennbare Krystalle von diamantartigem Bor enthält. Letztere Schicht besteht aus Alumium, das seiner ganzen Masse nach von krystallischem Bor durchsetzt ist. Sie wird mit siedender Natronlauge von mittlerer Concentration behandelt, welche das Alumium auflöst; um vorhandenes Eisen zu beseitigen, kocht man die Masse mit Salzsäure und zur Entfernung von Spuren von Silicium erhitzt man die Borkrystalle mit einem Gemisch aus Flusssäure und Salpetersäure.

Den Borkrystallen sind Blättchen von Thonerde beigemengt, die mechanisch ausgelesen werden müssen, da eine chemische Trennung noch nicht angegeben werden kann.

Erklärung des Processes:

$$4BO^3 + 4Al = Al^2O^3,3BO^3 + (B + 2Al)$$

$$\text{und } (B + 2Al) + NaO,3HO = (NaO,Al^2O^3) + 3H + B.$$

Eigenschaften des Bors.

Das diamantartige Bor krystallisirt in Formen des quadratischen Systems (es ist mit dem Zinn isomorph). Es zeigt verschiedene Farben, von Dunkelgranatroth, selbst in dünnen Schichten undurchsichtig, bis zum Honiggelben, wo es alsdann durchsichtig ist. Spec. Gew. = 2,68 (also grösser als das der Borsäure, deren Dichtigkeit = 1,83). Die Härte des Bors ist stets weit grösser, als die des Korunds und kommt der des Diamants nahe. Gewöhnlich hält das Bor noch kleine Mengen Alumium und Kohlenstoff zurück. Dabei zeigt sich, dass mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt die Durchsichtigkeit der Borkrystalle steigt; dies kann nur erklärt werden, wenn man darin den Kohlenstoff in der Diamantmodification anwesend annimmt.

Die Borkrystalle sind in hohem Grade diamantglänzend. Dicke Krystalle lassen das Licht nicht mehr hindurch und erscheinen metallglänzend.

Das krystallische Bor oxydirt sich erst bei der Verbrennungstemperatur des Diamants oberflächlich zu Borsäure, welche schmilzt und das darunter liegende Bor vor weiterer Oxydation schützt. In einer Atmosphäre von Chlorgas entzündet sich das rothglühende Bor und verbrennt zu Chlorborgas. Dabei beobachtet man ein ähnliches Aufschwellen der Krystalle wie bei'm Verbrennen der Diamanten im Sauerstoffgase. Alle Säuren, sowohl reine als gemischte, greifen weder kalt noch erhitzt das krystallische Bor an.

Bei starker Rothgluth mit saurem schwefelsauren Kali erhitzt oxydirt sich das Bor zu Borsäure, unter Entwickelung von schwefeliger Säure.

Siedende Natronlauge greift die Borkrystalle nicht an; ein Gemenge von Aetznatron und kohlensaurem Natron löst dieselben aber bei Rothglühhitze auf. Schmelzender Salpeter wirkt nicht auf dieselben ein. Unter allen Elementen ist sonach das Bor dasjenige, welches durch chemische Agentien am schwierigsten angegriffen wird.

Auf Platinblech vor dem Löthrohr erhitzt, erzeugt das Bor nicht sehr schwer schmelzbares Borplatin.

Das graphitartige Bor bildet hexagonale Blättchen, etwas röthlich, gewöhnlich aber in Glanz und Form dem Kohlenstoffgraphit und dem graphitischen Silicium ähnlich. Immer undurchsichtig. Es lässt sich wegen seiner lockeren Beschaffenheit von dem diamantartigen Bor durch Schlämmen mit Wasser trennen.

Das amorphe Bor bildet sich auch als Nebenprodukt bei der Darstellung des diamantartigen, da wo eine kleine Alumiumkugel mit überschüssiger Borsäure zusammen erhitzt wurde. Das abgeschiedene Bor findet dann nicht Alumium genug, um sich darin zu lösen und nach Beendigung der Reinigung durch Säuren und Alkalien findet man ein hellchocoladebraunes Pulver von amorphem Bor. Sammelt man dasselbe auf einem Filter und zündet nach dem Trocknen das Papier an, so verbrennt alles amorphe Bor sehr leicht zu Borsäure, während alles graphit- und diamantartige Bor unverändert in der Filterasche zurückbleibt.

Das amorphe Bor ist dunkelgraulichbraun, undurchsichtig, zerreiblich, geruch- und geschmacklos, unschmelzbar, feuerbeständig. Durch Zusammenschmelzen mit Alumium lässt sich das amorphe Bor auflösen und es scheidet sich bei'm Erstarren der Schmelze graphit- oder diamantartiges Bor aus.

Das Bor hat gleich dem Titan die Eigenschaft, bei hoher Temperatur sich unmittelbar mit dem Stickgas der atmosphärischen Luft zu verbinden.

Alles amorphe Bor, welches bei dem Erhitzen mit Alumium nicht von demselben aufgelöst wird, verwandelt sich durch Aufnahme des Stickgases der glühenden Ofenluft in weisses Stickstoffbor, das bei'm Schmelzen mit Kalihydrat Ammoniak entwickelt.

Amorphes Bor im Wasserdampfe rothgeglüht gibt Wasserstoffgas und Borsäure; im Ammoniakgase geglüht, gibt das Bor Stickstoffbor unter Abscheidung von Wasserstoffgas; im Schwefelwasserstoffgas geglüht Wasserstoffgas und weisses glasiges Schwefelbor (oder Schwefelwasserstoff-Schwefelbor?). Im Chlorwasserstoffgas geglüht verwandelt sich das amorphe Bor in gasförmiges Borchlorid BCl^3, welches bei Abkühlung zu farbloser, stark rauchender Flüssigkeit wird, die bei + 17° C. siedet. Borbromid BBr^3 ist eine bei 90° C. siedende stark rauchende Flüssigkeit. Borjodid und

Borwasserstoff konnten bis jetzt nicht dargestellt werden, ebensowenig ein anderes Oxyd als die Borsäure BO^3.

Pharmaceutische Anwendung finden von den Verbindungen des Bors nur die Borsäure und der Borax.

Silicium.

Syn.: Kiesel.

Symb. Si. Aequivalent Si = 14 (wenn Kieselerde = SiO^2).

Entdecker. Berzelius entdeckte 1823 die Darstellung des amorphen Siliciums; H. Sainte Claire Deville und H. Caron, sowie Wöhler stellten 1857 zuerst das graphitartige und das diamantartige Silicium dar.

Vorkommen. Mit Sauerstoff verbunden als Kieselerde oder Kieselsäure, deren Formel von Berzelius der Schwefelsäure SO^3 analog = SiO^3 angenommen wurde, von O. B. Kühn, Gaudin, L. Gmelin und anderen aber der Kohlensäure CO^2, Zinnsäure SnO^2, Titansäure TiO^2 und Zirkonerde ZrO^2 analog = SiO^2 geschrieben wird; letztere Formel ist hier benutzt.

Die Kieselerde kommt theils frei (als Quarz, Opal u. s. w.), theils mit Basen verbunden, in den Silicaten oder kieselsauren Salzen, ganze Gebirgsmassen bildend, vor und macht den grössten Theil der festen Erdrinde aus. Besonders sind es die Alkali-, Erdalkali-, Thonerde-, Eisenoxydsilicate und Doppelsilicate, welche sich neben der freien Kieselerde an der Felsbildung betheiligen: Feldspathe, Zeolithe, Glimmer, Augite, Hornblenden, Talke, Thone, Serpentine u. s. w. Ein Theil der massenhaft abgelagerten Kieselerde hat schon den Weg durch die lebenden Organismen genommen und findet sich in den zierlichsten, mikroskopischen, organischen Formen als Kieselguhr u. dgl. abgelagert.

In untergeordneten Mengen treten auch Fluorsilicium-Verbindungen und borsaure Salze in der Natur, die Silicate begleitend, auf.

Darstellung.

a) des amorphen Siliciums. Nach Berzelius lässt man Kalium auf Fluorsilicium-Fluorkalium in der Hitze einwirken und wäscht die leberbraune Masse mit Wasser aus, wobei das amorphe Silicium als dunkelbraunes Pulver zurückbleibt.

Anstatt des Kaliums kann man nach Deville auch Natrium zu dieser Zersetzung anwenden

$$(KF,SiF^2) + 2K = 3KF + Si.$$

Nach Deville erhält man obsidianartig geschmolzenes Silicium durch Zusammenschmelzen von Glaspulver mit Natrium. Das dazu taugliche Glas stellt man sich aus 21 Th. kohlensaurem Kali, 27 Th. reinstem kohlensauren Kalk und 98 Th. Kieselerde dar, die man im Platintiegel schmilzt.

b) Graphitartiges Silicium erhält man nach Wöhler durch Einwirkung von Alumium auf sein 20—40faches Gewicht sehr trockenen Fluorsilicium-Fluorkaliums oder -natriums im hessischen Tiegel bei Silberschmelzhitze. Nach ¼stündigem Schmelzen lässt man erkalten und findet im Grunde des Tiegels einen Metallklumpen, den man nacheinander mit Salzsäure und Flusssäure auskocht. Das graphitartige Silicium bleibt in sechsseitigen Tafeln ungelöst.

Nach Deville erhält man bei'm Zusammenschmelzen des Alumiums mit einem Gemenge von pulverisirtem Quarz und reinem Glas bei Weissgluht ein Silicium-Alumium, welches mit Säuren gekocht graphitartiges Silicium hinterlässt, dem auch Nadeln von diamantartigem Silicium beigemengt sind.

Bringt man in ein Glasrohr, dessen Innenwand man mit feinen Glimmerblättchen überzogen hat, mehre Porzellannäpfchen mit Natrium und leitet trockenes Wasserstoffgas, welches mit den Dämpfen des Chlorsiliciums beladen ist, durch die Röhre, während diese zum Rothglühen erhitzt wird, so erhält man nach beendigter Reaction ein Gemenge von Chlornatrium und Silicium, welches bei'm Auswaschen mit Wasser das Silicium hinterlässt, der heftig geglühten Kohle gleichend, im Sonnenlichte glimmerartig glänzend unter Kochsalz im Kohlentiegel zu dunkelstahlgrauen Kugeln zusammenschmelzbar, vom Glanz des Spiegeleisens, sehr brüchig, Glas mit Leichtigkeit ritzend und schneidend.

c) Diamantartiges (octaëdrisches) Silicium. Ein Apparat, welcher trockenes Wasserstoffgas liefert, ist mit einer tubulirten Glasretorte durch den Tubus in Verbindung. Durch den Tubus geht noch eine Trichterröhre, deren Spitze in etwas am Boden der Retorte befindliches Quecksilber taucht.

Der Retortenhals ist vermittelst eines durchbohrten Korkes mit einer Porzellanröhre in Verbindung, in welcher mehre Porzellan-

näpfchen aufgestellt sind, jedes mit 10 Grammen eisenfreiem Alumium belegt. Am anderen Ende des Porzellanrohrs fügt man einen gekrümmten Vorstoss an, der in eine abgekühlte Flasche mündet, in welcher sich das unzersetzt entweichende Chlorsilicium verdichtet. Den ganzen Apparat erfüllt man nun mit Wasserstoffgas, erhitzt das Porzellanrohr zum lebhaften Rothglühen, giesst Chlorsilicium in die Retorte und bringt es durch Erhitzen der letzteren zum Verdampfen.

Die Reduction des Siliciums geht unter Funkensprühen vor sich. Nach beendigter Reduction findet man in den Porzellannäpfchen grosse schöne Siliciumnadeln von dunkeleisengrauer Farbe mit röthlichem Wiederschein (dem Eisenglanz ähnlich), Glas ritzend und schneidend.

Auch durch Glühen des Alumiums im Fluorsiliciumgase erhält man irisirende Nadeln von Silicium, die mit Würfeln von Fluoralumium gemengt sind (einem mineralogischen Handstück von Eisenglanz und Flussspath gleichend). Deville.

Nach demselben Chemiker lässt sich auch Zink zur Siliciumgewinnung benutzen, da es schmelzend das Silicium lösen kann und bei'm Erkalten dasselbe wieder auskrystallisiren lässt. Man erhitzt einen irdenen Tiegel zum Rothglühen und trägt ein sorgfältig bereitetes Gemenge von 3 Th. Fluorsilicium-Fluorkalium, 1 Th. in kleine Stückchen zerschnittenem Natrium und 1 Th. gekörntem Zink in denselben ein.

Man erhält einige Zeit bei Rothgluht, hütet sich aber, Zink verdampfen zu lassen. Nach dem Erkalten findet man im Grunde des Tiegels eine Zinkmasse, welche von langen Siliciumnadeln durchsetzt und besetzt ist; um letztere zu isoliren, löst man das Zink in Salzsäure auf und kocht den Rückstsnd mit Salpetersäure.

Erhitzt man das siliciumhaltige Zink stärker, so verdampft das Zink nach und nach, und das Silicium schmilzt zu einer Masse zusammen.

Nach Wöhler schmilzt man 1 Th. Alumium mit 5 Th. Wasserglas (kiesels. Kali oder Natron) und 10 Th. Kryolith (natürlichem Fluoralumium-Fluornatrium) in einem hessischen Tiegel zusammen und erhält die Masse etwa ½ Stunde im Flusse. Das gepulverte Wasserglas wird mit dem gepulverten Kryolith gemengt, der Tiegel damit zur Hälfte gefüllt, das Alumium in einem Stück darauf gelegt und mit der anderen Hälfte des pulverigen Gemenges bedeckt. Man erhält so dunkeleisenschwarze mit Silicium

ganz gesättigte Alumiummassen, deren Oberflächen mit glänzenden 3- und 6seitigen Tafeln von Silicium bedeckt sind. Wirft man die noch glühende Masse in's Wasser, so fliesst ein Theil Alumium heraus und das Silicium bleibt als zackig-krystallinische Masse zurück.

Eigenschaften des Siliciums. Das diamantartige Silicium krystallisirt in Formen des regulären Systems, zeigt aber eine bemerkenswerthe Neigung zu rhomboëdrischen Typen. Es bildet gewöhnlich lange Nadeln, welche Aggregate von Octaëdern sind, die in der Richtung einer octaëdrischen Axe aneinander gereiht und mit einander verwachsen sind. Wie der Kohlendiamant hat der Siliciumdiamant Neigung gekrümmte Flächen zu bilden. Dunkeleisengrau mit röthlichem Wiederschein. Ritzt Glas.

Das graphitartige Silicium gleicht dem Kohlenstoffgraphit und zeigt wie dieser rhomboëdrische Formen (sechsseitige Tafeln, deren Kanten oft gekrümmt sind). Spec. Gewicht = 2,49 (also geringer als die Dichtigkeit des Quarzes, der ein spec. Gew. = 2,6 bis 2,8 besitzt).

Im Sauerstoffgase bis zum Weissglühen erhitzt, ändert es sein Gewicht nicht und oxydirt sich nicht. Mit kohlensaurem Kali rothgeglüht zerlegt es die Kohlensäure desselben mit glänzender Lichtentwickelung unter Bildung von kieselsaurem Kali und Abscheidung von Kohlenstoff.

Concentrirte Kali- oder Natronlauge löst es langsam unter Entwickelung von Wasserstoffgas auf. Im trockenen Chlorgase rothgeglüht verbrennt es vollständig zu Chlorsilicium. Der Siliciumgraphit wird von keiner Säure angegriffen. Im schmelzenden Alumium löst sich das Silicium, wie Kohle im schmelzenden Gusseisen; aus dem Alumium krystallisirt Siliciumgraphit, aus dem Gusseisen Kohlengraphit.

Das amorphe Silicium ist ein dunkelbraunes, die Electricität nicht leitendes Pulver, an der Luft bei'm Erhitzen ziemlich leicht zu entflammen und lebhaft zu Kieselerde verbrennend. Nur Flusssäure greift es an. Sehr stark erhitzt ändert es seine Eigenschaften, es wird beinahe unverbrennlich, löst sich nicht mehr in Flusssäure und nur in einem Gemenge derselben mit starker Salpetersäure.

Der Schmelzpunkt des Siliciums liegt nach Despretz zwischen dem des Gusseisens und des Stahls, nach Deville unter Umständen schon bei Kirschrothgluht. Mit Platin bildet es eine leicht schmelzbare Legirung.

Ausser der Kieselsäure SiO^2 bildet das Silicium mit Sauerstoff auch ein Oxyd = SiO (Siliciumoxyd). Mit Fluor bildet es das Fluorsiliciumgas SiF^2. Mit Chlor Siliciumchlorid $SiCl^2$ und Siliciumchlorür SiCl; mit Wasserstoff ein selbstentzündliches Siliciumwasserstoffgas, welches bei'm Verbrennen an genäherte Porzellantassen einen braunen Siliciumflecken absetzt (Analogie mit dem Arsen).

Kohlenstoff, Bor und Silicium bilden eine natürliche Familie; aber auch mit Alumium, sowie mit Zirkonium, Titan und Zinn könnte es zu einer natürlichen Gruppe vereinigt werden.

b) Metalle.

Das Quecksilber ausgenommen sind alle Metalle bei gewöhnlicher Temperatur fest. Sie sind undurchsichtig, zeichnen sich durch einen eigenthümlichen Glanz, den Metallglanz, aus, leiten Wärme und Electricität, und sind in der Hitze schmelzbar, Arsen ausgenommen. Die Verbindungen der Metalle mit Sauerstoff sind der Mehrzahl nach Salzbasen, seltener Säuren.

Uebersicht der officinellen Metalle nach Gruppen.

I. Leichte Metalle (Leichtmetalle).

Alkalimetalle.	Erdalkalimetalle.	Erdmetalle.
Kalium.	Baryum.	Alumium.
Natrium.	Calcium.	
Lithium.	Magnium.	

II. Schwere Metalle (Schwermetalle).

Unedle.		Edle.
Arsen.	Zink.	Quecksilber.
Antimon.	Cadmium.	Silber.
Mangan.	Blei.	Gold.
Eisen.	Wismuth.	Platin.
	Zinn.	
	Kupfer.	

I. Die leichten Metalle sind entweder leichter oder nur viermal so schwer als Wasser; bei gewöhnlicher Temperatur weich und klanglos und zerlegen das reine Wasser meist schon in gewöhnlicher Temperatur unter Entwickelung von Wasserstoffgas. Ihre Oxyde sind specifisch schwerer als die reinen Metalle.

II. Die schweren Metalle sind 6—22mal so schwer als Wasser; sie zerlegen das reine Wasser nicht für sich. Ihre Oxyde sind specifisch leichter als die reinen Metalle.

I. Leichtmetalle.

a) Alkalimetalle.

Die Verbindungen derselben mit Sauerstoff nennt man fixe Alkalien; diese sind in Wasser leicht löslich und im hohen Grade ätzend. Ihre kohlensauren Salze sind in Wasser leicht löslich.

Geschichtliches. Das Wort Kalium ist von dem arabischen Worte Alkali abgeleitet, welches Laugensalz bedeutet. Die älteren Chemiker unterschieden feuerbeständiges und flüchtiges Laugensalz, unter letzterem verstanden sie das kohlensaure Ammoniak, unter ersterem lange Zeit das kohlensaure Kali und kohlensaure Natron gemeinschaftlich. Black zeigte den Unterschied zwischen ätzenden und milden Alkalien, dass nämlich die letzteren die kohlensauren Verbindungen der ersteren seien. Als Duhamel und Marggraf die Verschiedenheit der beiden fixen Alkalien nachgewiesen hatten, unterschied man unser jetziges Kali als Pflanzenalkali von unserm jetzigen Natron, das man Mineralalkali nannte.

Seit Klaproth das Kali auch in Mineralien nachgewiesen, führen die beiden fixen Alkalien den Namen Kali und Natron.

Im Jahre 1817 entdeckte Arfvedson in Berzelius Laboratorium ein drittes Mineralalkali, das Lithion (Steinalkali) und 1860 fand Bunsen durch Spectralanalyse 2 neue Alkalien, das Rubidion und das Cäsion.

Das Oxyd des von Crookes 1861 und Lamy 1862 entdeckten bleiähnlichen schwermetallischen Thalliums ist ebenfalls ein Alkali.

H. Davy schied 1807 aus dem Kali und Natron mit Hülfe einer starken Volta'schen Batterie die Metalle Kalium und Natrium ab.

Kalium.

Syn.: Potassium. Kalimetall.

Symb. K. Aequivalent K = 39,1.

Entdecker. H. Davy 1807.

Vorkommen. Als kieselsaures Kali, in Verbindung mit anderen Silicaten in vielen Mineralien, welche Bestandtheile allverbreiteter Felsarten und Erden bilden. So im Feldspath, Glimmer, Leucit, Nephelin, in den meisten Thonarten, selbst in denen, welche den Kalksteinen aller Formationen beigemengt sind.

Durch Verwitterung der Mineralien gelangt ihr Kali in die Gewässer und so in die Pflanzen, deren Asche bis jetzt das Hauptmaterial für das Kali des Handels abgab.

Ausserdem findet sich schwefelsaures Kali im Meerwasser; in dem natürlichen Alaun mit schwefelsaurer Thonerde verbunden.

In den Mineralwässern treten die Kalisalze weit zurück hinter die Natronsalze, weil die Natronfeldspathe und andere Natronsilicate leichter verwittern, als die Kalisilicate.

Der Kalisalpeter ist nächst den genannten Kalisalzen das verbreitetste. Das Chlorkalium begleitet das Steinsalz, z. B. zu Stassfurth.

Im Pflanzenreiche findet sich das Chlorkalium und das phosphorsaure Kali. Auch die thierischen Flüssigkeiten sind oft reich an Kalisalzen, z. B. die Milch der Pflanzenfresser. In dem organischen Reiche treten verschiedene organischsaure Kalisalze auf, so namentlich oxals., weins., äpfels., citronens., milchsaures Kali, bei deren Verbrennung kohlens. Kali hinterbleibt. So kommt letzteres in die Aschen der Pflanzen. Die Pottaschen, d. h. mit Wasser ausgelaugte, eingetrocknete und geglühte lösliche Salze der Holzasche, enthalten neben kohlens. Kali auch Chlorkalium, schwefels., phosphors., kiesels. Kali, Spuren von Jodkalium, mangans. Kali u. s. w.

Darstellung. Verkohlter Weinstein (kohlenhaltiges (KO,CO^2) wird mit dem Drittel seines Gewichtes Kohle innig gemengt und in Retorten von Schmiedeeisen der Weissglühhitze in einem

Flammofen so lange ausgesetzt, als sich noch Gase entwickeln. Der Retortenschnabel wird in eine Vorlage von Kupfer geleitet, welche Steinöl enthält, so dass er unter die Oberfläche der Flüssigkeit taucht. Die Vorlage hat zugleich eine Einrichtung, welche den sich entwickelnden Gasen freien Ausgang gestattet und eine beständige Abkühlung mit Wasser zulässt, ohne dass man Gefahr läuft, dass das Destillat mit dem Kühlwasser auch nur im geringsten in Berührung komme. Das überdestillirte Metall wird entweder noch einmal destillirt oder unter erwärmtem Steinöl geschmolzen und durch Leinwand colirt. Man bewahrt es in Form kleiner Kugeln unter rectificirtem Steinöl auf.

Erklärung der Erscheinungen und der Bereitung. Wenn weinsaures Kali geglüht wird, so zersetzt sich die Weinsäure und hinterlässt eine Masse aus Kali, Kohlensäure und feinzertheilter Kohle bestehend, welche letztere Produkte der zerstörten Weinsäure sind. Man mischt dieser Masse noch feingepulverte Kohle hinzu, um das Uebersteigen der in der Retorte schmelzenden Masse zu vermeiden. Als Retorten wählt man die schmiedeeisernen Flaschen, in welchen das Quecksilber verschickt wird und in deren Mündung ein 4—5 Zoll langes eisernes Rohr eingeschliffen ist. Das Kaliumoxyd wird in der Weissglühhitze durch die Kohle zu Kaliummetall reducirt, während der Sauerstoff sich mit der Kohle zu Kohlenoxydgas verbindet und entweicht; auch die Kohlensäure wird durch Kohle in der Glühhitze zu Kohlenoxyd reducirt, so dass Kalium und Kohlenoxyd die einzigen Destillationsprodukte sind. Es bildet sich aber auch eine feste schwarze leicht explodirende Masse aus Kalium und Kohlenoxyd bestehend, welche das Rohr des Apparates verstopft, so dass dieses von Zeit zu Zeit mit einem Eisen durchbohrt werden muss. Die überdestillirenden Kaliumdämpfe würden sich in der atmosphärischen Luft alsbald oxydiren und werden daher unter das sauerstofffreie Steinöl geleitet, unter welchem das Kalimetall aus diesem Grunde auch stets aufbewahrt bleiben muss.

Eigenschaften. In gewöhnlicher Temperatur ist das Kalium fest, lässt sich aber wie Wachs schneiden; in der Kälte wird es spröde. Krystallisirt in Würfeln. Auf der frischen Schnittfläche ist es silberweiss und zeigt starken Metallglanz; es läuft aber an der Luft rasch mit einem Oxydhäutchen an. Schmilzt bei 62°,5 C. (Bunsen). Destillirt in verschlossenen Gefässen bei schwa-

cher Rothglühhitze über, indem es einen grünen Dampf bildet. Sein spec. Gew. ist gleich 0,865. Auf Wasser geworfen verbrennt es mit violetter Flamme zu Kaliumoxydhydrat.

Anwendung. Für sich nicht officinell. Bestandtheil vieler officinellen Präparate.

Das Kalium dient wegen seiner mächtigen Anziehungskraft für den Sauerstoff zur Reduction einer Menge von Oxyden, die namentlich durch glühende Kohle schwierig oder nicht reducirt werden; auch zur Zersetzung vieler Chloride.

Mit Sauerstoff bildet das Kalium zwei Oxyde:

Kaliumoxyd oder Kali = KO.
Kaliumhyperoxyd = KO^3.

Mit den Halogenen bildet es:

Chlorkalium oder Kaliumchlorid = KCl.
Bromkalium oder Kaliumbromid = KBr.
Jodkalium oder Kaliumjodid = KJ.

Mit Fluor das Fluorkalium KF, mit dem Schwefel
Einfach Schwefelkalium = KS
bis Fünffach Schwefelkalium = KS^5.

Die Verbindungen des Kaliums mit den übrigen Metalloiden sind theils unbekannt, theils ohne Interesse für den Pharmaceuten.

Natrium.

Syn.: Natronium. Sodium. Natronmetall.

Symb. Na. Aequivalent Na = 23.

Entdecker. Humphry Davy, im Jahre 1807.

Vorkommen. Am häufigsten findet es sich im Mineralreiche an Chlor gebunden als Kochsalz; auch als Oxyd (Natron) mit Kohlensäure, Borsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure vereinigt, mit Kieselsäure und Thonerde verbunden in feldspathigen Gesteinen. So wie Kalisalze fast in allen Pflanzen vorkommen, finden sich Natronsalze in allen thierischen Flüssigkeiten.

Darstellung. Wie bei Kalium; nur nimmt man hier verkohltes essigsaures Natron oder kohlensaures Natron, dem $^1/_3$ feines Kohlenpulver zugemischt wird.

Nach H. Sainte Claire Deville ist ein Gemenge von 30 Gew. Theilen trockenen kohlens. Natron, 13 Theilen reiner Steinkohle und 5 Theilen Kreide zur Natriumdestillation am ausgiebigsten.

Eigenschaften. Dem Kalium sehr ähnlich, aber von 0,972 spec. Gew. Es schmilzt erst bei 95,6° C. (Bunsen), destillirt leichter, sein Dampf ist farblos; es brennt, zum Glühen erhitzt, mit gelber Flamme und oxydirt sich auf Wasser geworfen ohne Flamme zu Natriumoxydhydrat.

Die Verbindungen des Natriums mit den Metalloiden sind denen des Kaliums analog zusammengesetzt (correspondirende Verbindungen).

Anwendung. Das Natrium dient wegen seiner mächtigen Anziehungskraft für Sauerstoff, Jod und Chlor zur Reduction vieler Oxyde, Chloride und Jodide, so scheidet es aus $SiCl^2$, Al^2Cl^3, MgCl, das Si, Al und Mg ab und aus CaJ das Ca.

Viele Natriumverbindungen sind officinell.

Lithium.

Symb. Li. Aequivalent Li = 7.

Geschichtliches. Das Oxyd des Lithiums, das Lithion wurde 1817 in Berzelius Laboratorium von Arfvedson entdeckt (im Petalit).

Das Lithium, von Brande durch den galvanischen Strom abgeschieden, wurde später (1855) von Bunsen, der es durch Electrolyse des Chlorlithiums darstellte, genauer untersucht.

Vorkommen. Mit Kieselsäure und anderen Silicaten verbunden in folgenden Mineralien: im Petalit*) = kiesels. Thonerde-Lithion (mit einem Lithiongehalte von 3 bis 6 Procent und Spuren bis 2, 3 Procent Natron); im Spodumen**) = kiesels. Thonerde-Lithion (mit 3 bis 9 Procent Lithion, Spuren bis 2,7 Procent Natron, Spuren bis 4,5 Procent Kali); im Lithionglimmer oder Lepidolith***) = kiesels. Thonerde-Lithion-Kali mit Fluorsilicium-Fluorlithium (mit 1,3 bis 5,7 Proc. Lithion, Spuren bis 2,2 Proc. Natron und 4 bis 11 Proc. Kali; der Fluorgehalt 1 bis 10 Procent; mancher Lepidolith auch 0,4 bis 1,3 Proc. Chlor);

---

*) Petalit = $NaO,2SiO^2 + 2(LiO,2SiO^2) + 2(2Al^2O^3,3SiO^2)$.
**) Spodumen = $3LiO,4Al^2O^3 + 15$ bis $16\ SiO^2 = 3(LiO,2SiO^2) + 2(2Al^2O^3,5SiO^2)$.
***) Lepidolith = $KF,SiF^2 + 2(LiO,SiO^2) + 3(Al^2O^3,2SiO^2)$.

im Lithionturmalin = kiesels. Thonerde-Manganoxyd-Lithion, mit borsauren Salzen derselben Basen (darin 2 bis 3,6 Proc. Lithion, Spuren bis 2,4 Proc. Kali und 4 bis 6 Proc. Borsäure.)

Mit Phosphorsäure und anderen phosphorsauren Salzen verbunden im Triphylin von Bodenmais (φυλή der Stamm)

$$= 3LiO,PO^5 + 3MnO,PO^5 + 3FeO,PO^5$$

(5 Proc. Lithion, 5 Proc. Natron, 1,2 Proc. Kali, 1 Proc, Kalk, 0,7 Proc. Talkerde, 5,8 Proc. Manganoxydul, 44,5 Proc. Eisenoxydul, 36,4 Proc. Phosphorsäure und 2 Proc. Kieselerde; nach Baer).

In Mineralwässern und zwar nach Bunsen häufiger als man bisher glaubte. 10,000 Theile der Baden-Badener Fettquelle enthalten 0,306 Th. LiCl (Bunsen). Auch in Pflanzen (in Gerste nach F. Salm-Horstmar) und in Thieren (im Blut nach Folwarczny).

Darstellung. In Chlorlithium, welches man in einem dickwandigen Porzellantiegel über der Weingeistlampe schmelzend erhält und durch das man den durch 4 bis 6 Kohlenzinkelemente gelieferten electrischen Strom von einer Kohlenspitze zu einem als negativen Pol dienenden stricknadeldicken Eisendraht gehen lässt, scheidet sich an dem letzteren alsbald reducirtes Lithium ab. Die sich bildende Metallkugel kann man, da sie durch eine Schicht geschmolzenen Chlorlithiums vor Oxydation geschützt bleibt, mittelst eines kleinen löffelförmigen Spatels sammt dem Eisendraht herausnehmen und unter Steinöl von dem Drahte ablösen.

An dem wieder in das Chlorlithium gebrachten Drahte scheidet sich alsbald eine neue Menge Lithium ab, so dass man in kurzer Zeit grössere Mengen Chlorlithium zu Metall reduciren kann (Bunsen und Matthiessen).

Eigenschaften. Das Lithium ist ein silberweisses Metall. Auf dem Probirsteine gibt es einen grauen Strich (Calcium, Strontium und Baryum geben einen goldgelben Strich, der des Baryums wird auf einen Augenblick kupferroth).

Auf frischen Schnittflächen läuft das Lithium sofort gelblich an. Es ist härter als Natrium und Kalium, weicher als Calcium, Strontium und Blei.

Es ist sehr zähe und lässt sich wie Blei zu Draht verarbeiten; der Lithiumdraht reisst leichter als ein gleich dicker Bleidraht.

Durch Zusammenpressen lässt es sich bei gewöhnlicher Temperatur schweissen.

Das Lithium ist unter allen festen Körpern der specifisch leichteste; es schwimmt auf Steinöl. Sein spec. Gew. = 0,594 (während das des Calciums = 1,578 und das des Strontiums = 2,542).

Es schmilzt bei 180° C. (Kalium schmilzt bei 62°,5 C., Natrium bei 95°,6 C., Calcium, Strontium und Baryum schmelzen erst in der Glühhitze). Das Lithium verflüchtigt sich noch nicht bei Rothglühhitze. Es ist weniger oxydirbar als Kalium und Natrium (sein Strich bleibt länger blank, als der des K und Na). Erst weit über 180° C. entzündet es sich in der atmosphärischen Luft und verbrennt ruhig, ohne Funkensprühen mit weissem, ungemein intensiven Licht und mächtiger Wärmeentwickelung.

Im Sauerstoffgase, Chlorgase, Brom- und Joddampf, sowie auf kochendem Schwefel verbrennt es (wie Calcium und Strontium) mit ausserordentlichem Glanze und blendendweissem Licht; ebenso in trockenem Kohlensäuregase.

Auf Wasser schwimmend oxydirt sich das Lithium wie Natrium, ohne aber dabei zu schmelzen.

Auf Salpetersäure oxydirt es sich so heftig, dass es dabei schmilzt und sich entzündet.

Von Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure wird Lithium unter stürmischer Gasentwickelung aufgelöst; von kalter concentr. Schwefelsäure wird es hingegen nur langsam angegriffen.

Kieselerde, Glas und Porzellan werden vom Lithium schon unterhalb 200° C. reducirt (vom Calcium und Strontium erst bei Glühhitze). Bunsen.

Verbindungen. Mit Sauerstoff bildet es Lithiumoxyd oder Lithion = LiO, mit Chlor das Lithiumchlorid oder Chlorlithium = LiCl, mit Fluor das Fluorlithium LiF, mit Schwefel einfach und mehrfach Schwefellithium LiS und LiS^x.

Anwendung. In neuester Zeit sind die Lithionsalze als Mittel gegen Steinkrankheit empfohlen worden.

Das Lithium macht den Uebergang zu den erdigen Alkalien und seine Verbindungen haben viel Aehnlichkeit mit denen der Talkerde (Troost).

Cäsium und Rubidium.

Formeln und Aequivalente:

$$Cs = 133. \quad Rb = 85{,}36.$$

Diese dem Kalium ungemein ähnlichen Alkalimetalle wurden 1860 von Bunsen und Kirchhoff durch Spectralanalyse aufgefunden.

Die chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen gründet sich auf die Eigenschaft vieler Substanzen, namentlich der flüchtigen Verbindungen der Alkali- und Erdalkalimetalle, in eine Flamme gebracht, in dem Spectrum derselben gewisse helle Linien hervortreten zu lassen. So zeigen Natriumverbindungen z. B. NaCl eine gelbe Linie α, die mit der Fraunhoferschen Linie D zusammenfällt. Der glühendleuchtende Dampf der Lithiumverbindungen (z. B. des LiCl) gibt zwei scharf begränzte Linien, eine rothe glänzende Linie α und eine gelbe sehr schwache Linie β. Die flüchtigen Kaliumverbindungen (z. B. KCl) geben in der Flamme ein sehr ausgedehntes continuirliches Spectrum, welches nur zwei charakteristische Linien zeigt, die eine α in dem äussersten, an die ultrarothen Strahlen grenzenden Roth, genau auf die dunkle Linie A des Sonnenspectrums fallend, die andere β weit im Violett, nach dem anderen Ende des Spectrums hin, ebenfalls einer Fraunhofer'schen Linie entsprechend; eine dritte, sehr schwache, mit der Fraunhofer'schen Linie B zusammenfallende rothe Linie, die nur bei der intensivsten Flamme sichtbar wird, ist wenig charakteristisch.

Das Spectrum des Strontiums (z. B. des SrCl) ist besonders durch die Abwesenheit grüner Streifen charakterisirt. Acht Linien darin sind sehr ausgezeichnet, sechs rothe nämlich, eine orange und eine blaue. Die Orangelinie α, welche dicht neben der Natriumlinie, die beiden rothen Linien β und γ und die blaue Linie δ sind ihrer Lage und Intensität nach die reichlichsten.

Das Calciumspectrum lässt sich auf den ersten Blick von den 4 beschriebenen Spectren dadurch unterscheiden, dass es im Grün eine höchst charakteristische und intensive Linie (β) enthält; als zweites nicht minder charakteristisches Kennzeichen kann die ebenfalls sehr intensive Orangelinie α dienen, welche erheb-

lich weiter nach dem rothen Ende des Spectrums hin liegt, als die Natriumlinie α und die Orangelinie α des Strontiums.

Das Baryumspectrum ist das verwickeltste unter den Spectren der Alkali- und Erdalkalimetalle. Es unterscheidet sich aber von denselben auf den ersten Blick durch die grünen Linien α und β, welche alle übrigen an Intensität übertreffen, bei schwacher Reaction zuerst erscheinen und zuletzt wieder verschwinden; die grüne Linie γ ist weniger empfindlich, immer aber noch als charakteristische Linie zu betrachten.

Das neuentdeckte Cäsium (nach caesius, himmelblau) zeigt ein Spectrum, das durch eine schwachblaue, mit der Strontiumlinie δ fast zusammenfallende Linie β und eine andere, etwas weiter nach dem violetten Ende des Spectrums hin liegende und an Intensität und Schärfe der Begrenzung mit der Lithiumlinie wetteifernde blaue Linie α.

Das neuentdeckte Rubidium endlich (nach rubidus, dunkelroth, genannt) gibt zwei merkwürdige rothe Spectrallinien, die noch jenseits der Fraunhofer'schen Linie A liegen und daher in einen Theil des Sonnenspectrums fallen, der nur durch ausserordentliche Hülfsmittel dem Auge sichtbar zu machen ist; ferner zwei nahe zusammenstehende deutliche violette Linien, so wie mehre schwache gelbe und grüne Linien.

Abbildung und Beschreibung des Spectralapparats in Poggendorff's Annalen Bd. 110 S. 161, so wie in Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 118, Juni 1861; in Fresenius Zeitschrift f. analyt. Chem. 1862.

Das Rubidium = Rb = 85,36 (wenn H = 1)
findet sich zu ungefähr $^2/_{1000}$ im Lepidolith von Rozena in Mähren; der sächsische Lepidolith scheint reicher daran zu sein, als der vorige.

Bunsen erhielt aus 150 Kilogrammen Lepidolith ungefähr 2 Unzen schon ziemlich kaliumfreies Chlorrubidium.

Spuren von Rubidium finden sich in fast allen Soolquellen. Das Dürkheimer Mineralwassser enthält ungefähr 2 Zehnmilliontel, die dortige Bademutterlauge gegen 4 Hunderttausentel Chlorrubidium.

Im Kochbrunnnen zu Wiesbaden, in der Ungemachquelle zu Baden-Baden und im neuerbohrten Soolsprudel zu Soden fand es Bunsen ebenfalls.

Die Kaliverbindungen des Handels scheinen es in nachweisbarer Menge nicht zu enthalten. Grandeau fand es im Mineralwasser von Bourbonne les Bains, sodann in der Asche von Taback, Kaffee, Thee, in der Mutterlauge der Weinsäurefabriken.

O. L. Erdmann fand es in der Pottasche, im gemeinen Feldspath und im Carnallit (KCl,MgCl) von Stassfurth. Auch in den Rückständen der Salpeterraffinerien ist Rubidium nachgewiesen.

Rein erhält man die Rubidiumverbindungen am besten aus Lepidolith.

Das Rubidium ist mit nur kleinen Mengen von Cäsium in dem Platinchlorid-Chlorkalium-Niederschlage enthalten, den man aus dem Alkalirückstand des Minerals erhält. Das Chlorplatin-Chlorkalium erfordert zu seiner Lösung die neunzehnfache, das Chlorplatin-Chlorrubidium hingegen die hundertachtundfünfzigfache Menge kochenden Wassers. Dadurch ist der Weg zu seiner Abscheidung gegeben. Man kocht den Niederschlag 20mal hintereinander mit sehr wenig Wasser aus, indem man das letztere jedesmal nur durch Abgiessen von dem sich leicht absetzenden Niederschlage trennt.

Reducirt man nun den ausgekochten Niederschlag in der Hitze durch Wasserstoffgas, so lässt sich das Chlorrubidium leicht durch kochendes Wasser ausziehen. Um die letzten Spuren von Kalium zu entfernen, fällt man aus der erhitzten mässig verdünnten RbCl Lösung durch Platinchlorid das Doppelsalz $RbCl,PtCl^2$ und reducirt den Niederschlag durch Wasserstoffgas.

Nach 2- bis 3maliger Wiederholung dieser Procedur ist das Salz kaliumfrei. Zur Entfernung der letzten Spuren von Cäsium verwandelt man das Chlorrubidium in kohlens. Rubidiumoxyd und zieht dieses wiederholt mit Alcohol aus, welcher das kohlens. Cäsiumoxyd auflöst, aber nicht das kohlens. Rubidiumoxyd.

Das Rubidium lässt sich durch Glühen von kohlens. Rubidion mit Kohle leichter als Kalium, schwieriger als Natrium reduciren und besitzt die grössten Analogien mit Kalium.

Das Rubidium ist weiss, mit kaum erkennbarem Stich in's Gelbe; noch bei — 10° C. weich wie Wachs, schmilzt bei 38°,5 C. Verwandelt sich noch unter der Glühhitze in einen blauen Dampf, der einen Stich in's Grüne zeigt (Kalium gibt grüne, Natrium farblose Dämpfe). Spec. Gew. = 1,516.

Bedeutend electropositiver als Kalium; verbrennt auf Wasser mit einer Flamme, die von der des Kaliums dem Anblick nach sich nicht unterscheiden lässt.

Das im Kreise der galvanischen Säule in Quecksilber abgeschiedene Rubidium bildet ein Amalgam von silberweisser Farbe und krystallinischem Gefüge, welches an der Luft unter Erhitzung sich schnell oxydirt, das Wasser in der Kälte zersetzt und, mit Wasser und Kaliumamalgam zu einer Kette verbunden, sich positiv gegen dieses verhält. Das Rubidium steht daher in der electromotorischen Reihe noch über dem Kalium.

Rubidiumoxydhydrat = $RbO,HO + aq$ gleicht dem Kaliumoxydhydrat, einfach und doppeltkohlens. Rubidiumoxyd RbO,CO^2 und $RbO,HO,2CO^2$, den entsprechenden Kalisalzen; ersteres Salz ist zerfliesslich, unlöslich in Weingeist.

Salpeters. Rubidiumoxyd = RbO,NO^5 krystallisirt nicht rhombisch wie Salpeter, sondern hexagonal, löst sich leichter im Wasser als Kalisalpeter. Schwefels. Rubidiumoxyd RbO,SO^3 ist isomorph mit schwefels. Kali und bildet wie dieses mit schwefels. Thonerde einen in regulären Octaëdern kryst. Alaun. Ist ebenfalls leichter im Wasser löslich als das entsprechende Kalisalz.

Chlorrubidium = RbCl krystallisirt in Würfeln, leichter löslich in Wasser als KCl. In der Glühhitze flüchtig.

Platinchlorid-Chlorrubidium = $RbCl,PtCl^2$ gelbe mikroskopische reguläre Octaëder, dem $KCl,PtCl^2$ ähnlich, aber schwerer löslich in Wasser. 100 Th. Wasser von 100° C. lösen 5,18 Th. $KCl,PtCl^2$ und nur 0,634 Th. $RbCl,PtCl^2$.

Das Cäsium = Cs = 133.

scheint der stete Begleiter des Rubidiums zu sein, findet sich aber neben demselben weit spärlicher. Am reichlichsten findet es sich noch im Dürkheimer Soolwasser; 10 Kilogramme desselben halten nicht ganz 2 Milligramme Chlorcäsium. Im Kreuznacher Wasser ist noch weniger davon enthalten, im Lepidolith finden sich davon nur Spuren.*)

---

*) Allen und Johnson fanden einen amerikanischen Lepidolith reich an Cäsinm. Im Triphylin ist ziemlich viel Cäsium, aber wenig Rubidium vorhanden (Bunsen). 15,000 Liter Wasser der Murquelle zu Baden lieferten nur einige Gramme Cäsiumsalz (Bunsen). Böttger fand im Nauheimer Mutterlaugensalz Cäsium, Rubidium und Thallium; Erdmann im Carnallit von Stassfurth Cäsium und Rubidium.

Bunsen verarbeitete den Salzrückstand von 40,000 Kilogrammen Dürkheimer Soolwasser auf Cäsium, indem er diesen Rückstand mit Platinchlorid fällte und den Niederschlag, wie bei der Rubidiumdarstellung angegeben, behandelte.

Das Chlorplatin-Chlorcäsium ist noch schwieriger in siedendem Wasser löslich als das Rubidiumsalz (denn 100 Th. Wasser von 100° C. lösen nur 0,377 Th. $CsCl,PtCl^2$). Zur Entfernung des Rubidiumsalzes verwandelt man durch Behandlung mit AgO,CO^2 die Chlorplatinverbindung in kohlensaures Salz, aus dem sich das kohlensaure Cäsiumoxyd durch wiederholtes Ausziehen mit siedendem absoluten Alcohol, in welchem es löslich ist, gewinnen lässt. Um die letzten Antheile KO und RbO zu entfernen, macht man das Salz ungefähr zu $^4/_5$ mit Barytwasser ätzend und zieht die in einer Silberschale abgedampfte Masse mit möglichst wenig absolutem Alcohol aus, wobei sich nur das ätzende Cäsiumoxyd löst, während kohlens. Kali und kohlens. RbO ungelöst bleiben.

Das Cäsiumamalgam verhält sich gegen Kalium- und Rubidiumamalgam electropositiv; das Cäsium ist sonach das electropositivste unter allen bis jetzt bekannten Elementen. Weder vom Kalium noch vom Rubidium lässt sich das Cäsium durch sein Verhalten gegen Reagentien oder vor dem Löthrohr unterscheiden. Im Spectralapparat erkennt man aber an den blauen Linien α und β das Cäsium noch in Menge von 1 Tausentel Milligramm. Bunsen stellte Cäsiumoxydhydrat, einfach und zweifach kohlens. Cäsiumoxyd, Cäsiumsalpeter, Cäsiumchlorid, schwefels. Cäsion, Cäsiumalaun und Cäsiumplatinchlorid dar. Das Chlorcäsium CsCl zerfliesst gleich dem Lithiumchlorid an der Luft; das kohlens. Cäsion CsO,CO^2 löst sich in 5 Th. siedendem absoluten Alcohol. Der Cäsionsalpeter löst sich in 10 Th., das schwefels. Cäsion CsO,SO^3 in 0,63 Th. eiskaltem Wasser. (Bunsen, Ann. d. Chem. u. Pharm. Juli 1861.)

Ueber das Thallium später, nach dem Blei, dem es sehr ähnlich ist.

b) Erdalkalimetalle.

Die Oxyde derselben sind in Wasser schwer löslich, weniger ätzend als die Alkalien. Ihre kohlensauren Salze sind in Wasser unlöslich (kaum löslich).

Baryum.

Symb. Ba. Aequivalent Ba = 68,5.

Geschichtliches. H. Davy stellte 1808 zuerst das Baryum, Strontium und Calcium, wiewohl noch nicht völlig rein dar; erst Bunsen lehrte 1855 diese Metalle völlig rein abscheiden.

Vorkommen. Das Oxyd des Baryums, der Baryt, kommt im Mineralreiche vor: mit Schwefelsäure verbunden als Schwerspath, mit Kohlensäure verbunden als Witherit, mit Manganhyperoxyd vereinigt im Hartmanganerz oder Psilomelan, in welchem Scheele 1774 die bisher unbekannte Baryterde entdeckte. Das schon von Scheele nachgewiesene Vorkommen des Baryts in gewissen Pflanzenaschen (in Aschen von Bäumen und Sträuchern), wurde neuerdings von Eckardt und Boedeker bestätigt. Spuren von Baryt finden sich auch in manchen Mineralwässern. A. Mitscherlich fand Baryt im Feldspath ($^1/_2$ bis 2,3 Proc. BaO).

Darstellung. In ähnlicher Weise wie das Lithium durch Electrolyse des schmelzenden Chlorbaryums (Matthiessen).

Eigenschaften. Das pulverförmige Baryum ist gelb, wie das Calcium (Davy's Baryum erschien weiss); es oxydirt sich an der Luft rasch, wobei es roth anläuft, zersetzt das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur; bildet mit Platin eine gelbe spröde Legigirung, welche Wasser langsam zersetzt, wobei fein zertheiltes Platin zurückbleibt (Matthiessen).

Nach Caron kann das Chlorbaryum durch Natriumlegirungen (Gemenge von Natrium mit Blei, Zinn, Wismuth oder Antimon) bei starker Rothgluht zerlegt werden, wobei Legirungen der Schwermetalle mit Baryum entstehen. Z. B. Wismuthnatrium mit Chlorbaryum geschmolzen, gibt Wismuth-Baryum mit 28 Proc. Baryum.

Nach Beketoff erhält man bei'm Erhitzen von Alumium mit Aetzbaryt unter Zusatz von etwas Chlorbaryum eine grosskrystallinische Legirung von Alumium-Baryum mit 24—43 Proc. Baryum, die etwas dunkler ist als Alumium, mit gelblichem Schein. Diese Legirung zersetzt das Wasser leicht bei gewöhnlicher Temperatur, ohne ihm alkalische Reaction zu verleihen, wohl deshalb, weil die gebildeten Oxyde BaO und Al^2O^3 mit einander zu einer unlöslichen Verbindung zusammentreten.

Man sucht gegenwärtig noch nach einer leicht ausführbaren Darstellungsmethode für das Baryum.

Mit dem Sauerstoff verbindet sich das Baryum zu

Baryumoxyd oder Baryt = BaO
und Baryumhyperoxyd = BaO^2.

Mit den Halogenen geht es Verbindungen ein, die denen des Kaliums correspondirend zusammengesetzt sind. Officinell ist das Baryumchlorid oder Chlorbaryum = BaCl (in Verbindung mit 2HO).

Mit Schwefel bildet es das Schwefelbaryum BaS.

Unter den erdigen Oxyden ist der Baryt das spec. schwerste, daher sein Name, der dasselbe bedeutet wie der von Scheele gewählte, Schwererde.

Das Strontium Sr = 43,75
wird nach Bunsen durch Electrolyse des SrCl in ähnlicher Weise abgeschieden, wie das Lithium aus LiCl. Das Strontium ist ein gelbes Metall von 2,542 spec. Gew. Es oxydirt sich auf Wasser geworfen stürmisch zu Strontiumoxydhydrat SrO,HO.

Verdünnte Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure oxydiren dasselbe sehr heftig.

Strontium reducirt bei Glühhitze aus Glas und Porzellan das Silicium.

Mit Sauerstoff bildet es Strontiumoxyd oder Strontian = SrO und Strontiumhyperoxyd. Mit Chlor das Chlorstrontium = SrCl, mit Schwefel das Schwefelstrontium SrS. Unter den natürlichen Strontiumverbindungen sind der Strontianit = SrO,CO^2 (kohlens. Strontian) und der Cölestin = SrO,SO^3 (schwefels. Strontian) von Wichtigkeit. Dienen zu Rothfeuerwerk. In der Pharmacie haben sie keine Anwendung gefunden.

Calcium.

Symb. Ca. Aequivalent Ca = 20.

Geschichtliches. Von H. Davy 1808 entdeckt, jedoch noch nicht völlig rein dargestellt; erst Bunsen und Matthiessen erhielten (1855) dasselbe rein.

Vorkommen. Die Calciumverbindungen, namentlich die Calciumoxydsalze (Kalksalze) sind in der Natur ungemein verbreitet; so der kieselsaure Kalk, welcher theils für sich, theils in

Verbindung mit anderen Silicaten viele Mineralien und Felsarten bildet (Tafelspath = kieselsaurer Kalk; Augit, Hornblende, Asbest = kieselsaurer Talkerde mit kiesels. Kalk und mehr oder weniger kiesels. Eisenoxydul);

der kohlensaure Kalk (in den mannigfaltigsten Formen als Kalkspath, Arragonit, Kalkstein, Marmor, Kreide, Montmilch; in den Gehäusen niederer Thiere z. B. in den Austerschalen); die Verbindung des kohlens. Kalks mit kohlens. Talkerde (Bitterspath und Dolomit);

der schwefelsaure Kalk (als Anhydrit, Gyps);

der phosphorsaure Kalk (als Apatit im Mineralreiche; in den Knochen der Wirbelthiere; im Guano).

Das Fluorcalcium (der Flussspath) und Chlorcalcium sind oft Begleiter des phosphorsauren Kalks.

Im Pflanzenreiche findet sich der Kalk auch mit organischen Säuren verbunden, namentlich mit Oxalsäure und Weinsäure.

Darstellung. Durch Electrolyse des Chlorcalciums, welches durch Zusammenschmelzen mit anderen Chlormetallen leichter flüssig gemacht worden ist (Bunsen und Matthiessen).

Nach Liès-Bodart und Jobin erhält man das Calcium, indem man wasserfreies Jodcalcium bei Rothglühhitze in einem mit aufgeschraubtem Deckel gut verschlossenen Eisentiegel durch Natrium zerlegt. Auf 7 Theile Jodcalcium nimmt man 1 Theil Natrium. Weissgluht ist zu vermeiden.

Das hierzu nöthige Jodcalcium stellt man sich dar, indem man 8 Th. geglühten Gyps mit 3 Th. Kohlenpulver auf's innigste mengt und das Gemenge im irdenen Tiegel 1 Stunde lang hellroth glüht. Das so gewonnene Schwefelcalcium wird im Wasser vertheilt und unter Umrühren so lange Jod in kleinen Mengen eingetragen, bis die Flüssigkeit nach dem letzten Eintragen von Jod sich nicht mehr entfärbt. Nun setzt man ein wenig gelöschten Kalk hinzu und überlässt das Gemisch einige Stunden der Ruhe. Die fremden Beimengungen (Al^2O^3, Fe^2O^3, MnO, SiO^2) haben sich unlöslich abgeschieden. Man filtrirt und dampft das schwach alkalische farblose Filtrat rasch zur völligen Trockene; sobald man bemerkt, dass Joddämpfe erscheinen, entfernt man vom Feuer. Die Masse wird jetzt in einen Porzellantiegel gebracht, dieser mit seinem Deckel gut verschlossen, in einen irdenen Tiegel gestellt, die Zwischenräume wer-

den mit Kohlenklein gefüllt, ein irdener Deckel aufgedeckt und die Masse ½ Stunde lang geglüht. Nach dem Erkalten findet man das Jodcalcium als eine Masse von perlmutterglänzenden Blättchen.

Der Vorgang lässt sich durch folgende Gleichungen versinnlichen:

$$(CaO,SO^3) + 4C = CaS + 4CO.$$
$$CaS + J = CaJ + S.$$
$$CaJ + Na = NaJ + Ca.$$

Eigenschaften des Calciums. Hellgelbes Metall von der Farbe des Glockenmetalls oder des mit Silber legirten Goldes; blassgelb mit röthlichem Reflex. Sehr glänzend. Ausnehmend ductil; lässt sich schneiden, bohren, feilen und zu papierdünnen Platten aushämmern. Die ausgehämmerten Bleche sind spröde. Zuweilen erscheint es krystallinisch. Spec. Gew. 1,578 (Bunsen und Matthiessen), 1,55 (Liès-Bodart und Jobin); es sinkt in Chloroform unter.

An feuchter Luft überzieht es sich mit einer grauen Schicht und verwandelt sich nach und nach völlig in Kalkhydrat. Bei Rothglühhitze schmilzt es und verbrennt mit gelber Flamme und prachtvollem Glanze zu Kalk.

Auch im Chlorgase, Brom- und Joddampf und auf siedendem Schwefel erhitzt verbrennt es. Mit Wasser in Berührung verwandelt es sich unter heftiger Erhitzung und stürmischer Wasserstoffentwickelung in Kalkhydrat. Verdünnte NO^5, SO^3 oder HCl bewirken die Oxydation des Calciums noch rascher. Ganz concentrirte Salpetersäure, selbst nahe zum Sieden erhitzt, greift das Calcium nicht an, es bleibt darin blank; erst bei beginnendem Sieden tritt lebhafte Oxydation ein. Auch concentrirte Natronlauge wirkt nur schwach darauf ein.

Mit dem Sauerstoff bildet das Calcium das Calciumoxyd oder den Kalk (Aetzkalk) = CaO, mit Chlor das Chlorcalcium oder Calciumchlorid CaCl, mit Fluor das Fluorcalcium CaF, mit Schwefel das Einfach-Schwefelcalcium CaS und das Fünffach-Schwefelcalcium CaS^5.

Magnium.

Syn.: Magnesium. Talcium.

Symb. Mg. Aequivalent Mg = 12.

Geschichtliches. Die basisch kohlensaure Talkerde oder Magnesia alba wurde im Anfange des 18. Jahrhunderts von Rom aus als Arzneimittel bekannt. Valentin (1707) und Slevogt (1709) fanden die Magnesia in der Salpetermutterlauge und im Bittersalz.

Hoffmann, Black, Marggraf und F. Bergman zeigten ihre Verschiedenheit vom Kalk, mit welchem sie bis dahin verwechselt worden war. H. Davy erhielt aus der Magnesia zuerst das Metall, was Bussy reiner darstellte. Bunsen (1852), H. Sainte-Claire Deville und Caron (1857) und Wöhler vervollkommneten die Darstellungsmethode des Magniums.

Vorkommen. Im Mineralreiche:

als kieselsaure Talkerde (im Talk, Olivin, Speckstein, Seifenstein, Meerschaum, Serpentin; ferner im Asbest, Augit, Hornblende, Magnesiaglimmer, Cordierit, Granat, in denen auch Silicate des Kalks, Eisenoxyduls und Oxyds, der Thonerde das Talkerdesilicat begleiten);
als kohlensaure Talkerde (Magnesit; mit kohlens. Kalk verbunden als Bitterspath und Dolomit);
als schwefelsaure Talkerde (Bittersalz in vielen Mineralwassern; im Meerwasser);
als phosphorsaure Talkerde (mit phosphors. Ammoniak verbunden in Struvit);
als borsaure Talkerde (mit Chlormagnium verbunden im Boracit und Stassfurthit);
als Chlormagnium im Meerwasser und in Salzsoolen;
als salpetersaure Talkerde im Mauersalpeter;
als Brommagnium (im Meerwasser und vielen Salzsoolen);
als Jodmagnium (vergl. bei Brom und Jod);
als thonerdesaure Talkerde (Spinell, Zeilanit = MgO, Al^2O^3);
als Talkerdehydrat u. a. m.

Im Periklas als eisenoxydulhaltige Talkerde.

Die Talkerde ist die getreue Begleiterin des Kalks in den Gesteinen, aber verhältnissmässig weniger häufig als dieser. Im organischen Reiche findet sie sich als kohlensaures, phosphorsaures und organischsaures Salz.

Darstellung. Aus dem Chlormagnium: durch Glühen desselben mit Kalium (Bussy), oder Natrium, unter Zusatz von etwas Chlornatrium und Fluorcalcium (Deville und Caron), oder Natrium, unter Zusatz von Chlorkalium und Chlornatrium (Wöhler); oder durch Electrolyse des Chlormagniums (Bunsen).

Das Chlormagnium stellt man sich hierzu nach Döbereiners Methode durch Glühen von Chlormagnium-Chlorammonium dar.

Liebig dampft die Lösung von gleichviel salzs. Talkerde und Salmiak zur Trockne, trägt den Rückstand nach und nach in einen glühenden Platintiegel und erhitzt bis aller Salmiak verdampft ist und der Rückstand ruhig fliesst.

Nach Bunsen muss eine Beimengung von Talkerde sorgfältig vermieden werden, weil solche dem Chlormagnium die leichte Schmelzbarkeit entzieht, die zur Zersetzung durch den galvanischen Strom nothwendig ist. Um die Schmelzbarkeit zu vermehren sind eben obige Zusätze von KCl, NaCl und CaF anempfohlen. Auch die Lösung eines Gemenges von salzsaurer Talkerde und Chlornatrium lässt sich unzersetzt verdampfen und kann nach dem Schmelzen durch Natrium zersetzt werden (Wöhler).

Nach Deville und Caron mischt man 600 Gramme sorgfältigst dargestelltes reines Chlormagnium mit 100 Grammen vorher geschmolzenem Chlornatrium, 100 Grammen feingepulvertem Fluorcalcium und 100 Grammen feinzerschnittenem Natrium. Das Gemenge trägt man vermittelst eines Eisenblechs in einen stark glühenden irdenen Tiegel und schliesst denselben vermittelst des Deckels. Wenn alles Geräusch aufgehört hat, rührt man die Masse mit einem Eisenstabe, bis das Gemenge gleichförmig geschmolzen ist. Man lässt den Tiegel ausserhalb des Ofens erkalten; wenn die Masse nahe daran ist zu erstarren, rührt man noch einmal um und sucht die Magniumkügelchen zu vereinigen. Nach dem Erstarren lassen sich die Magniumklümpchen aus der Salzmasse aussondern. Weil viel Magnium dabei verbrennt, erhält man nur geringe Ausbeute: aus 600 Gramm MgCl und 100 Gramm Na nur 45 Gramme Magnium. Durch rasches Waschen mit kaltem Wasser oder verdünnter Lösung von Salmiak oder kohlens. Ammoniak er-

hält man die Magniumkugeln schön glänzend; leider löst sich dabei ein Theil unter Wasserstoffgasentwickelung auf.

Reinigung des rohen Magniums. Man schmilzt es in einem Gemenge aus Chlormagnium, Chlornatrium und Fluorcalcium und macht durch vermehrten Zusatz von gepulvertem Fluorcalcium das Salzgemenge schwieriger schmelzbar, als das Magnium; dieses wird in dem Augenblicke noch flüssig aus dem Tiegel gegossen, als das Salzgemenge erstarrt ist.

Das Magnium lässt sich gleich dem Zink destilliren. Man bringt es in einem aus dichter Kohle gefertigten Schiffchen in eine aus eben solcher Kohle gefertigte Röhre und erhitzt es darin bei einer bis fast zum Weissglühen gehenden Hellrothgluth, während langsam Wasserstoffgas durch die Röhre strömt. Diese liegt stark geneigt im Ofen. Alles verdampfte Magnium verdichtet sich vor dem Kohlenschiffchen und lässt sich nach dem Erkalten leicht sammeln. Etwas Magniumdampf und Staub des Metalls wird durch das Wasserstoffgas mit ausserhalb geführt. Zündet man dieses ausströmende Gas an, so erhält man eine der schönsten Flammen, die sich hervorbringen lassen. Die Flamme ähnelt der des verbrennenden Zinks, sie ist weiss, von Zeit zu Zeit von blauen Strahlen durchsetzt; das verbrannte Magnium bildet eine lockere wollige Magnesia usta (eine Lana philosophica magnii).

Eigenschaften. Des Magnium ist bald silberweiss und sehr glänzend, grossblättrig krystallinisch, bald bläulichgrau, matt und feinkörnig. Zeigt Kalkspathhärte und krystallisirt in Octaëdern. Das durch Electrolyse abgeschiedene Magnium lässt sich leicht feilen, bohren, sägen und etwas plattschlagen; allein seine Ductilität ist kaum grösser als die des Zinks bei gewöhnlicher Temperatur, während das durch Kalium reducirte Magnium sehr dehnbar ist und sich zu dünnen Plättchen aushämmern lässt. Diese Verschiedenheit rührt daher, dass dem ersteren etwas Silicium und Alumium aus dem Tiegel anhängt und es spröde macht, während dem letztern durch einen Rückhalt von Kalium grössere Ductilität verliehen wird. Spec. Gew. = 1,743 bei + 5° C. (Bunsen), 1,75 (Deville und Caron), 1,87 (Woehler). Das Magnium schmilzt bei mässiger Rothglühhitze; über seinen Schmelzpunkt erhitzt, verbrennt es mit intensivem, blendend weissen Licht zu Magniumoxyd (Talkerde); besonders im Sauerstoffgase ist die Lichtentwickelung eine un-

gemein energische (ein Stückchen Magnium von 0,1 Gramm Schwere verbrennt dabei mit einem Lichtglanz gleich dem von 110 brennenden Wachskerzen). An trockener Luft ist das Magnium vollkommen unveränderlich; an feuchter Luft überzieht es sich bald mit einer Schicht von Talkerdehydrat. Das erwärmte Magnium verbrennt auch im Chlorgas und Bromdampfe. Die Verbrennungen im Jod- und Schwefeldampfe gehen mit grosser Lebhaftigkeit vor sich. Das Magnium zersetzt reines kaltes Wasser nur langsam, säurehaltiges aber sehr schnell. Auf wässerige Salzsäure geworfen, entzündet es sich auf Augenblicke. Concentrirte Schwefelsäure löst es nur schwierig. Durch ein Gemenge von concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure wird es in der Kälte nicht angegriffen.

Mit Sauerstoff bildet das Magnium nur ein Oxyd, das Magniumoxyd MgO, auch Bittererde, Talkerde, Magnesia genannt (Magnesia usta der Officinen).

Das Chlormagnium = MgCl, das Fluormagnium = MgF.

Das Magnium bildet den Uebergang von den Erdalkalimetallen zu den Erdmetallen; seine Aehnlichkeiten mit dem Zink wurden schon hervorgehoben.

c) Erdmetalle.

Die Verbindungen der Erdmetalle mit Sauerstoff, die Erden, sind farblos, weiss, völlig unlöslich im Wasser, nicht ätzend, ohne Wirkung auf Curcuma- und Lackmuspapier. Sie lassen sich durch Glühen mit Kohle nicht reduciren. Sie lösen sich in Säuren, und bilden damit Salze, ohne die Säuren völlig zu neutralisiren. Aechte Erdmetalle sind:

Alumium oder Aluminium = Al;
Beryllium oder Glycium (Glycinum) = Be oder G;
Zirkonium = Zr;
Yttrium = Y, und
Thorium = Th.

Den Genannten schliessen sich zwei andere selten vorkommende Metalle an, deren Oxyde gefärbt erscheinen, in ihren chemischen Verhältnissen aber den eigentlichen farblosen Erden ähnlich sind, nämlich das Cerium = Ce und das Didym = Di. Sie sind die Zwischenglieder der Erdmetalle und des schwermetallischen Mangans, das sich eng an das Eisen anschliesst. Wir haben durch das Yttrium einen Anschluss an das Magnium und von

diesem ausgehehend einerseits den Anschluss an die Erdalkali- und Alkalimetalle, andererseits an das Zink, sowie an das Mangan und Eisen durch Vermittelung des Ceriums und Didyms.

Durch das Zirkonium wird ein Anschluss vermittelt, einerseits an das metalloidische Silicium, an das Bor und den Kohlenstoff, andrerseits an das metallische Titan und das Zinn; die sauerstoffreichsten Oxyde der letzteren besitzen erdige Form, aber saure Natur, gleich der Kieselerde. Durch die Fähigkeit des schwermetallischen Mangans und Eisens, bei Verbindung mit Sauerstoff nicht bloss Basen, sondern auch Säuren zu liefern, deren Salze schön gefärbt sind, gewinnen wir einen Uebergang zu den Schwermetallen Chrom, Vanadin und Uran; von diesen zu den säurebildenden Metallen Wolfram, Molybdän, Tantal, Antimon, Arsen und Tellur, die sich dem nichtmetallischen Schwefel, Phosphor und Stickstoff anreihen lassen. Die mehr basische oder mehr saure Natur der Verbindungen der Elemente gibt den Leitfaden für diese noch durch weitere Untersuchungen aufzuklärende Classification derselben.

Nur das Alumium hat pharmaceutische Bedeutung; doch sind in neuester Zeit Ceriumoxydulsalze arzneilich angewendet worden.

Alumium.

Syn. Aluminum. Aluminium.

Symb. Al. Aequivalent Al = 13,75 (wenn Thonerde = Al^2O^3),

Geschichtliches. Marggraf erkannte 1754 die Eigenthümlichkeit der Thonerde. Oerstedt lehrte (1826) die Bereitung des Chloralumiums, aus welchem es Woehler gelang, das Alumium in Pulverform und in einzelnen Metallflittern, aber noch kaliumhaltig, abzuscheiden. H. Sainte-Claire Deville lehrte dasselbe 1855 in zusammenhängenden kaliumfreien Massen darstellen und gab ein Verfahren an, dasselbe im Grossen zu gewinnen. (Ann. d. ch. et d. phys. Avril 1856.)

Vorkommen. Als Oxyd (Alumiumoxyd, Thonerde, Alaunerde), theils rein, theils mit Kiesel- oder Schwefelsäure oder Phosphorsäure verbunden; auch als Fluorid (Fluoralumium) mit andern Fluormetallen verbunden. Die reine Thonerde = Al^2O^3 findet sich als Korund, Saphir, Rubin, Demantspath und Smirgel. Das Thonerdehydrat als Diaspor = Al^2O^3,HO.

Verbindungen von Thonerde und Kieselsäure sind: Andalusit, Cyanit, Chiastolith, Steinmark; dieselben Bestandtheile, ausserdem noch Wasser, enthalten: Kaolin oder Porzellanthon, Cimolit, Halloysit, Pholerit, Wörthit. Dieselben Bestandtheile, ausserdem noch Eisenoxyd, enthalten: Töpferthon, Bolus, Bergseife, Lehm, Letten.

Verbindungen von Kieselerde, Thonerde und Alkalien (Kali, Natron, Lithion) sind die feldspathigen Mineralien: Orthoklas, Ryakolith, Albit, Periklin, Oligoklas, Labrador und Anorthit (welche letzteren ausserdem noch Kalk enthalten), Spodumen, Petalit, Leucit, Nephelin, Obsidian, Bimsstein.

Verbindungen von Kieselerde, Thonerde, Alkalien, Erdalkalien und Wasser sind die Zeolithe (Mesotyp, Stilbit, Desmin, Analcim, Chabasit, Laumontit, Harmotom, Prehnit, Apophyllit, Pectolith); sodann die Pechsteine und Perlsteine.

Verbindungen von Kieselerde, Thonerde, Kalk, Talkerde, Eisen- und Manganoxydul sind Granat, Vesuvian, Scapolith, Epidot, Dichroït, Staurolit, Chlorit.

Verbindungen von Kieselerde, Thonerde, Alkalien, Erdalkalien, Oxyden des Eisens und Mangans, wozu mitunter noch borsaure und schwefelsaure Salze, Fluor-, Chlor- und Schwefelmetalle kommen, sind der Glimmer, Turmalin, Hauyn, Lasurstein. Der Sodalith enthält Kieselerde, Thonerde, Natron und Chlornatrium.

Verbindungen von Kieselsäure, Thonerde und Beryllerde sind: der Smaragd, Chrysoberyll und Euklas.

Aus Kieselsäure, Thonerde, Yttererde, Kalk, Ceroxydul, Manganoxydul, Eisenoxydul und Wasser bestehen Allanit, Orthit und Pyrorthit.

Der Topas ist Fluoralumium und Fluorsilicium mit kieselsaurer Thonerde. Der Kryolith ist Fluoralumium und Fluornatrium $= 3NaF,Al^2F^3$.

Der Spinell ist thonerdesaure Talkerde MgO,Al^2O^3, der Gahnit ist Thonerde-Zinkoxyd, das Bleigummi Thonerdebleioxyd.

Verbindungen, welche phosphorsaure Thonerde enthalten, sind: der Wawellit, Türkis, Lazulith, Amblygonit.

Die Thonerdealaune haben die Formel $RO,SO^3 + Al^2O^3,3SO^3 + 24HO$, worin RO entweder Kali $= KO$, oder Natron $= NaO$, oder Ammoniumoxyd H^4NO, oder ein Gemisch derselben bedeutet, welches 1 Aeq. Schwefelsäure $= SO^3$ genau neutralisirt. Man un-

terscheidet Kalialaun, Natronalaun, Ammoniakalaun und gemischten Alaun.

Eine Verbindung der schwefelsauren Thonerde mit Wasser ist der Aluminit.

Unter den krystallisirten Thonerdemineralien sind nur die Feldspäthe und Glimmer, unter den amorphen die Thone allgemein verbreitet.

Zu den thonerdereichen abnormen Felsmassen zählen: die Granite, Syenite, Diorite, Protogyne, Dolerite, Basalte, Gabbro, Gneusse, Glimmerschiefer, Dioritschiefer, Feldsteinporphyre, Weisssteine, Klingsteine, Chloritschiefer.

An der Bildung geschichteter Gesteine nimmt die Thonerde einen wesentlichen Antheil; nebst Kieselerde bildet sie einen Hauptgemengtheil der Thonschiefer (Dach-, Wetz-, Zeichnen-, Griffel-Alaunschiefer); mit mehr oder weniger Kalk den Kupferschiefer (häufig von Kupfererzen begleitet), Kohlenschiefer oder Schieferthon, Liasschiefer, Klebschiefer, Polirschiefer, die verschiedenen Mergel, Thone und Letten (gemeinen Thon, Töpferthon, plastischen Thon, Londoner-, Wälder-, Kimmeridge-, Oxfordthon, Gault, Salzthon). Endlich ist die Thonerde ein selten fehlender Bestandtheil der Grauwacke, des Todtliegenden; Thon bildet das Bindemittel der Sandsteine, ist den Kalksteinen beigemengt u. s. w. Im Pflanzen- und Thierreiche ist die Thonerde eine seltene Erscheinung. Mit Mellithsäure vereinigt im Honigstein der Braunkohlen.

Darstellung des Alumiums. Sie geschieht durch Einwirkung des Natriums auf Chloralumiumdampf.

$$4\,Al^2Cl^3 + 3\,Na = 3\,(NaCl, Al^2Cl^3) + 2\,Al.$$

Das hiezu nöthige Chloralumium stellt man sich wie folgt dar: Ammoniakalaun wird geglüht und die hinterbleibende Thonerde mit Kohlenpulver gemengt, die Mischung mit Oel zu einem Teige geknetet und dieser im gut bedeckten irdenen Tiegel durchgeglüht. Der in gröbliches Pulver zerkleinerte Glührückstand (ein inniges Gemenge von Kohle und Thonerde) wird in eine tubulirte, nicht mit Bleiglasur versehene, irdene Retorte gegeben und hier zum Rothglühen erhitzt. Durch dieselbe leitet man einen Strom trockenen Chlorgases. Das gebildete Chloralumium wird in einer trockenen Vorlage gesammelt. Um das giftige Kohlenoxydgas zu entfernen, zündet man die aus der Vorlage austretenden Dämpfe an.

$$Al^2\,O^3 + 3\,(C + Cl) = Al^2Cl^3 + 3\,CO.$$

Zur Reinigung des Chloralumiums von anhängendem Eisenchlorid Fe^2Cl^3 leitet man die Dämpfe desselben über metallisches Eisen, wodurch das Eisenchlorid zu schwieriger flüchtigem Eisenchlorür reducirt wird, während das Alumiumchlorid unverändert abdestillirt. Zur Gewinnung des Alumiums verfährt man nach H. Sainte-Claire Deville wie folgt: Man nimmt eine dicke Glasröhre von etwa 4 Centimeter Durchmesser, bringt 200—300 Gramme krystallinisches Chloralumium in dieselbe und hält die Krystallmasse durch Asbestpfröpfe zu beiden Seiten fest. Nun leitet man luft- und wasserfreies Wasserstoffgas durch die Röhre (zur Entfernung des Sauerstoffgases leitet man das Gas vorher durch eine schwach erhitzte Kugel, die ein Gemenge von Platinschwamm und Platinschwarz enthält; zur Entfernung des Wassers streicht nun das Gas durch eine Röhre mit Chlorcalcium). Indem man das Chloralumium in der Röhre unter dem Wasserstoffgasstrom schwach erhitzt, verjagt man die etwa noch anhängenden Verunreinigungen (Salzsäure, Chlorschwefel, Chlorsilicium). Jetzt schiebt man in die Röhre Porzellanschüsselchen, so gross, als sie die Röhre eben fassen mag; jedes derselben enthält einige Gramme Natrium, das man zwischen Fliesspapier zu breiten Blättchen gedrückt hat. So vorbereitet und mit Wasserstoffgas erfüllt, erhitzt man die Röhre bis zum Schmelzen des Natriums und zum Verdampfen des Chloralumiums; die Dämpfe des letztern über das schmelzende Natrium streichend, bringen dasselbe zum Erglühen und die Zersetzung des Chloralumiums tritt ein. Die Operation ist beendigt, wenn alles Natrium verschwunden ist und das gebildete Chlornatrium hinreichend Chloralumium verschluckt hat, um $NaCl,Al^2Cl^3$ zu bilden. In diesem leicht schmelzbaren Doppelchlorid schwimmt das reducirte metallische Alumium. Man nimmt die Porzellanschiffchen aus der Röhre, schiebt sie in ein dickes Porzellanrohr, welches mit einer Vorlage versehen ist und von luft- und wasserfreiem Wasserstoffgas durchströmt wird und erhitzt darin zum lebhaften Rothglühen. Das Chloralumium-Chlornatrium destillirt unzersetzt über und in den Porzellanschiffchen bleiben die Alumiumkönige zurück. Man wäscht sie mit Wasser, um etwas Salz und braunes Silicium (aus der Kieselerde des Porzellans reducirt) zu entfernen und schmilzt sie in einem Porzellantiegel unter einer flüssigen Decke von Chloralumium-Chlornatrium zu einem einzigen Metallklumpen zusammen. Die Hitze, bei welcher solches geschieht, ist etwa die des schmelzenden Silbers. Man giesst den Ueberschuss des Fluss-

mittels ab und erhält das Alumium so lange im Schmelzen, bis alles anhängende $NaCl,Al^2Cl^3$ verdampft ist. Dies so gewonnene Alumium ist ausgezeichnet rein (Deville).

Nach Heinrich Rose erhält man Alumium aus dem Kryolith aus Grönland wie folgt: Im eisernen Tiegel wird feines Kryolithpulver mit feinzerschnittenem Natrium geschichtet, mit Chlorkalium bedeckt, mit gutpassendem Deckel verschlossen und eine halbe Stunde heftig geglüht. Auf 5 Th. Kryolith nimmt man ebensoviel KCl und 2 Th. Natrium. Mehr als 10 Gramme Kryolith darf man auf einmal nicht nehmen. Nach dem Erkalten findet man in der Schlacke Alumiumkügelchen bis zu ½ Gramm Schwere:

$$3NaF,Al^2F^3 + 3Na = 6NaF + 2Al.$$

Eigenschaften des Alumiums. Bläulichweisses Metall von der Härte des Silbers, vom Klang des Eisens. Lässt sich feilen, zu feinen Blättchen schlagen und zu feinem Draht ausziehen. Zwischen den Fingern gerieben zeigt es Geruch, ähnlich wie das Eisen. Leitet die Electricität sehr gut, ist schwach magnetisch. Krystallisirt in regulären Octaëdern. Schmilzt leichter als Silber, schwieriger als Zink. Spec. Gew. = 2,56; des gewalzten = 2,67; erhitzt und wieder abgekühlt = 2,65. (Das spec. Gew. der Thonerde Al^2O^3 ist 3,97.)

An der Luft und im Wasser ändert es sich nicht. Nur in den höchsten Gluhten oxydirt es sich oberflächlich ein wenig im Wasserdampf. Erst bei Weissgluht oxydirt sich Alumium oberflächlich in der Luft.

Im Salpeter zum Rothglühen erhitzt verbrennt es mit blauer Flamme. Kieselsäure, Borsäure und kohlensaure, Salze mit Alumium glühend geschmolzen, oxydiren dasselbe unter Abscheidung von Silicium, Bor und Kohlenstoff. Die besten Flussmittel für Alumium sind NaCl und CaF. Es lässt sich mit Silicium, mit Eisen, Kupfer und Silber legiren. Alumiumkupfer ist weiss. Mit Ausnahme der Salzsäure, widersteht es den Säuren, so namentlich der Salpetersäure und Schwefelsäure. Schwefelwasserstoffgas ist ohne Einwirkung auf Alumium.

Das Lösungsmittel des Alumiums ist verdünnte und concentrirte Salzsäure, in welcher es unter Wasserstoffentwickelung sich auflöst.

Bei Gegenwart von Kali oder Natron wird das Alumium vom Wasser ein wenig angegriffen, jedoch so schwach, dass im schmel-

zenden Kalihydrat das Wasser des letzteren durch Alumium noch nicht zersetzt wird.

Die früheren Angaben, dass das Alumium leicht verbrennlich sei, das Wasser leicht zersetze u. dergl. stützen sich auf Versuche mit unreinem kaliumhaltigen Alumium (Deville).

Das Glycium Gl oder Beryllium = Be = 7 (wenn Beryllerde = Ge^2O^3) wurde von Wöhler und Bussy 1828 aus Chlorglycium durch Kalium, von H. Debray 1855 aus Chlorglycium durch Natrium unter einem Wasserstoffgasstrome abgeschieden. Nach Debray ist es ein weisses Metall von 2,1 spec. Gew., schmiedbar, in Blättchen zu schlagen. Schmilzt unterhalb der Silberschmelzhitze. Verbrennt noch nicht, wenn es in der Oxydationsflamme des Löthrohrs erhitzt wird; es zerlegt das Wasser selbst bei'm Sieden nicht, auch nicht den Wasserdampf bei Rothgluht.

Im Chlorgas gelinde erhitzt erglüht es und gibt Chlorglycium. Unangreifbar durch Schwefel. Verdünnte wässerige Salzsäure löst das Glycium unter Wasserstoffentwickelung leicht auf, ebenso verdünnte Schwefelsäure und verdünnte Kalilauge. Salpetersäure löst es kalt nicht, heiss nur sehr schwierig.

Glyciumoxyd = Gl^2O^3 (Beryllerde = Be^2O^3, Süsserde, Smaragderde).
Glyciumchlorid = Gl^2Cl^3 (Berylliumchlorid).

Unter den natürlichen Glyciumverbindungen sind zu nennen: Phenakit (kieselsaure Süsserde), Smaragd, Beryll und Euklas (kieselsaure Beryllerde mit kieselsaurer Thonerde), Chrysoberyll (Gl^2O^3, Al^2O^3) u. a.

Von den Glyciumverbindungen ist noch keine pharmaceutisch angewendet worden, eben so wenig eine der Verbindungen des Zirkoniums, Thoriums und Yttriums.

Das Zirkonium von Berzelius 1824 durch Einwirkung von Kalium auf Fluorzirkonium-Fluorkalium erhalten, stellt ein schwarzes, der Kohle ähnliches Pulver dar, welches bei'm Druck zu dünnen grauen graphitähnlichen Schuppen von einigem Metallglanz zusammengeht. Das einzige Oxyd des Zirkoniums, die Zirkonerde, ist ZrO^2 (Zr = 44,8), der Kieselerde SiO^2 analog. Der Zirkon ist kieselsaure Zirkonerde = ZrO^2,SiO^2. Die von Svanberg in skandinavischen Zirkonen gefundene Norerde, Noriumoxyd, konnten Marignac u. A. nicht wieder finden.

Das Metall der Thorerde, Thorium, ist nach Berzelius ein dunkelbleigraues schweres Pulver, welches unter dem Achat eisengraue Farbe und Metallglanz annimmt. Der Thorit ist der Hauptsache nach wasserhaltige kieselsaure Thorerde (ThO^2, SiO^2 + HO).

Das Yttrium = Y = 42 (wenn Yttererde = YO)
stellte zuerst O. Popp 1864 rein dar und zeigte, dass die von Mosander 1843 aufgestellten sogenannten neuen Elemente Erbium und Terbium Gemenge aus Yttrium und Cerium gewesen seien. (Ann. Ch. u. Pharm. Aug. 1864.) Das durch Natrium aus H^4NCl, YCl abgeschiedene Yttrium ist ein eisenschwarzes schimmerndes Metallpulver, welches schon durch verdünnte Essigsäure unter Hgasentwickelung gelöst wird. Erhitzt verbrennt es mit intensiver röthlichweisser Lichtentwickelung zu Yttria = YO. Geglüht ist diese Erde ein gelblichweisses schweres Pulver, ihr Hydrat ist rein weiss, ihre Salze haben lichtrosenrothe Farbe und süss zusammenziehenden Geschmack.

Vorkommen. Im Gadolinit (Yttererdesilicat) u. in a. seltenen Mineralien.

Cerium, Ce = 46.

Die Oxyde desselben wurden 1803 von Klaproth, von Hisinger und Berzelius entdeckt. Sie sind selten und finden sich an Kieselsäure, Kohlensäure, Titansäure und Tantalsäure gebunden. Der Cerit ist gewässertes kieselsaures Ceroxydul, dem kieselsaurer Kalk, Didymoxyd u. s. w. beigesellt sind. Der Phosphocerit ist $3CeO,PO^5$ mit geringen Mengen von Eisenoxydul. Diese beiden Verbindungen dienen vorzugsweise zur Gewinnung der Ceroxydulsalze.

Beringer erhielt das Cerium als graues Pulver, dem gepulverten Platinschwamm ähnlich, unter dem Polirstahl metallglänzend. Spec. Gew. des Ceriums noch nicht bekannt; seinen sonstigen Eigenschaften nach gehört das Cerium neben das Mangan, also zu den Schwermetallen.

Das Cerium bildet mit Sauerstoff Ceroxydul = CeO, Ceroxyd = Ce^2O^3, Ceroxydoxydul und Cerhyperoxyd CeO^2. Das Oxydulhydrat ist weiss und wird an der Luft durch Oxydation schnell gelb.

Das Didymoxyd (dunkelbraun gefärbt) begleitet das Ceriumoxyd in seinen Verbindungen (Mosander). Metallisches Didym ist noch nicht bekannt.

Das von Bahr als neues Metall angekündigte Wasium ist nach den Untersuchungen von Nicklès, Delafontaine und O. Popp nichts als ein Gemenge von Cerium und Yttrium. Die Existenz des Lanthans, welches Mosander als einen Begleiter des Cers und Didym erkannt haben wollte, wird von O. Popp in Zweifel gezogen.

II. Schwermetalle.

a) Unedle Metalle.

Die Verbindungen derselben mit dem Sauerstoff können nicht durch blosses Glühen, aber durch Hinzutreten eines anderen Körpers, der zum Sauerstoffe grosse Verwandtschaft hat, namentlich durch Glühen mit Kohle, zerlegt werden.

Mangan.

Manganum. Manganèse. Manganese.

Syn.: Manganesium, Braunsteinmetall.

Symb. Mn. Aequivalent Mn = 27 (nach Schneider) 27,56 (nach Berzelius).

Geschichtliches. Wegen Aehnlichkeit mit dem Magnete hiess der Braunstein früher Magnesia nigra. Die Verschiedenheit des Braunsteinmetalls vom Eisen ergab sich aus den Versuchen von Pott (1740), Kaim und Winterl (1770); Scheele und Bergman (1774) und Gahn stellten dasselbe zuerst für sich dar. C. Brunner (1857) und H. Sainte-Claire Deville (1858) gaben neue Darstellungsmethoden für dasselbe.

Vorkommen. Das Mangan ist der getreue Begleiter des Eisens; an Menge steht es jedoch demselben weit nach. Es findet sich:

als kohlensaures Manganoxydul (Manganspath),

kiesels. Manganoxydul und -oxyd (Mangankiesel),
Manganoxydoxydul (Hausmannit),
Manganoxyd (Braunit),
Manganoxydhydrat (Manganit oder Glanzmanganerz),
Manganhyperoxyd = MnO^2 (gewöhnlicher Braunstein, Graubraunsteinerz, Weichmangan),
Manganhyperoxydhydrat (Wad),
als Hartmanganerz oder Psilomelan und
als Schwefelmangan (Manganglanz).

Als färbendes Princip vielen Silicaten in kleiner Menge beigesellt; in den natürlichen Wässern das Eisenoxydul begleitend; in kleiner Menge in den Pflanzen und in sehr geringer Menge in thierischen Körpern.

Das wichtigste Vorkommniss ist das Manganhyperoxyd.

Darstellung des Mangans nach Deville. Gewöhnlicher Braunstein wird mit der Hälfte seines Gewichtes Salmiak gemengt und das Gemisch rothgeglüht. Die erkaltete Masse wird mit Wasser ausgelaugt, die farblose Lösung mit Salpetersäure vermischt, darauf in der Porzellanschale zur Trockne abgedampft. Der Rückstand wird im Platintiegel bei 200° C. so lange erhitzt, bis die Entwickelung salpetriger Dämpfe aufhört. Das erhaltene Manganhyperoxyd wird gepulvert, längere Zeit mit Salpetersäure digerirt, das Ungelöste gut gewaschen und getrocknet. So erhält man reines MnO^2. Durch Rothglühen reducirt man dasselbe zu Manganoxydoxydul, welches man nun mit etwas weniger Zuckerkohle mengt, als zur völligen Reduction des Mangans nöthig ist. Das Gemenge wird in einen kleinen Aetzkalktiegel gebracht, dieser in einen grösseren Aetzkalktiegel gestellt und darin dem heftigsten Essenfeuer ausgesetzt. Man findet das Manganmetall zu einem einzigen Klumpen zusammengeschmolzen, umgeben von einer krystallinischen rothvioletten Schlacke von Manganoxyd-Kalk.

Brunner scheidet durch Einwirkung des Natriums auf Fluormangan MnF bei Weissgluht im hessischen Tiegel das Mangan ab;

oder aus Chlormangan MnCl, gemengt mit Flussspathpulver, durch Natrium unter einer Kochsalzdecke im irdenen Tiegel bei mässiger Weissgluth.

Das gepulverte Mangan kann unter Kochsalz im irdenen Tiegel umgeschmolzen werden.

Erklärung. Deville's Reductionsverfahren:

$$Mn^3O^4 + 4C = 3Mn + 4CO.$$

Brunners Methode:

$$MnCl + Na = Mn + NaCl$$
$$\text{oder } MnF + Na = Mn + NaF.$$

Eigenschaften des Mangans nach Deville. Ein Metall von einer in's Röthliche ziehenden Farbe, ähnlich dem Wismuth, ebenso leicht brechend wie dieses, aber sehr hart.

Gepulvert zersetzt es das Wasser bei einer Temperatur, die die gewöhnliche nur wenig übersteigt.

Das nach Brunner dargestellte Metall zeigt folgende Eigenschaften (wohl wegen eines Rückhalts von Silicium etwas verschieden von denen des Deville'schen Mangans). Es besitzt die Farbe des hellen Gusseisens, ist sehr hart, so dass es Glas und Stahl ritzt; einer ausgezeichneten Politur fähig. Sehr spröde und im Stahlmörser pulverisirbar. Spec. Gew. 7,138 bis 7,206. Wird vom Magnet nicht gezogen.

Bei'm Erhitzen an der Luft läuft es mit Farben an und bedeckt sich zuletzt mit braunem Oxyd. Von Wasser wird es nur sehr langsam angegriffen. Verdünnte Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure und Essigsäure lösen es schnell auf. Concentrirte Schwefelsäure löst es kalt unter Wasserstoffentwickelung langsam, in der Hitze unter Entwickelung von schwefliger Säure rasch auf. Die Oxydationsstufen des Mangans sind: MnO (Manganoxydul), Mn^3O^4 (Oxydoxydul), Mn^2O^3 (Oxyd), MnO^2 (Hyperoxyd), MnO^3 (Mangansäure), Mn^2O^7 (Uebermangansäure).

Eisen.

Ferrum. Fer. Iron.

Syn.: Mars.

Symb. Fe. Aequivalent Fe = 28.

Entdecker. Ungewiss, da das Eisen schon in den ältesten Zeiten bekannt war; schon Moses spricht von eisernen Messern und Waffen (Thubalkain, der achte Mensch nach Adam, hämmerte jegliches Schneidewerkzeug von Erz und Eisen. 1. Buch Mosis Kap. 4, V. 22). Wegen der schwierigeren Darstellung des Eisens bestanden die Waffen der Alten (z. B. der alten Griechen) aus Bronze, d. h. einem Gemisch von viel Kupfer mit wenig Zinn; die Völker der Urzeit kannten nur solche von Stein (Feurstein), keine metallenen.

Vorkommen. Das ausgebreitetste Schwermetall. Selten gediegen, als Meteoreisen (der Hauptsache nach eine Legirung von Eisen und Nickel, von letzterem Spuren bis 24,7 Procent, gewöhnlich gegen 10 Proc. Nickel. Der in verdünnten Säuren unlösliche Rückstand enthält Phosphornickeleisen, sogenannten Schreibersit).

Als Schwefeleisen und zwar
als Einfach Schwefeleisen, FeS, im schwarzen Schlamm der Gossen, Gräben u. s. w.;
als Magnetkies = Fe^7S^8 = 5FeS, Fe^2S^3;
als Schwefelkies und Strahlkies, beide = FeS^2.

In Verbindung mit anderen Schwefelmetallen, so im
Kupferkies = Cu^2S, Fe^2S^3.

Als Arsenmetall, so
im Arsenikeisen FeAs und
Misspickel = FeAs, FeS^2.

Als Oxydul FeO, verbunden
mit Kohlensäure im Eisenspath (Spatheisenstein);
mit Kieselsäure in eisenreichen Hornblenden, im Hyalosiderit u. s. w.
mit Schwefelsäure im Eisenvitriol;
mit Phosphorsäure im Vivianit und der Blaueisenerde;
mit Arsensäure in Würfelerz;
mit Wolframsäure als Wolfram = FeO, WO^3;
mit Tantalsäure und tantaliger Säure im Tantalit;
mit Titansäure im Titaneisen;
mit Chromoxyd im Chromeisenstein = FeO, Cr^2O^3;
mit Thonerde im Zeilanit = FeO, Al^2O^3;
mit Eisenoxyd im Magneteisen = FeO, Fe^2O^3.

Als Eisenoxyd und zwar
als reines Fe^2O^3 im Eisenglanz, Rotheisenstein und Martit;
als Hydrat im Brauneisenstein, Nadeleisenstein und Göthit;
als Silicat in Gelberde, Bolus u. s. w.;
als Sulphat in manchen Eisenochern (Vitriolocher);
als Phosphat in Grüneisenstein, Raseneisenstein u. s. w.;
als arsensaures Eisenoxyd im Eisenpecherz, gemengt mit basisch schwefelsaurem Eisenoxyd.

In vielen Mineralien tritt das Eisen als mannigfaltigfärbendes Princip auf.*)

Im organischen Reiche weit verbreitet, wenngleich nur in kleinen Mengen auftretend; es macht z. B. einen Bestandtheil des rothen Blutfarbstoffs aus.

Darstellung. Die für die Eisengewinnung wichtigsten Mineralien sind:

das Magneteisen (liefert z. B. schwedisches Eisen);
der Eisenglanz (Elbaeisen);
Rotheisenstein und Brauneisenstein (Harzer Eisen);
Spatheisenstein (märkisches und steyrisches Eisen);
Thoneisenstein, Gemenge von FeO,CO^2, Brauneisenstein und Thon (englisches Eisen);
Bohnerze (Eisenoxydhydrat und Silicat in Körnern und Geschieben);
Raseneisenstein, ein Gemenge von phosphors. Eisenoxyd, Eisenoxydhydrat, erdigen und organischen Substanzen, (schlesisches Eisen).

Die genannten Erze enthalten das Eisen als Oxyd oder als Oxydul; Schwefeleisen kommt bei der Gewinnung des metallischen Eisens nicht in Anwendung. Die Eisenerze werden, um sie aufzulockern und zur Entfernung von Wasser, Kohlensäure, Schwefel und Arsen an der Luft geglüht (geröstet); man zerkleinert sie dann zu gröblichen Stücken und mengt reichere mit ärmeren Erzen (gattirt sie). Je nach der Natur der die Eisenerze begleitenden Gesteine (je nach der Gangart), werden ihnen gewisse den Fluss und die Schlackenbildung befördernde Zuschläge von Quarz (Kieselsäure) oder Kalksteinen gemacht.**)

Dieses Gemenge, die Beschickung, wird mit abwechselnden Schichten von Holzkohlen oder Coaks in hohe Schachtöfen, Hoheisenöfen oder Hohöfen, gegeben und hier vermittelst eines heftigen Gebläsefeuers bis zum stärksten Weissglühen erhitzt,

---

*) Quand la nature prend ses pinceaux, le fer est presque toujours sur sa palette (Hauy).

**) Hält das Eisenerz Al^2O^3 und SiO^2, so dient CaO als Flussmittel; bei kalkhaltigem Eisenerz hingegen dienen Al^2O^3 und SiO^2 haltige Zuschläge. Am besten ist es, kalkhaltende Eisenerze mit kieselerdehaltigen zn verschmelzen, da sie sich wechselseitig als Flussmittel dienen; es entsteht als Schlacke kieselsaurer Kalk.

eingeschmolzen, während durch die obere Mündung des Ofens beständig neue Schichten von Kohlen und Beschickung nachgefüllt werden.

Das Eisen wird hierbei durch die Kohle und das Kohlenoxydgas aus seinen Oxyden reducirt, im unteren heissesten Theile des Ofens flüssig und sammelt sich auf dem Boden desselben, bedeckt von den flüssigen Schlacken; hier wird es noch flüssig ausgeschöpft oder abgelassen.

Das so in Flossen oder Gänzen erhaltene Eisen heisst Gusseisen oder Roheisen. Es ist ein noch nicht schmiedbares sehr unreines Eisen, welches bis zu 5 Proc. Kohlenstoff enthält, nebst kleinen Mengen von Schwefel, Phosphor, Arsen, Chrom, Molybdän, Vanadin, Silicium, Alumium, Mangan, Kupfer, Magnium und Calcium.

Um es schmiedbar zu machen und in Stabeisen zu verwandeln, müssen ihm die fremden Beimengungen durch Oxydation ganz oder grösstentheils entzogen werden. Dies geschieht im Grossen durch das Eisenfrischen oder den Frischprocess, d. h. durch eine Schmelzung des Gusseisens auf Heerden mittelst Gebläses und Kohlen (Frischfeuern) oder in Flammenöfen mittelst der Steinkohlenflamme (Puddlingsöfen) bei abgemessenem Zutritt der Luft.

Hierbei verbrennt ein Theil des Eisens zu Eisenoxydoxydul, welches in die übrige Masse eingeknetet wird und hier durch seinen Sauerstoff die Oxydation der Beimengungen bewirkt. Der Kohlenstoff entweicht grösstentheils (bis auf ½ Proc.) in Form von Kohlenoxydgas, das dann mit blauer Flamme verbrennt; der Phosphor bildet Phosphorsäure, das Silicium Kieselsäure, die mit Eisenoxydul zusammentritt und die Eisenfrischschlacke bildet, welche phosphors. Eisenoxydul mit sich nimmt, ausserdem noch kiesels. Manganoxydul, Thonerde, Talkerde und kiesels. Kalk enthält. Im Verhältniss, als das Eisen reiner wird, geht es aus dem geschmolzenen Zustande in einen bröckligen über; bei fortschreitender Reinigung schweisst es zusammen und wird als lose zusammenhängender Klumpen (die Luppe) erhalten. Dieser wird noch glühend zertheilt und die einzelnen Stücke werden unter schweren Eisenhämmern oder zwischen Walzen zu vierkantigen Stäben oder zu runden Stangen ausgeschmiedet oder ausgereckt (Stabeisen).

Bessemer's und Goransson's Verfahren, das Eisenfrischen zu umgehen, besteht in der Behandlung des eben aus dem Hohofen fliessenden Gusseisens mit atmosphärischer Luft, die unter starkem Druck durch die flüssige Masse getrieben (geblasen) wird und hier die theilweise Verbrennung des Kohlenstoffs bewirkt.

Chenot's Verfahren der Eisengewinnung gründet sich auf die Reduction des Eisenoxyds durch Kohlenoxydgas zu Eisenschwamm, der dann durch Zusammendrücken und Schweissen in Stabeisen verwandelt wird.

Reinigung. Das Stabeisen enthält immer noch gegen ½ Proc. Kohlenstoff, der es härter macht, so wie ein wenig Silicium; bisweilen Phosphor, der es kaltbrüchig, oder Schwefel, Arsen oder Kupfer, die es rothbrüchig machen. Nach Broling erhält man reines Eisen durch Schmelzen der Eisenfeile mit ¼ Hammerschlag unter einer Decke von gepulvertem grünen Glase oder von selbstbereitetem Glase, welches frei von schweren Metallen ist, in einem lutirten Tiegel bei sehr heftigem Gebläsefeuer; nach Berzelius durch Reduction von reinem Eisenoxyd unter Wasserstoffgas bei Rothglühhitze, (Ueber ferrum hydrogenio reductum siehe weiter unten.)

Eigenschaften. Das völlig reine Eisen ist fast silberweiss, stark glänzend, sehr zähe und hart.

Krystallisirt im regulären System (Würfeln, Octaëdern). Spec. Gew. = 7,844 (Berzelius). Das reine Eisen schmilzt noch schwieriger als Stabeisen (dessen Schmelzpunkt nach Pouillet bei 1550° C. liegt). Vor dem Schmelzen wird es so weich, dass getrennte Stücke sich durch Hammerschläge vereinigen lassen (Schweissen). An trockener Luft unveränderlich, an feuchter rostet es, d. h. es bedeckt sich mit einer Schicht von Eisenoxydhydrat.

Das Stabeisen oder Schmiedeeisen ist Eisen mit ½ Proc. Kohlenstoff und Spuren von Silicium und Mangan. Im Bruche lichtgrau. Nach dem Poliren stark glänzend; geschmiedet von sehnigem, zackigem Gefüge.

Lässt sich zu sehr feinem Draht ausziehen, aber nicht zu sehr dünnen Platten ausschlagen. (Das härteste und zäheste unter den gewöhnlichen geschmeidigen Metallen; nur Ni und Co sind noch zäher.) Magnetisch, aber nicht bleibend.

Erweicht bei Rothgluht, lässt sich bei Weissglühhitze zusammenschweissen und schmilzt erst in stärkster Weissgluht.

Glühend abgelöscht, wird es nicht härter.

Geringe Einmengungen von Phosphor machen es in der Kälte leicht brechend (kaltbrüchig), wiewohl es schweissbar bleibt.

Höchst geringe Einmengungen von Schwefel bewirken, dass es bei'm Schmieden in der Glühhitze bricht (rothbrüchiges Eisen).

Spec. Gew. des reinsten weichen Stabeisens 7,79 (Karsten), des gewöhnlichen Stabeisens 7,788 (Brisson).

Bei'm Glühen an der Luft erzeugt sich aus dem Stabeisen der Hammerschlag, dessen innere Schicht = $6FeO,Fe^2O^3$, dessen äussere = FeO,Fe^2O^3, oder nahezu dieser Verbindung entspricht.

Der Stahl enthält 0,5 bis 2 Proc. Kohlenstoff und Spuren von Silicium, Alumium und Mangan. Grauweiss, etwas weisser als Stabeisen, sehr politurfähig. Von sehr feinkörnigem, nicht sehnigen Gefüge. Nach dem Glühen langsam abgekühlt weich, doch etwas härter als Stabeisen; rasch abgekühlt, z. B. durch Wasser abgelöscht, ist er bei weitem härter, elastischer und spröder als Stabeisen. Gehärteter Stahl geht wieder in ungehärteten über, wenn man ihn glüht und wieder erkalten lässt.

Durch blosses Erhitzen verliert gehärteter Stahl um so mehr an seiner Härte und Sprödigkeit, je höher die Temperatur.

Spec. Gew. des gewöhnlichen Stahls = 7,795.

Der Stahl nimmt den Magnetismus schwieriger an als Stabeisen, hält ihn aber viel fester. Stahl schmilzt leichter als Schmiedeeisen, jedoch schwieriger als Gusseisen. Bei Rothgluht ist der Stahl schmiedbar, bei Weissglühhitze schweissbar und zwar bei etwas geringerer Hitze als Schmiedeeisen.

Der Stahl rostet weniger leicht als das Stabeisen, leichter als Gusseisen. Bei'm Erhitzen an der Luft läuft Stahl mit verschiedenen, bei zunehmender Hitze wechselnden Farben an, wodurch der Grad seiner Härte und Elasticität (resp. seiner Erweichung) bestimmt werden kann.

Bis zu 215° C. erhitzt, wird er strohgelb, dann dunkelgelb, dann purpurfarben; bei 282° C. nimmt er eine violette, dann dunkelblaue, endlich hellblaue Farbe an. (Anlassen des Stahls. Grabstichel werden nur hellgelb angelassen, Messer dunkelgelb oder roth, Sägen violett, Uhrfedern blau). Bei anfangendem Glühen bildet sich auf demselben eine dickere schwarze Oxydoxydulrinde.

Durch wiederholtes Glühen an der Luft wird er unter Verbrennung seines Kohlenstoffs in weiches Eisen verwandelt. Verdünnte Salpetersäure macht auf Stahl durch Ausscheidung von Kohlenstoff (graphitartigem) einen schwarzen Flecken.

Der Stahl wird erzeugt durch Kohlung des Stabeisens oder durch Entkohlung des Gusseisens 1) durch vieltägiges Glühen von Stabeisen zwischen Kohlenpulver in verschlossenen thönernen Kästen (Brennstahl, Cämentstahl). Um ihn gleichförmiger zu machen, wird derselbe in Tiegeln unter einer Decke von Glas umgeschmolzen (Gussstahl).

2) Aus Roheisen durch Schmelzen vor dem Gebläse unter Kohlen, wie bei'm Eisenfrischen (Rohstahl).

In dünne Stäbe ausgereckt und viele derselben zu einem Stücke zusammengeschweisst (gegerbt) wird der Stahl gleichförmiger.

Damascirter Stahl zeigt bei'm Aetzen mit Säuren Zeichnungen von hellerer und dunklerer Färbung: eine Andeutung dass er ein zusammengeschweisstes Gemenge verschiedener Stahlsorten ist, so der Wootz, oder indische Stahl, in welchem Faraday 0,01 bis 0,07 Procent Alumium und 0,03 Procent Silicium fand.

Das Gusseisen oder Roheisen
ist viel leichter schmelzbar als Stahl und Stabeisen, spröde, nicht schmiedbar, nicht schweissbar; erweicht in der Rothgluht und lässt sich dann sägen. Geschmolzenes Roheisen zieht sich bei'm Erstarren zusammen und je nachdem es langsam oder rasch erstarrt, ändert es Gefüge und Härte bedeutend.

Es enthält 3 bis 5 Proc. Kohlenstoff, theils chemisch gebunden, theils in Gestalt von Graphitblättchen eingemengt, ausserdem veränderliche Mengen von Silicium, P, As, S, Mn u. s. w.

Weisses Roheisen, Spiegeleisen, ist zinnweiss, starkglänzend, von strahligblätterigem bis feinkörnigem und dichtem Gefüge. Sehr hart und sehr spröde, z. Th. noch härter als gehärteter Stahl, Glas stark ritzend. Spec. Gew. = 7,5. Schmilzt leichter als graues Roheisen, wobei es vorher in einen teigartigen Zustand übergeht. In ihm ist der Kohlenstoff mit allem Eisen verbunden (kein Graphit vorhanden).

Das Spiegeleisen ist vorzüglich reich an Kohlenstoff. Das weisse Roheisen, auch grelles genannt, entsteht bei zu starker Wirkung des Gebläses.

Graues Roheisen ist lichtgrau bis schwarzgrau, bald glänzend, bald matt, Bruch grob- bis feinkörnig. Zahllose Graphitschuppen sind zwischen die Eisenkörnchen eingesprengt. Spec. Gew. 7,1.

Wenig hart, leicht zu feilen, zu drehen, zu bohren.

Durch Abkühlen im Wasser nach dem Glühen wird es gehärtet, ritzt dann Glas und widersteht der engl. Feile.

Es schmilzt um so leichter, je mehr Kohlenstoff es enthält und bei gleichem Kohlenstoffgehalt schwieriger als weisses Gusseisen. Wird zu viel Kohle zur Beschickung angewandt, so entsteht schwarzgraues, graphitreiches übergaares Roheisen; die grossen Graphitblätter benehmen solchem Eisen seine Festigkeit.

Das mit Coaks gewonnene Eisen ist viel reicher an Silicium als das mit Holzkohlen erblasene. (Ersteres 0,5 bis 4,5 Proc. Si, letzteres 0,1 bis 0,5 Proc. Silicium.)

Das Roheisen, an der Luft erhitzt, zeigt dieselben Anlauffarben, wie Stahl und Stabeisen. Bei längerem Glühen an der Luft verwandelt es sich unter Verlust seines Kohlenstoffs und Aufnahme von Sauerstoff in Hammerschlag. Verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure lösen das Gusseisen, das graue leichter als das weisse, unter Entwickelung eines widrigriechenden Wasserstoffgases und Hinterlassung eines kohligen Rückstandes. Salpetersäure macht auf Gusseisen schwarze Flecken von abgeschiedener Kohle.

Ferrum pulveratum.

a) Limatura ferri.

Eisenfeile, gefeiltes Stabeisen und zerschnittener Eisendraht eignen sich zur Darstellung der officinellen Eisenpräparate. Die käufliche Eisenfeile enthält gewöhnlich Messingspähne und ist deshalb nicht anwendbar.

b) Limatura martis alcoholisata.

Man bereitet dieses feingepulverte Eisen, welches innerlich angewandt wird, durch Feilen reinen Stabeisens, Stossen im ei-

sernen Mörser und Beuteln des erhaltenen Pulvers durch sehr feinen Flor. Es wird aus Schweizer Fabriken ausgezeichnet feingepulvert bezogen.

Prüfung. Es muss ein höchst zartes, weissgraues, schwach metallglänzendes Pulver sein, welches leicht und vollständig vom Magnet gezogen wird. Von Salzsäure muss es vollständig gelöst werden; das entweichende Wasserstoffgas darf nicht nach Schwefelwasserstoffgas riechen und ein mit Bleizuckerlösung getränktes Papier nicht schwärzen (sonst ist FeS beigemengt).

Um einen Gehalt von Kupfer oder Messing (Kupferzink) zu erkennen, muss das Eisenpulver vollständig in Salzsäure gelöst werden (weil so lange kein Kupfer in Auflösung übergeht, als noch ungelöstes metallisches Eisen vorhanden ist); man unterstützt die Lösung zuletzt durch Zusatz von etwas Salpetersäure und Erwärmung. Schwefelwasserstoffgas darf die Lösung nicht schwärzen. Ein blankes Eisen darf sich in derselben nicht mit Kupfer beschlagen.

Wird Ammoniak im Ueberschuss zugefügt, so darf die Flüssigkeit, vom gefällten Eisenoxydhydrat abfiltrirt, durch Schwefelammonium nicht gefällt werden. Ein weisser Niederschlag deutet auf Zink.

Sollte gepulvertes Gusseisen vorliegen, so erkennt man dasselbe an dem bei'm Lösen in verdünnter Salpetersäure reichlich hinterbleibenden Kohlenstoff und an dem stinkenden Wasserstoffgas, welches sich bei'm Lösen des Eisenpulvers in Salzsäure entwickelt.

Gepulverten Hammerschlag und Eisenoxydoxydul überhaupt erkennt man schon an der Farbe; diese ist schwarz, nicht grau; ferner an dem mangelnden Metallglanz, selbst bei'm Reiben in der Achatschale. Das FeO,Fe^2O^3 löst sich ohne Gasentwickelung in Salzsäure und gibt eine intensiv braungelb gefärbte Lösung, während die des reinen Eisens in Salzsäure schwach grünlich, fast farblos ist. Mit Schwefel in der Glasröhre erhitzt, gibt Hammerschlag schweflige Säure.

c) Ferrum hydrogenio reductum.

Von Quevenne und Miquelard 1840 als Arzneimittel vorgeschlagen und seitdem in Frankreich unter dem Namen Fer reduit allgemein angewendet. Wöhler gibt 2 Methoden zur Darstellung desselben:

1) Man erhitzt reinen krystallisirten Eisenvitriol, wie man ihn als Nebenprodukt der Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas aus Schwefeleisen und verdünnter Schwefelsäure gewinnt, in einer eisernen Pfanne, bis er völlig entwässert ist, vermischt denselben mit der 2—3fachen Menge reinen trockenen Kochsalzes, bringt das Gemenge in einen hessischen Tiegel und erhitzt es bis zum glühenden Schmelzen.

(Man könnte auch den krystallwasserhaltigen Eisenvitriol mit dem Kochsalz unmittelbar im Tiegel erhitzen, allein der Tiegel leidet durch das anfangs entwickelte und ihn durchdringende Wasser und bekommt Risse.)

Nach dem Erkalten wird die Masse mit Wasser ausgelaugt; es lösen sich Glaubersalz und Kochsalz auf, während Eisenoxyd in sehr schönen glänzenden Krystallblättchen von schwarzrother Farbe (ähnlich dem natürlichen schuppigen Eisenoxyd oder Eisenrahm) hinterbleibt.

Durch wiederholtes Aufgiessen von reinem destillirten Wasser und Decanthiren wird es vollständig ausgewaschen; das ablaufende Wasser darf sich durch Chlorbaryum nicht mehr trüben (bleibt schwefelsaures Natron dabei, so wird das erhaltene Eisenpulver schwefeleisenhaltig, ein Hauptfehler).

Das Eisenoxyd entsteht hierbei aus dem anfangs gebildeten salzsauren Eisenoxyd, welches durch Wechselzersetzung des durch Oxydation aus Eisenvitriol entstandenen schwefelsauren Eisenoxyds mit Kochsalz hervorgegangen ist und bei'm Glühen die HCl verliert.

$$\text{I.}\quad 2(FeO,SO^3 + HO) + O = Fe^2O^3,2SO^3 + 2HO$$

$$\text{II.}\quad 2NaCl + (Fe^2O^3,2SO^3 + 2HO) = 2(NaO,SO^3) + Fe^2O^3 + 2HCl.$$

Ein kleiner Theil des Eisens entweicht als Eisenchlorid.

Das so gewonnene krystallinische Eisenoxyd wird gut ausgetrocknet in ein langes Glasrohr oder in einen wohlgereinigten Flintenlauf geschüttet, indem man es so ausbreitet, dass es nicht den ganzen Durchmesser des Rohres einnimmt, vielmehr auf der Innenfläche des Rohres nur einige Linien Höhe erreicht, was man einfach durch Ausbreiten mit einem runden Stabe bewirkt. Das Rohr wird in einen Liebig'schen Blechofen für Elementaranalysen gelegt, mit glühenden Kohlen umgeben und mit einem Wasserstoffgasentwickelungsapparate in Verbindung gebracht. Es ist durchaus erforderlich, dass das Wasserstoffgas völlig getrocknet zu dem Eisenoxyd ge-

lange, welche Trocknung man am besten durch concentrirte Schwefelsäure erreicht, da Chlorcalcium zu rasch feucht wird.

Zur Wasserstoffentwickelung darf keine gewöhnliche arsenikhaltige Schwefelsäure angewendet werden, weil das damit entwickelte Wasserstoffgas arsenhaltig wird und das reducirte Eisen mit Arsen verunreinigt. Auch ein Gehalt der Schwefelsäure an schwefliger Säure ist sehr nachtheilig. Man befreit die verdünnte Schwefelsäure durch HSgas vom Arsengehalte und durch Kochen von jedem Reste Schwefelwasserstoffgas. Reines Zink dient zur Wasserstoffentwickelung. Wenn aus dem Apparate die atmosphärische Luft ausgetrieben ist, wird das Rohr zum vollen, aber nicht zu starken Glühen erhitzt und darin unter fortwährendem Hindurchleiten des Wasserstoffgases so lange erhalten, als am anderen Ende des Rohres (das mit einem durchbohrten Kork mit eingesteckter in eine feine offene Spitze ausgezogener Glasröhre versehen worden) noch eine Bildung von Wasser bemerkbar ist. Dann wird das Feuer weggenommen und das Rohr erkalten gelassen, wobei man noch fortwährend bis zum völligen Erkalten einen schwachen Strom von Wasserstoffgas hindurchgehen lässt.

Entleert man das reducirte Eisen früher, oder lässt man es erkalten, ohne es in der Wasserstoffgasatmosphäre zu erhalten, so entzündet es sich durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft und verbrennt zu Eisenoxydoxydul. Die Reduction geschieht nach der Gleichung

$$Fe^2O^3 + 3H = 3HO + 2Fe.$$

Das so gewonnene Eisen besteht aus feinen grauen Blättchen von der Form der angewendeten Eisenoxydkryställchen und Schüppchen.

Da diese Blättchen poröse Pseudomorphosen sind, so lassen sie sich leicht zum feinsten Pulver zerreiben. Dabei muss man aber starken Druck vermeiden, durch welche sie zu Eisenblech zusammengeschweisst werden würden; man verreibt sie zur Anwendung mit Zucker u. dergl. Vorsichtig zerrieben, erscheint das Präparat als ein glanzloses graues Pulver, das bei starkem Druck in der Achatschale Metallglanz annimmt. Zeigt es eine dunklere oder gar schwarze Farbe, so ist es noch nicht völlig reducirt und enthält noch Eisenoxydoxydul. Bei'm Erhitzen entzündet es sich leicht und verglimmt zu Eisenoxydoxydul.

In verdünnter Schwefelsäure löst es sich leicht und ohne Rückstand unter Wasserstoffgasentwickelung auf. Leider kommt im Handel ein sehr schwefeleisenhaltiges Präparat vor, welches bei der Auflösung in Schwefelsäure oder Salzsäure reichlich HS entwickelt; es war das benutzte Eisenoxyd nicht gehörig ausgewaschen worden. Die Prüfung ist wie bei Limatura ferri.

H. N. Draper empfiehlt folgende Prüfungsmethode: 10 Gran Pulv. Ferri werden mit 60 Gran Jod und ½ Unze Wasser im Kochfläschchen erhitzt. Ist die Verbindung vor sich gegangen, so bringt man das Ganze auf ein Filter, wäscht den etwa gebliebenen Rückstand mit Jodkaliumlösung nach und beendigt das Auswaschen mit reinem destillirten Wasser. Bestand die Verunreinigung aus Oxyden des Eisens, so löst sich der Rückstand in Salzsäure völlig; waren Kohle und Kieselsäure zugegegen, so hinterbleiben diese ungelöst.

2) Man erhitzt oxalsaures Eisenoxydul in einem Strome von Wasserstoffgas bei schwacher Glühhitze bis zur vollkommenen Reduction in derselben Weise, wie bei der ersten Methode das schuppige Eisenoxyd und verfährt auch sonst wie dort angegeben. Das durch seine citronengelbe Farbe ausgezeichnete oxalsaure Eisenoxydul erhält man durch Fällung einer concentrirten Lösung des reinen schwefelsauren Eisenoxyduls mit einer heiss gesättigten Oxalsäurelösung, gutes Auswaschen und Trocknen.

Das hieraus gewonnene Eisenpulver ist ungemein pyrophorisch; ist es bei'm Ausschütten aus der Reductionsröhre im geringsten noch warm, so entzündet es sich von selbst.

Man verwahrt das gepulverte Eisen in vollkommen trocknen gut verstopften Gläsern auf, um das Rosten zu verhüten.

d) Morgan's feinzertheiltes Eisen.

Zur Darstellung dieses in England und Frankreich sehr viel angewandten Präparats entwässert man 11 Theile Blutlaugensalz (Kaliumeisencyanür = 2KCy,FeCy + 3HO), mengt das feine Pulver mit 3 Th. reinem trocknen kohlens. Kali und 4 Th. reinem feinen Eisenoxyd und glüht das Gemenge im hessischen Tiegel, bis die Gasentwickelung in der schmelzenden Masse nachgelassen hat.

Man wäscht mit Wasser aus, bis das ablaufende Waschwasser durch die mit Salpetersäure angesäuerte Lösung des salpetersauren Silberoxyds nicht mehr getrübt wird und trocknet das Eisenpulver rasch.

Es stellt ein feines graues, in Salzsäure völlig lösliches Pulver dar.

Bei der Prüfung hat man darauf zu halten, dass es kein Cyankalium mehr enthalte. Dieses Präparat ist sicher weit weniger empfehlenswerth, als das nach Wöhler's Methode dargestellte, schon deshalb, weil das feinzertheilte Eisen bei'm Waschen mit Wasser sich ungemein leicht oxydirt, dann wegen möglicher Verunreinigung mit Cyankalium.

Sonstige Anwendung des Eisens. Das Eisen ist ein unentbehrliches Metall zur Anfertigung der verschiedenartigsten Maschinen und Geräthe; das Gusseisen zu Koch- und Schmelzgefässen. Bei Anwendung solcher Geschirre hat man zu bedenken, dass die schwächsten Säuren leicht Eisen auflösen, welches dann die Präparate verunreinigt.

Für alkalische Laugen dienen blanke Kessel aus Schmiedeeisen, die man durch sorgfältiges Trockenhalten und Aufbewahrung an Orten, die vor Säuredämpfen geschützt sind, sowie durch Einpacken in Aetzkalkpulver vor dem Rosten schützt.

Mit Sauerstoff gibt das Eisen Eisenoxydul = FeO, Eisenoxyd = Fe^2O^3, Eisenoxydoxydul = FeO,Fe^2O^3 = Fe^3O^4 und Eisensäure = FeO^3.

Mit Chlor Eisenchlorür = $FeCl$ und Eisenchlorid Fe^2Cl^3.

Mit Jod nur Eisenjodür FeJ.

Mit Schwefel einfach-, anderthalb-, achtsiebentel- und zweifach Schwefeleisen (FeS, Fe^2S^3, Fe^7S^8 und FeS^2).

Mit Kohlenstoff, Silicium, Phosphor, Arsen geht es Verbindungen ein, die im Vorigen schon bei Besprechung des Stahls, des Guss- und Stabeisens erwähnt wurden. Auch Stickstoff soll sich in manchem Stahl befinden, wohl als Kohlenstickstoff (Cyan).

Unter den Legirungen des Eisens mit anderen Metallen verdienen Erwähnung das Eisenkalium KFe^4 und KFe^6. Entsteht bei'm heftigen Glühen von Weinstein und Eisen im hessischen Tiegel; ist dem Schmiedeeisen ähnlich, lässt sich schmieden und

schweissen; ausserordentlich hart, von der Feile kaum angreifbar. Durch Wasser und Luft oxydirt es sich rasch. Im KFe^6 sind 18,5 Proc., im KFe^4 25,5 Proc. Kalium enthalten.

Alumiumeisen = $AlFe^4$ und Al^2Fe^3. Das erstere wird erhalten, wenn 8 Aeq. Al^2Cl^3, 8 Aeq. CaO und 40 Aeq. Eisen, letzteres als feine Eisenfeile zusammen im Tiegel 2 Stunden lang weissgeglüht werden.

Am Grunde des Tiegels findet man das $AlFe^4$ als eine ausserordentlich harte, schmied- und schweissbare Legirung, die an feuchter Luft rostet. Sie enthält 12 Proc. Alumium.

Fügt man zu obigem Gemenge noch Holzkohlenpulver, so erhält man neben $AlFe^4$ auch erbsengrosse Körner von Al^2Fe^3 mit 24,6 Proc. Alumium. Diese sind silberweiss, ausserordentlich hart, rosten durchaus nicht an feuchter Luft, nicht einmal, wenn sie den Dämpfen der salpetrigen Säure ausgesetzt werden. Mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, geben sie Eisen an dieselbe ab und hinterlassen Alumium. Bei'm Auflösen des Gusseisens in Säuren bleiben neben Kohle und Kieselerde kleine Mengen Alumium zurück.

Schmilzt man 1750 Th. Porzellanerde, 875 Th. Eisen und 1200 Th. Kochsalz zusammen, so erhält man Kügelchen einer ähnlichen Metalllegirung (C. Calvert und R. Johnson).

Wolframstahl besitzt nach F. Köller und Roxland vortreffliche Eigenschaften.

Nickelgehalt vermindert schon bei 2,5 Proc. die Festigkeit, Hämmerbarkeit und Zähigkeit des Gusseisens.

Kobalt.

Symb. Co. Aequivalent Co = 29,37.

Geschichtliches. Zuerst von Brandt 1733 dargestellt.

Vorkommen. Metallisch im Meteoreisen (in Spuren bis zu 1 Procent); gebunden

an Schwefel im Kobaltkies = Co^3S^4;
an Arsen im Speisskobold = CoAs und Tesseralkies = Co^2As^3;
an Arsen und Schwefel im Kobaltglanz = $CoAs,CoS^2$,
an Sauerstoff und Säuren im Kobaltvitriol = $CoO,SO^3 + 7HO$, in der Kobaltblüthe = $3CoO,AsO^5 + 8HO$, im schwarzen Erkobold = $CoO,2MnO^2 + 4HO$.

(Cobaltum der Officinen ist metallisches Arsen.)

Darstellung. Durch Rösten des Speisskobolds und Kobaltglanzes erhält man arsensaures Kobaltoxydul, dem noch die Oxyde von Fe, Ni, Mn, Sn,

Bi und Cu beigemengt sind. Mit Quarzsand gemengt bildet dieses Röstprodukt die Zaffra des Handels. Aus der salpetersauren Lösung derselben fällt man durch HS das Arsen, Cu, Sn und Bi, führt das FeO in Fe^2O^3 über und fällt die Lösung mit kohlens. Natron.

Der ausgewaschene Niederschlag wird mit wässeriger Oxalsäure digerirt, die darin unlöslichen oxalsauren Oxydule des Nickels und Kobalts werden in Aetzammoniak gelöst und die Lösung der Luft ausgesetzt. Das abgeschiedene grünliche Pulver von oxals. Nickeloxydul wird entfernt, die rosenrothe Lösung des oxals. Kobaltoxyduls eingedampft und der Rückstand unter Hgas geglüht. Das hinterbleibende Kobaltmetall wird im Kalktiegel vor dem Gebläse geschmolzen.

Eigenschaften. Das Kobalt ist röthlichgrau, schwach metallglänzend, ductil; unter allen Metallen das zäheste (vergl. bei Eisen). Magnetisch. Spec. Gew. = 8,5. Schmilzt etwas leichter als Eisen.

Oxyde desselben: Kobaltoxydul = CoO, Kobaltoxyd = Co^2O^3 (auch Kobalthyperoxyd genannt), Kobaltoxydoxydul Co^3O^4 und Kobaltsäure CoO^2.

Sulfide: CoS, Co^2S^3, Co^3S^4 und CoS^2.

Haloidverbindungen: CoCl und CoJ.

Das kieselsaure Kobaltoxydul-Kali, ein schön blaugefärbtes Glas, kommt feingepulvert als Smalte in den Handel; diese enthält zuweilen Arsenik und wird von starken Säuren angegriffen, so dass Kobaltoxydul etc. in Lösung geht. Manches Papier ist smaltehaltig. Am Boden der Schmelzhäfen, in denen Zaffra, Quarzsand und Pottasche zu Smalteglas geschmolzen werden, findet man eine Legirung aus Arsennickel Ni^3As bis Ni^4As, die sogenannte Nickel- oder Kobaltspeise.

Die rothe Lösung des CoCl wird bei'm Trocknen blau (sympathetische Tinte von Hellot und Waitz). Keine der Kobaltverbindungen ist officinell.

Nickel.

Symb. Ni. Aequivalent Ni = 29,37.

Entdeckt 1751 von Cronstedt.

Vorkommen. Metallisch, neben vielem Eisen, im Meteoreisen;
verbunden mit S im Haarkies = NiS und im Kobaltnickelkies = Co^3S^4, Ni^3S^4;
mit As im Plakodin = Ni^3As, im Kupfernickel = Ni^2As und im Weissnickelkies = NiAs;
mit Sb im Antimonnickel = Ni^2Sb;
mit As und S im Nickelarsenglanz = NiAs, NiS^2;
mit Sb und S im Nickelantimonglanz = NiSb, NiS^2;
mit Bi und S im Nickelwismuthglanz;
mit Fe und S im Eisennickelkies = NiS, 2FeS.
Als arsensaures Nickeloxydul in der Nickelblüthe oder dem Nickelocher = 3NiO, AsO^5 + 8HO.
Als grünfärbende Substanz mancher Mineralien.

Darstellung. Arsennickel (Kupfernickel, Kobaltspeise, Nickelspeise) wird geröstet und hierdurch das Nickel oxydirt, das Arsen als AsO^3 verflüchtigt. Das Nickeloxyd wird in NO^5 gelöst und in gleicher Weise wie bei Kobalt angegeben von fremden Metalloxyden befreit.

Das oxalsaure Nickeloxydul gibt bei abgehaltener Luft geglüht metall. Nickel, das im Kalktiegel geschmolzen wird.

Eigenschaften. Silberweiss in's Stahlgraue; stark glänzend. Magnetisch. Spec. Gew. des geschmolzenen 8,5, des geschmiedeten bis 8,9. Lässt sich leicht schmieden; sein Hammerschlag ist dunkelgrün. Ungemein dehnbar, noch zäher als Eisen und zu sehr dünnen Fäden ausziehbar. Schweissbar. Sehr strengflüssig; Kohlegehalt macht es leichtflüssig. Mit Kupfer und Zink legirt gibt es das Neusilber oder Argentan.

Oxyde desselben: Nickeloxydul = NiO (die Hauptbasis des Nickels), Nickeloxyd (Nickelhyperoxyd) = Ni^2O^3.

Sulfide: NiS, Ni^3S^4 und NiS^2.

Haloidverbindungen: NiCl, NiJ, NiCy.

Keine der Nickelverbindungen ist officinell. Neusilbergeräthe sind bei Bereitung und Dispensation der Arzneimittel nicht anzuwenden.

Uran.

Symb. U. Aequivalent U = 60.

Entdecker. Klaproth erkannte 1789 die Eigenthümlichkeit der Uranverbindungen, doch erst 1841 gelang es Peligot, das Uran zu isoliren; bis dahin hatte man das durch Weissglühen des grünen Uranoxyds U^3O^4 mit Kohle erhaltene Uranoxydul UO für das reine Metall gehalten.

Vorkommen. In der Pechblende (sie enthält neben 40 bis 95 Proc. Uranoxydoxydul U^3O^4 mehr oder weniger SiO^2, Al^2O^3, MgO, CaO, PO^5, S, Se, As, Sb, Bi, Va, Mn, Fe, Co, Ni, Pb, Sn, Zn, Cu und Ag);
als Uranocher (Uranoxydhydrat = U^2O^3, HO);
als Uranvitriol = $UO,SO^3 + 4HO$ (grün) und basisch schwefels. Uranoxydul (gelb);
als Kalkuranglimmer = $CaO, 2U^2O^3, PO^5 + 8HO$;
als Kupferuranglimmer = $CuO, 2U^2O^3, PO^5 + 8HO$.
als Uranotantal (tantalsaures Uranoxydul).

Darstellung. Durch Glühen eines Gemenges von Uranoxyd mit Kohlenpulver unter wasserfreiem Chlorgas erhält man rothe Dämpfe von Uranchlorür = UCl, die sich zu dunkelgrünen Octaëdern verdichten. Bei Einwirkung des Natriums auf ein Gemenge von UCl mit KCl im Porzellantiegel bei Rothgluht wird das Uran abgeschieden und schmilzt zu Metallkügelchen zusammen.

Eigenschaften. In der Farbe dem Eisen ähnlich, läuft es an der Luft gelblich an, ist hämmerbar, hart, aber durch Stahl ritzbar. Spec. Gew. = 18,4. Erhitzt oxydirt es sich unter lebhaftem Erglühen zu schwarzem Oxydoxydul U^4O^5.

Oxyde des Urans: Uranoxydul = UO, metallglänzend, eisengrau, braun bis roth, das UO,HO rothbraun.

Schwarzes Oxydul = $U^4O^5 = 2UO, U^2O^3$;

Grünes Oxydoxydul = $U^3O^4 = UO, U^2O^3$.

Ziegelrothes Oxyd = U^2O^3 (Uransäure); das Hydrat U^2O^3, HO ist gelb. Keine der Uranverbindungen ist officinell.

Chrom.

Symb. Cr. Aeq. Cr = 26,1.

Entdecker. Vauquelin 1797.

Vorkommen. Metallisch im Meteoreisen (höchstens zu ½ Procent) oxydirt im Chromocher = Cr^2O^3, im Chromeisenstein = FeO, Cr^2O^3, im rothen Bleispath = PbO, CrO^3. Manche grün- oder rothgefärbte Mineralien verdanken diese Färbung einem Chromgehalt, so der Smaragd. Kleine Mengen Cr^2O^3 findet man auch im Serpentin, Grünstein, Olivin, Fuchsit, Pyrop etc.

Darstellung.

1) Man schmilzt im Kalktiegel Chromoxyd mit einer zur völligen Reduction desselben ungenügende Menge von Kohle bei heftiger Gluht zusammen (Deville).

2) Ueber rothglühendes Chromchlorid Cr^2Cl^3, das auf einem Porzellanschiffchen in einer Glasröhre liegt, leitet man Natriumdampf und trocknes Wasserstoffgas und trennt nach dem Erkalten das NaCl von den Chromkrystallen durch Wasser (Frémy).

3) Man mischt 1 Th. violettes Chromchlorid mit 2 Th. eines Salzgemenges, das aus 7 Th. NaCl und 9 Th. KCl bereitet wurde, setzt 2 Th. granulirtes Zink hinzu, bedeckt das Ganze mit dem Salzgemisch und erhitzt zum Glühen. Nach dem Erkalten wäscht man den Zinkregulus mit Wasser und löst durch verdünnte Salpetersäure das Zink auf; das Chrom bleibt rein zurück. 30 Gramme Chromchlorid geben 6—7 Gramm Chrom (Wöhler).

Eigenschaften. Hellgraues schimmerndes Pulver, aus mikroskopischen zinnweissen sehr scharfen Rhomboëdern bestehend, die tannenbaumförmig gruppirt sind; wirkt nicht auf die Magnetnadel.

Spec. Gew. = 6,81 bei 25° C. Verbrennt im Sauerstoffgas geglüht unter Funkensprühen wie Eisen. Auf schmelzendes chlorsaures Kali gestreut verbrennt es mit blendend weissem Lichte zu chromsaurem Kali. Salzsäure löst es unter Entwickelung von H zu blauem Chlorür (Wöhler).

Nach Sénarmont kryst. das Chrom regulär. Nach Deville schmilzt es noch nicht völlig bei Platinschmelzhitze. Kohle und Silicium machen es schmelzbarer. Es ist dem Korund an Härte gleich, aber sehr spröde.

Oxyde des Chroms: Chromoxydul CrO, dessen Hydrat CrO, HO gelb bis braun;

grünes Chromoxyd = Cr^2O^3; die braunen Oxyde Cr^3O^4 und CrO^2, die scharlachrothe Chromsäure CrO^3 und die im Wasser mit blauer Farbe lösliche Ueberchromsäure Cr^2O^7.

Chloride: CrCl (weiss), Cr^2Cl^3 (roth). Chlorchromsäure $CrCl^3, CrO^3$ (blutrothe Flüssigkeit siedet bei 118° C; der Dampf orange). Fluorid = CrF^3 ein rother Dampf. Keine der Chromverbindungen ist officinell. Mehre derselben sind wichtige Farbmaterialien, z. B. chroms. Bleioxyd.

Vanadin oder Vanad.

Symb. V. Aequivalent V = 68,6.

Entdecker. Sefstroem (1830).

Vorkommen. Als Vanadsäure VO^3 im Vanadocher; im Vanadinbleierz = $PbCl + 3(3PbO, VO^3)$; auch an Kalk und Kupferoxyd gebunden. In manchen Thonen, Eisen- und Kupferschlacken.

Darstellung. Man leitet den Dampf des Vanadchlorids VCl^3 mit Wasserstoffgas durch eine rothglühende Glasröhre (Schafarik).

Eigenschaften. Krystallinisch; eisengrau in's Bräunliche, metallglänzend. Erhitzt verbrennt es zu indigblauem Oxyd, zuletzt zu rother Vanadsäure VO^3. Die sauerstoffärmeren Oxyde sind:

Vanadsuboxyd = VO und Vanadoxyd (vanadige Säure) = VO^2, beide schwarz; Verbindungen der Vanadsäure VO^3 mit VO^2 besitzen gelbe, grüne bis Purpurfarbe.

Sulfide: VS^2 und VS^3.

Keine der Vanadinverbindungen ist officinell.

Molybdän.

Symb. Mo. Aequivalent Mo = 48.

Geschichtliches. Scheele entdeckte 1778 die Molybdänsäure und Hjelm isolirte daraus zuerst das Metall (1782).

Vorkommen. Oxydirt zu Molybdänsäure MoO^3 im Molybdänocher; diese mit Bleioxyd zu PbO, MoO^3 verbunden im Gelbbleierz. Als Schwefelmolybdän MoS^2 im Wasserblei (Molybdänglanz).

Darstellung. Man reducirt MoO^3 durch Hgas, zuerst bei geringer, zuletzt bei heftigster Gluht. Oder man glüht Chlormolybdän unter Wasserstoffgas (Wöhler, von Uslar, Debray).

Eigenschaften. Hellstahlfarben bis mattzinnweiss; äusserst schwer schmelzbar, bei Gehalt an Kohlenstoff (4—5 Proc. C.) ist es schmelzbarer, weiss, fast silberglänzend, härter als Topas. Spec. Gew. 8,6.

An der Luft geglüht wird es braun, dann blau, endlich zu weisser kryst. Molybdänsäure. Zerlegt in der Glühhitze den Wasserdampf. Löslich in conc. Salpetersäure und conc. Schwefelsäure.

Oxyde: Schwarzes Oxydul = MoO; braunes Oxyd = MoO^2; weisse, in der Hitze gelbe Molybdänsäure MoO^3 und die intermediären grünen, blauen bis violetten Oxyde (molybdänige Säuren).

Sulfide: MoS^2, MoS^3 und MoS^4.

Keine der Molybdänverbindungen ist officinell; aber das molybdänsaure Ammoniak ist ein treffliches Reagenz auf PO^5 und das phosphors. Molybdänsäure-Natron ein solches auf Ammoniak und Alkaloide.

Wolfram.

Syn.: Scheel, Tungstène.

Symb. W. Aequivalent W = 92.

Geschichtliches. Scheele entdeckte 1781 die Tungsteinsäure; die Brüder de Luyart isolirten daraus zuerst das Metall.

Vorkommen. Oxydirt als Wolframsäure (acide tungstique) = WO^3;
als wolframsaurer Kalk = CaO, WO^3 im Tungstein;
als wolframs. Manganoxydul-Eisenoxydul = $MnO, WO^3 + x(FeO,WO^3)$ im Wolfram der Mineralogen.

Darstellung. Durch Wasserstoffgas oder Natrium auf Wolframsäure, oder Wolframchlorid WCl^3, oder auf das blassgelbe

Oxychlorid WO^2Cl oder das dunkelrothe $WOCl^2$ bei heftiger Glühhitze in Porzellanröhren (Wöhler und von Uslar; A. Riche).

Eigenschaften. Glänzend stahlfarben, spiegelnd bis matt eisengrau, krystallinisch. Sehr hart und spröde. Unschmelzbar (nach Bernoulli), im Knallgasgebläse schmelzbar (Riche). Spec. Gew. 17,2 (Riche), 18,2 (Bernoulli). An der Luft erhitzt läuft es stahlblau an, entzündet sich dann und verbrennt zu gelber Wolframsäure WO^3. Wird weder von Säuren, noch von Alkalien angegriffen. Von einer Mischung aus unterchlorigsaurem Natron und Kalilauge wird das Wolfram hingegen leicht gelöst (Wöhler und von Uslar). Nach Riche löst es sich in Königswasser.

Oyde: gelbes bis rothes Wolframoxyd = WO^2,
blaues Oxyd = W^2O^5 = WO^2,WO^3.
gelbe Wolframsäure = WO^3.

Das Wolfram gesellt sich zu den intermediären, Metalle und Nichtmetalle verknüpfenden Elementen, dem Te, As, Sb, Zr, Si, B, C, von denen es aber durch sein hohes spec. Gew. sich wieder sehr unterscheidet. Mit Eisen gibt es einen Stahl, ähnlich dem Kohlenstoffstahl.

Officinell ist keine der Wolframverbindungen. Wolframsaures Natron dient dazu, Kleider schwerverbrennlich zu machen.

Tantal (Tantalum).

Symb. Ta. Aequivalent Ta = 68,8.

Entdecker: Hatchett (1801) und Eckeberg (1802); doch erst Berzelius isolirte 1824 das Metall.

Vorkommen. Im Tantalit = $FeO,2TaO^2$ (tantalsauren Eisenoxydul) und Yttrotantalit (tantals. Yttererde).

Darstellung. Durch Glühen von Fluortantal-Fluornatrium NaF, TaF^2 mit Natrium und Waschen des Produkts mit Wasser.

Eigenschaften. Schwarzes, die Electricität gut leitendes Metallpulver von 10,8 spec. Gew. Verbrennt an der Luft erhitzt zu weisser Tantalsäure TaO^2. (Spec. Gew. = 7,1 bis 8,3) Unter allen Metallsäuren, welche bei Einwirkung reducirender Mittel (z. B. von HCl + Zn) blaue Verbindungen bilden (WO^3, MoO^3, TiO^2, NbO^2 und TaO^2) zeigt die Tantalsäure diese Eigenschaft im schwächsten Grade.

Keine der Tantalverbindungen ist officinell.

Niob (Niobium).

Symb. Nb. Aeq. Nb = 48,8 (wenn Niobsäure = NbO^2).

Entdecker. H. Rose 1844.

Vorkommen.
Im Columbit = unterniobsaurem Eisenoxydul-Manganoxydul MnO, Nb^2O^3 + x(FeO,Nb^2O^3),
im Samarskit (= Nb^2O^3 + YO, FeO, U^2O^3),
Fergusonit (YO, CeO, Fe^2O^3, U^2O^3, ZrO^2, SnO^2, Nb^2O^3),
Tyrit (KO, CaO, MgO, YO, CeO, FeO, UO, PbO, CuO, Nb^2O^3, ZrO^2, SnO^2, WO^3, HO),
und im Pyrochlor (NbO^2, TiO^2, ZrO^2, WO^3 + CaO, CeO, ThO, U^2O^3, NaO).

Darstellung. Aus Fluorniob-Fluornatrium durch Natrium (wie das Tantal).

Eigenschaften. Schwarzes Pulver von 6,3 bis 6,7 spec. Gew.
Wird bei'm Glühen an der Luft zu Unterniobsäure Nb^2O^3.
Die Niobsäure NbO^2 ist weiss, in der Hitze gelblich.
Keine der Niobverbindungen hat medicinische Bedeutung.

Titan.

Symb. Ti. Aequivalent Ti = 25.

Entdeckt 1791 von Gregor im magnetischen Eisensand von Menaccan in Cornwallis und 1794 von Klaproth im Rutil. Heinrich Rose (seit 1821) und Wöhler (seit 1849) vermehrten unsere Kenntniss dieses Elementes und seiner Verbindungen.

Vorkommen.
Im Rutil, Anatas und Brookit oxydirt als Titansäure TiO^2;
im Titaneisen = FeO, TiO^2 oder ($MgO, TiO^2 + FeO, TiO^2$) oder FeO, Fe^2O^3, TiO^2) oder Fe^2O^3, TiO^2;
im Perowskit = CaO, TiO^2;
im Titanit = $CaO, 2TiO^2 + CaO, 2SiO^2$;
im Aeschynit (CeO, ZrO^2, TiO^2);
im Polymignyt ($CeO, Fe^2O^3, YO, ZrO^2, TiO^2$);
im Euxenit ($UO, YO, NbO^2 TiO^2$),;
im Enceladit, Greenovit, Mosandrit, Oerstedtit, Schorlamit, Tschewkinit, Warwickit, Yttrotitanit u. a. seltenen Mineralien.

F. Salm-Horstmar fand kleine Mengen von Titansäure im Sande der Nordseeufer und mancher Ackererden sowie im Thon von Grossalmerode, Kersten im Thon von Freiberg und Krakau, Fuchs in manchem Quarz und Peschier in gewissen Glimmern.

Darstellung. Durch Glühen von Fluortitan-Fluorkalium mit Kalium oder Natrium unter Wasserstoffgas und Abhaltung alles Stickgases der atmosphärischen Luft. Die erkaltete Masse wird mit Wasser behandelt und die leichteren titansäurehaltigen Theile werden von dem schweren Titanpulver abgeschlemmt (Berzelius, Deville, Wöhler).

Eigenschaften. Dunkelgraues, unkrystallinisches Pulver (auch beim Druck durchaus nicht kupferfarbig); bei starker Vergrösserung erkennt man dessen Theilchen als metallglänzende eisenfarbige Klümpchen (Wöhler). Zersetzt schon bei 100° C. das Wasser. Löst sich in erwärmter Salzsäure unter kräftiger H-entwickelung. Im Sauerstoffgas erhitzt verbrennt es mit ausserordentlichem Glanze. Verpufft unter heftiger Feuerentwickelung bei'm Erhitzen mit Mennige oder Kupferoxyd. Auch im Chlorgase verbrennt es mit glänzender Lichtentwickelung. Nach Deville gleicht das Titan dem Silicium, krystallisirt in quadratischen Prismen, die irisiren und schmilzt noch nicht in Temperaturen, bei denen Platin verdampft.

Oxyde: Titanoxydul = TiO und Titansäure = TiO^2. Diese steht in ihren Eigenschaften zwischen der Kieselsäure SiO^2 und der Zinnsäure SnO^2.

Das Titan hat grosse Verwandtschaft zum Stickstoff und Cyan.
TiN ist ein dunkelviolettblaues Pulver,
Ti^3N^2 bildet grün durchscheinende kupferrothe Blättchen,
Ti^5N^4 erscheint messinggelb, fast goldartig metallglänzend.

Cyantitan-Titannitril = $TiC^2N + 3Ti^3N$ bildet sehr spröde gelblichkupferrothe Würfel von 5,28 spec. Gew., die sehr gut die Electricität leiten und nur in einem erwärmten Gemisch von $HF + NO^5$ sich lösen. Es findet sich in Eisenschlacken der Hochöfen und lässt sich nach Wöhler darstellen durch heftiges Glühen von Titansäure und Kaliumeisencyanür.

Keine der Titanverbindungen wird arzneilich angewendet.

Zinn.

Stannum. Etain. Tin.

Syn.: Jupiter.

Symb. Sn. Aequivalent Sn = 59.

Geschichtliches. Das Zinn ist seit ältester Zeit bekannt; schon Moses und Homer kennen dasselbe. Die Phönicier holten es aus Spanien und England.

Vorkommen. Als Zinnoxyd SnO^2 im Zinnstein, der sich theils an ursprünglicher Lagerstätte im Urgebirge auf Gängen und Lagern als Gemengtheil mancher Felsarten, Stockwerke bildend (Zinnzwitter), theils auf secundärer Lagerstätte, im Seifengebirge findet, das durch Zerstörung primitiver zinnerzführender Gebirge entstand (Seifenzinn, Zinnsand). Während der an ursprünglicher Stätte lagernde Zinnstein von Quarz, Apatit, Granat, Flussspath, Turmalin, Topas, Glimmer, Chlorit, Molybdänglanz, Wolfram, Scheelit, Eisenglanz, Arsenkies, Eisenkies, Kupferkies, Bleiglanz, Kobalterzen, Zinkblende, Tantalit u. s. w. begleitet wird, ist das Seifenzinn mit keinem dieser Erze, namentlich nicht mit Arsenkies verunreinigt; höchstens einige Nieren von rothem Glaskopf, Körner von Granat, Zirkon, Korund und Chrysoberyll finden sich mit demselben gemengt. Deshalb wird aus dem Seifenzinn (z. B. der Insel Banka, Malakkas, Englands) das reinste, namentlich arsenfreies Zinn gewonnen. Der Zinnstein ist das Hauptmaterial zur Zinngewinnung. Mit Schwefel, Eisen und Kupfer verbunden, kommt das Zinn als Zinnkies vor = $FeS,SnS^2 + 2Cu^2S,SnS^2$. In sehr kleinen Mengen findet sich Zinn in manchem Meteoreisen, Braunstein und Epidot sowie in manchem Mineralwasser, z. B. im Seidschützerwasser.

Darstellung. Der Zinnstein wird gepocht und geschlämmt. Die schwereren Erztheile, die Schlieche, werden in einem Flam-

menofen geröstet, der mit einer Kammer zur Aufnahme der Giftdämpfe, der arsenigen Säure, in Verbindung steht. Durch das Rösten wird der Zinnstein selbst nicht verändert, wohl aber mancher Begleiter desselben, so der Eisenkies, der in Eisenoxyd übergeht, der Kupferkies, welcher Kupfervitriol gibt, u. s. w. Durch Waschen und Schlämmen lassen sich nun aus dem gerösteten Erze auf's Neue viele Beimengungen entfernen, die vor der Röstung wegen gleicher Dichtigkeit mit Zinnstein demselben beigesellt blieben. Der nun erhaltene Schliech wird mit Kohle und Schlacken bildenden Zuschlägen im Schmelzofen reducirt

$$SnO^2 + 2C = Sn + 2CO.$$

Durch das Saigern wird das rohe Zinn gereinigt. Man bringt es auf glühende Kohlen, welche gegen 10 Zoll hoch auf einem schiefen Lehmheerd liegen; das Zinn schmilzt, läuft durch die Kohlen und sammelt sich am tiefsten Punkte des Heerdes; die verunreinigenden Metalle bleiben als schwerer schmelzbare Zinnlegirung zurück und durch Beklopfen mit Hämmern (Pauschen) wird noch ein Rückhalt von flüssigem Zinn daraus abgeschieden.

Prüfung des käuflichen Zinns. Ostindisches Zinn (von der Insel Banca und Halbinsel Malacca), und englisches Kornzinn sind am reinsten; hierauf folgt das gemeine englische Kornzinn, darauf das englische Blockzinn, dann das böhmische und sächsische Bergzinn, zuletzt das Abgangs- und Abstrichszinn.

Die Verunreinigungen des Zinns bestehen in einem Gehalt von Arsen, Antimon, Wismuth, Blei, Kupfer, Zink und Eisen. Die 5 erstgenannten Metalle bleiben bei'm Auflösen des Zinns in Salzsäure als schwarzes Pulver zurück, wenn nicht alles Zinn gelöst wird; der grösste Theil des Arsens entwickelt sich jedoch als Arsenwasserstoffgas und lässt sich vermittelst des Marsh'schen Verfahrens erkennen. Kocht man das Zinn mit Salpetersäure, so lösen sich Blei, Kupfer und Eisen, während das Zinn als unlösliches Zinnoxyd oder Zinnsäure hinterbleibt. In der Lösung erkennt man durch HS, durch SO^3 und Kaliumeisencyanür jene fremden Metalle.

Darstellung von reinem Zinn. Man oxydirt Zinnfeile durch überschüssige Salpetersäure, wäscht das erhaltene Oxyd mit Salzsäure und Wasser, um alles anhängende Kupferoxyd zu entfernen und reducirt das Zinnoxyd durch schwache Weissglühhitze im verschlossenen Kohlentiegel.

Aus einer Lösung von Zinnchlorür, die etwas freie Salzsäure enthält, fällt man durch Bleche oder Stäbchen von reinem bleifreien Zink metallisches Zinn krystallinisch. (Stannum praecipitatum).

$$SnCl + Zn = ZnCl + Sn.$$

Eigenschaften. Das Zinn ist weiss, mit einem bläulichen Schein, stark glänzend. Krystallisirt im tetragonalen System. Das Knistern beim Biegen von Zinnstangen (Zinngeschrei) wird von dem Aneinanderreiben der Krystalltheilchen des Zinnes abgeleitet. Das Zinn zeigt hakigen Bruch, ist härter als Blei, weicher als Gold. Auf Holzunterlagen mit hölzernem Hammer angeschlagen, zeigt ein Zinkblock hellen Klang (Levol). Lässt sich zu dünnen Platten ausdehnen (Stanniol, unächtes Blattsilber), aber nicht zu dünnem Draht ausziehen. Spec. Gewicht der Zinnkrystalle = 7,178, nach ihrem Schmelzen und Erstarren 7,293, des gewalzten Zinns = 7,299. Bei 100° C. ist die Geschmeidigkeit des Zinns noch grösser als bei gewöhnlicher Temperatur. Auf 200° C. erhitzt, wird es spröde und lässt sich pulvern. Bei 230° C. schmilzt es; siedet erst bei Weissgluth. An der Luft verbrennen die Zinndämpfe mit weisser Flamme zu Zinnoxyd. Das schmelzende Zinn überzieht sich an der Luft mit einer grauen Haut und verwandelt sich in ein graues Gemenge von feinzertheiltem Zinn und Zinnoxyd (Zinnasche), die sich bei längerem Glühen in strohgelbes Zinnoxyd verwandelt. Wird das Zinn zwischen den Fingern gehalten, so entwickelt es einen bestimmten Geruch; für sich ist es geruchlos. Auch einen gewissen Geschmack bemerkt man an demselben.

Stanniol. Um Zinnfolie zu schlagen, giesst man aus Zinn bester Qualität dünne Platten, die bis zu ein Millimeter Dicke ausgehämmert werden. Man legt nun 10 solcher Platten auf einander und fährt fort sie auszuschlagen. Dünn genug gehämmert, schneidet man sie durch, legt die Hälften auf einander und schlägt weiter. So geht's fort, bis wohl 100 Blätter auf einander liegen, die nun sehr dünn geworden sind. (Regnault.)

Stannum raspatum. Reines Zinn in Stücken wird mit Hülfe einer gröbern Feile (einer Raspel) zerfeilt und die spitzigen Feilspähne werden, ohne ihre scharfkantige Beschaffenheit zu vermindern, durch ein genügend engmaschiges Sieb geschlagen.

Stannum pulveratum. Man schmilzt reines Zinn bei gelinder Hitze im Eisenlöffel, giesst es in einen vorher erwärmten

Eisenmörser und reibt es mit einem vorher erwärmten flachen Eisenpistill bis zum Erstarren. Man schlägt das feine graue Pulver durch ein Sieb ab und wiederholt mit dem gröbern Theile dieselbe Manipulation. (Mohr.)

Oder man schmilzt Zinn in einer Schale und schlägt es darin mit einem groben Pinsel, bis es erkaltet ist. (Regnault.)

Die chemische Prüfung dieser Präparate geschieht wie die des käuflichen Zinns. Sie müssen sich vollständig in Salzsäure lösen.

Das Zinn ist für den Pharmaceuten besonders wichtig zur Verfertigung von Kochgefässen, zu denen ein nicht mit Blei legirtes Zinn genommen werden muss. Aus dem spec. Gewichte erkennt man schon diesen Bleigehalt; so hat das Gemisch PbSn (103,5 Theile Blei auf 59 Theile Zinn) das spec. Gewicht 9,426, das Gemisch $PbSn^5$ (103,5 Theile Blei auf 295 Zinn) das spec. Gew. 8,028.

Mit Sauerstoff bildet das Zinn Zinnoxydul = SnO (dessen Hydrat weiss erscheint; das wasserfreie ist je nach der Darstellungsmethode grau, roth, braun bis schwarz).

Zinnoxyd oder Zinnsäure = SnO^2 (weiss bis strohgelb).

Der Zinnstein hat 6,96 spec. Gewicht.

Zinnsesquioxyd = Sn^2O^3 = SnO,SnO^2 (weiss in's Gelbliche).

Mit Chlor bildet das Zinn Zinnchlorür SnCl und Zinnchlorid $SnCl^2$, mit Schwefel Zinnsulfür SnS und Zinnsulfid SnS^2 (Musivgold, Aurum mosaicum).

Zinnchlorür und Zinnchlorid sind als Reagentien wichtig und dienen in der Färberei als Beizen.

Tellur.

Syn.: Tellurium, Tellure, Sylvan.

Symb. Te. Aequivalent Te = 64.

Geschichtliches. Müller von Reichenstein zeigte 1782, dass die Tellurerze ein eigenthümliches Metall enthalten, welche Angabe 1798 von Klaproth bestätigt wurde. Berzelius ermittelte die chemischen Verhältnisse des Tellurs.

Vorkommen.

Als gediegen Tellur (etwas Eisen und Gold haltend);
als Tellurwismuth $BiTe^3$, im Tetradymit, begleitet von Selentellurwismuth = $Bi^3Se^2Te^6$, und Schwefelselentellurwismuth;
als Tellurblei = PbTe;
als Blättererz (Pb, Te, Au, Sb und S);
als Tellursilber = AgTe, Tellurgoldsilber = 3AgTe + AuTe;
als Schrifterz = $AgTe^3$ + $AuTe^3$;

als Weisstellur und Gelberz, eine Mischung der isomorphen Tellurverbindungen $PbTe^3$, $AgTe^3$ und $AuTe^3$ mit den gleichfalls unter sich und mit jenen isomorphen Antimonverbindungen $PbSb^3$, $AgSb^3$ und $AuSb^3$;
als tellurige Säure TeO^2 im Tellurocher.

Darstellung. 1 Theil feinzerriebener Tetradymit ($BiTe^3$) wird mit 3 Theilen geglühtem Weinstein (einem innigen Gemenge von Kohle und kohlensaurem Kali) genau gemischt und in einem gutverklebten hessischen Tiegel eine Stunde lang mässig roth geglüht. Es scheidet sich dabei metallisches Wismuth ab, unter Bildung von Tellurkalium = KTe. Die erkaltete Masse wird zerrieben und mit luftfreiem (ausgekochtem) Wasser ausgelaugt. Aus dem dunkelrothen Filtrate setzt sich bei'm Stehen an der Luft das Tellur als graues Pulver ab. Bei Schrift- und Blättertellur ist diese Methode nicht anwendbar (Wöhler). Die übrigen Abscheidungsmethoden, die sich auf Reduction der tellurigen Säure TeO^2 durch saures schwefligsaures Alkali und auf die Flüchtigkeit des Chlortellurs gründen, können in Wöhler's Mineralanalyse nachgelesen werden.

Eigenschaften. Das Tellur ist zinnweiss, stark metallglänzend, krystallisirt hexagonal, in spitzen Rhomboëdern und zu Tafeln verkürzten sechsseitigen Säulen. Im Wasserstoffgas sublimirt, erhält man es in glänzenden, platten, elastischen Nadeln. Durch Fällung erhalten, stellt es ein braunes Pulver dar. Aus sehr verdünnter Lösung des Tellurkaliums durch Luft niedergeschlagen, lässt es das Licht mit blauer Farbe durch die Flüssigkeit fallen. Sehr spröde, leicht zu pulvern. Spec. Gewicht = 6,2445 (Berzelius), 6,1376 (Magnus). Das electrische Leitungsvermögen desselben ist sehr gering (Oppenheim), geringer als das des Antimons, Wismuths und Graphits (Matthiessen). Schmilzt leichter als Antimon, schwerer als Blei; zieht sich dann bei'm Erkalten stark zusammen. Es siedet bei'm Erweichungspunkte des Glases und verwandelt sich in einen gelben Dampf von der Farbe des Chlorgases. In einer Retorte geglüht, sublimirt es sich im Halse in glänzenden Tropfen.

An der Luft etwas über den Schmelzpunkt erhitzt, verbrennt es mit blauer, am Rande grüner Flamme zu einem weissen Rauch von schwachem, unangenehm säuerlichem Geruch (verschieden von dem des brennenden Selens), der sich an kalten Körpern als weisse tellurige Säure oder Telluroxyd TeO^2 anlegt. Salpetersäure und concentrirte Schwefelsäure lösen das Tellur bei'm Erhitzen zu telluriger Säure auf. Die tellurige Säure (Telluroxyd) = TeO^2 ist farblos oder milchweiss, krystallisirt in Octaëdern, färbt sich bei stärkerer Hitze citronengelb und schmilzt zu dunkelgelber Flüssigkeit, die zu weisser Krystallmasse erstarrt. Röthet Lackmus, schmeckt metallisch. Gibt mit Salpeter geschmolzen tellursaures Kali.

Die Tellursäure TeO^3 ist im wasserfreien Zustande pomeranzengelb, als Hydrat HO,TeO^3 weiss, in der Hitze gelb.

Tellurwasserstoff HTe ist dem Schwefelwasserstoffgas ähnlich.

Tellurchlorür TeCl ist schwarz, von gelbgrauem Pulver, gibt violetten Dampf, ähnlich dem Joddampf. (Ein analoges TeO ist nicht darstellbar.)

Tellurchlorid $TeCl^2$ ist schneeweiss, schmelzbar, flüchtig; geschmolzen gelb bis roth, der Dampf dunkelgelb.

Schwefeltellur TeS^2 ist braunschwarz, beim Druck bleigrau, metallglänzend; TeS^3 ist braun.

Das Tellur verknüpft die Gruppe des Schwefels und Selens mit der des Antimons, Arsens und Phosphors (vergl. S. 188). Officinell ist bis jetzt keine

Tellurverbindung. Nach Berzelius schmecken die Telluroxydsalze den Antimonoxydsalzen ähnlich, widrig metallisch und nach Kölreuter wirken sie stark brechenerregend.

Arsen.

Arsenicum. Arsenic.

Syn.: Metallisches Arsenik. Regulus Arsenici. Arsenicum metallicum. Scherbenkobalt. Fliegenstein. Cobaltum crystallisatum.

Symb. As. Aequivalent As = 75.

Geschichtliches. Das Gift der Alten war Operment (Auripigmentum) oder Sandarach. Albertus Magnus (gest. 1280) kannte das metallische Arsen: „Arsenicum autem fit metallicum fundendo cum duabus partibus saponis et una arsenici."

Paracelsus wandte das Arsenik nur äusserlich an: „inwendig ist er nit zu gebrauchen, in kein weg, allein auswendig!"

Brandt stellte 1733 die ersten genauen Versuche über die chemische Natur des Arsens an.

Vorkommen. Gediegen, als sog. Scherbenkobalt, ferner in sauerstofffreien und sauerstoffhaltigen Verbindungen.

Sauerstoffreie: Realgar AsS^2, Auripigment AsS^3, Arsenmangan = Mn^2As, Arseneisen = FeAs; Arsenikkies, auch Giftkies oder Misspickel genannt = $FeAs,FeS^2$, Speisskobold = CoAs, Tesseralkies = Co^2As^3, Kobaltglanz = $CoAs,CoS^2$, Plakodin = Ni^4As, Kupfernickel = Ni^2As, Weissnickelkies = NiAs, Nickelarsenglanz = $NiAs,NiS^2$, Condurrit Cu^2As^3 bis Cu^6As; Arsenfahlerze, z. B. der Tennantit =

$$(FeS,3\,CuS,AsS^3) + (4\,Cu^2S,AsS^3).$$

Sauerstoffhaltige Verbindungen:
arsenige Säure = AsO^3,
Pharmakolith = $2\,CaO,AsO^5 + 6\,HO$,
Haidingerit = $2\,CaO,AsO^5 + 3\,HO$,
Berzeliit = $3\,CaO,AsO^5 + 3\,MgO,AsO^5$,
Pikropharmacolith, dem vorigen ähnlich,
Würfelerz = $FeO,Fe^2O^3,AsO^5 + 6\,HO$,
Eisenpecherz (Pittizit) =

$$2\,Fe^2O^3,3\,AsO^5 + 4\,(Fe^2O^3,SO^3) + 45\,HO,$$

Kobaltblüthe $= 3CoO,AsO^5 + 8HO$,
Nickelblüthe $= 3NiO,AsO^5 + 8HO$,
Kupferglimmer $= 8CuO,AsO^5 + 12HO$ u. m. a.

Die ocherigen Absätze eisenhaltiger Mineralquellen und manche Ackererden enthalten Arsenik. Der Arsenikkies (Misspickel) ist im Kohlenkalk gefunden worden; die Steinkohlen, die Braunkohlen sind arsenikhaltig. Ja, im Kesselstein des Meer- und Brunnenwassers hat man Spuren von Arsen nachgewiesen. Die käufliche Schwefelsäure, Salzsäure, die gemeinsten Metalle, wie Eisen, Kupfer, Messing, enthalten davon. Daraus ergibt sich, wie sorgfältig bei Aufsuchung von Arsenik in gerichtlichen Fällen man sich vor Täuschungen zu hüten habe.

Die wichtigsten Arsenikverbindungen sind Arsenikkies $= FeAs,FeS^2$ und Arsenikeisen $= FeAs$, auf welche in Schlesien und im Erzgebirge Bergbau getrieben wird.

Darstellung. Man gewinnt das reine Arsen auf eigenen Hüttenwerken durch Sublimation des Arsenikkieses aus thönernen Retorten, wobei Schwefeleisen FeS zurückbleibt. Im Kleinen kann man das Arsen aus dem weissen Arsenik (arseniger Säure $= AsO^3$) darstellen, wenn man dieselbe mit frischgeglühtem Kohlenpulver oder mit schwarzem Fluss (einer Mischung von kohlensaurem Kali und feinzertheilter Kohle) innig mengt und in einem langhalsigen Kolben im Sandbade erhitzt, wobei sich das Arsenmetall im Halse des Kolbens als Sublimat anlegt.

Erklärung. Bei der Darstellung des Arsens aus arseniger Säure (Giftmehl, Hüttenrauch) findet folgender Process statt:

$$2AsO^3 + 3C = 3CO^2 + 2As.$$

Eigenschaften. Das Arsen ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, zinnweiss in's Stahlgraue, metallisch glänzend, von 5,628 spec. Gewicht. Bei schwacher Rothglühhitze verwandelt es sich in einen farblosen Dampf, welcher an kalte Gegenstände Krystalle absetzt. Die Krystallform ist ein Rhomboëder; gewöhnlich bildet das Arsen aber Massen von blättrigem Gefüge. Der Dampf des Arsens riecht knoblauchartig (wegen Bildung von Arsensuboxyd AsO). Das Arsen ist spröde, lässt sich leicht pulvern und verflüchtigt sich bei'm Erhitzen ohne zu schmelzen. Für sich ist es in Wasser unlöslich; mit lufthaltigem Wasser in Berührung gelassen bildet es arsenige

Säure und wirkt dann giftig. An der Luft verliert es seinen Metallglanz bald, läuft buntfarbig an und beschlägt sich mit einem schwarzen Pulver, indem es sich oxydirt. Beim Erhitzen auf der Kohle verbrennt es zu arseniger Säure.

Anwendung. Zur Bereitung eines Fliegengiftes durch Uebergiessen des gepulverten Arsens mit kochendem Wasser. (Ein höchst gefährlicher Gebrauch.)

Mit dem Sauerstoff bildet das Arsen:

Arsensuboxyd = AsO,
arsenige Säure = AsO^3 und
Arsensäure = AsO^5.

Mit dem Wasserstoff:

Wasserstoffarsen (fest, rothbraun) = HAs^2 und
gasförmigen Arsenwasserstoff = H^3As.

Das Chlorarsen $AsCl^3$ ist ölig, leicht flüchtig. Jodarsen = AsJ (braun), AsJ^3 (ziegelrothe Blättchen). Mit dem Schwefel bildet das Arsen:

rothes Schwefelarsen (Realgar) = AsS^2,
gelbes „ (Auripigment) = AsS^3,
fünffach „ (auch gelb) = AsS^5.

Das Arsen schliesst sich dem Tellur und dem Antimon unter den Metallen und dem Phosphor unter den Nichtmetallen eng an.

Antimon.

Stibium. Antimoine. Antimony.

Syn.: Antimonium. Spiessglanzmetall. Regulus Antimonii. Spiessglanzkönig.

Symb. Sb. Aequivalent Sb = 122 (wenn Antimonoxyd = SbO^3). Berzelius bestimmte das Aequivalent des Antimons zu Sb = 129, Dexter zu 122, Dumas ebenfalls zu 122, H. Rose zu 121 und R. Schneider zu 120,3.

Geschichtliches. Bei Dioscorides heisst das schwarzgraue Schwefelantimon oder Spiessglanz *στίμμι*, Stibium, auch *πλατυόφθαλμον* (die Augen erweiternd, weil es die Orientalinnen zum Schwärzen der Augenlider verwandten und heute noch dazu verwenden). Basilius Valentinus beschreibt in seinem Triumphwagen des Antimons das metallische Antimon und viele seiner Verbindungen,

(Boerhave bemerkt über Basilius Valentinus: Artifex in omni vulgari chemia expertissimus, ut solus Currus triumphalis Antimonii docet, in quo fere uno cuncta artificia chemica, pro novis falso vendita hodie, ad amussim continentur et sincere describuntur. Peccavit maxime in eo, quod omnia ex Antimonio educta semper a vi medicata commendet.... Unde Paracelsus hausit quam plurima.) Franz de le Boë Sylvius (1614—1672) empfiehlt folgende Antimonpräparate als Arzneimittel: „Antimonialia medicamenta prae ceteris omnibus commendamus. Inter usitatissimas, nec minus tamen utiles antimonii praeparationes occurrunt: 1) flores, 2) vitrum, 3) hepar sive crocus, hunc sequens 4) antimonium diaphoreticum, 5) regulus, 6) butyrum, ex hoc paratus 7) mercurius vitae et 8) bezoardicum minerale."

Seit Ende des vorigen Jahrhunderts haben sich die bedeutendsten Chemiker mit der Untersuchung des Antimons und seiner Verbindungen beschäftigt; besonders reich ist die Literatur über Mineralkermes, Goldschwefel und Brechweinstein. Bergmann, Berzelius, Liebig, H. Rose, Mitscherlich und Woehler, Rammelsberg, Thompson, Berthier, Proust, Thénard, Frémy, Serullas und Capitaine müssen als Hauptförderer unserer Kenntniss der Antimonverbindungen genannt werden.

Vorkommen. Als gediegenes Antimon (selten); als Schwefelantimon SbS^3, und zwar theils frei, theils mit andern Schwefelmetallen verbunden. Das freie Dreifachschwefelantimon oder Grauspiessglanzerz, der Antimonglanz ist das häufigste und wichtigste Antimonerz, welches von der Gangart befreit (ausgeschmolzen und in conischen Formen strahlig krystallisch erstarrt) als Antimonium crudum in den Handel kommt.

Mit Schwefelblei verbunden, findet sich das Schwefelantimon in folgenden Erzen: im Zinkenit = PbS,SbS^3, Plagionit = $4PbS,3SbS^3$, Jamesonit = $3PbS,2SbS^3$, Federerz = $2PbS,SbS^3$, Boulangerit = $3PbS,SbS^3$, Geokronit = $5PbS,SbS^3$ und Kilbrickenit = $6PbS,SbS^3$.

Ausserdem noch mit Schwefelkupfer verbunden im Bournonit oder Spiessglanzbleierz = $2PbS,Cu^2S + SbS^3$. Im Antimonkupferglanz ist zu diesen noch Schwefelarsen hinzugetreten, nämlich $2PbS,4Cu^2S + AsS^3,SbS^3$.

Mit Schwefelkupfer verbunden im Kupferantimonglanz $= Cu^2S,SbS^3$.

Mit Schwefeleisen vereinigt im Berthierit $= FeS,SbS^3$ oder $3FeS,2SbS^3$ oder $3FeS,4SbS^3$.

Mit Schwefeleisen und Schwefelkupfer verbunden, zu denen zuweilen noch Schwefelsilber oder Schwefelquecksilber, gewöhnlich aber noch Schwefelzink und Schwefelarsen hinzutreten, in den Fahlerzen, deren allgemeine Formel nach H. Rose $= 4M^2S,RS^3 + 4MS,RS^3$ ist, worin M^2S ein Gemenge von Cu^2S und Ag^2S, MS ein solches von FeS,ZnS,AgS und CuS, endlich RS^3 ein Gemenge von SbS^3,AsS^3 und zuweilen von BiS^3 bedeutet.

Lichte Fahlerze enthalten viel Arsen (Arsenfahlerze), dunkle Fahlerze wenig oder kein Arsen (Antimonfahlerze); nach ihrem Gehalt an AgS oder HgS unterscheidet man noch Silberfahlerze und Quecksilberfahlerze. Als Beispiel diene das lichte Fahlerz von Gerstorf bei Freiberg, dessen Formel nach Heinrich Rose =

$$(1AgS,4ZnS,8FeS,11CuS) + 24Cu^2S + (5AsS^3,7SbS^3),$$
$$\text{also } 24MS + 24M^2S + 12RS^3$$
$$= 6\,(4MS,RS^3 + 4M^2S,RS^3).$$

Das Quecksilberfahlerz von Val di Castello ist nach Kersten =

$$(1HgS,3FeS,6ZnS,6CuS) + 16Cu^2S + 8SbS^3.$$

Mit Schwefelsilber verbunden findet sich das Schwefelantimon im Myargyrit $= AgS,SbS^3$, in der Antimonsilberblende $= 3AgS,SbS^3$, im Sprödglaserz $= 6AgS,SbS^3$ und im Polybasit $= 9AgS,SbS^3$.

Das Schilfglaserz ist ausserdem noch bleihaltig, nämlich $= 2AgS,3PbS + 2SbS^3$ In allen diesen Erzen spielt das Schwefelantimon die Rolle eines negativen Schwefelmetalls, einer Sulfosäure, während FeS, ZnS, PbS, HgS, Cu^2S, CuS als Sulfobasen auftreten. Aehnlich dem SbS^3 sind AsS^3 und BiS^3 Sulfosäuren.

Mit anderen Metallen verbunden findet sich das Antimon im Arsenantimon $SbAs^3$, im Antimonnickelerz Ni^2Sb; Nickelantimonglanz $NiSb,NiS^2$ und Antimonsilber Ag^4Sb und Ag^6Sb.

Oxydirt findet sich das Antimon als Antimonoxyd SbO^3, in der Antimonblüthe oder dem Weissspiessglanzerz;

als antimonige Säure SbO^4 und Antimonsäure SbO^5 in Spiessglanzocker;

als antimonigsaurer Kalk = CaO,SbO^4 im Romeït;
als Antimonoxysulfid = $SbO^3,2SbS^3$ im Rothspiessglanzerz.

Manche Gesteine enthalten geringe Mengen von Antimon, so der Basalt von Kaiserstuhl, desgl. manche Steinkohlen, manche Mineralquellen und deren Ockerabsätze, so der des Wiesbadener Kochbrunnens, der Rippoldsauerquelle; ja sogar im Dampfkesselabsatz aus Meerwasser hat man Spuren von Antimon gefunden.

Darstellung des Antimons im Grossen. Sie geschieht

1) durch Röstarbeit. Man röstet das SbS^3 im Flammenofen und reducirt das erhaltene antimonsaure Antimonoxyd mit Soda und Kohle in Tiegeln zu Metall

$$SbS^3 + 10O = SbO^4 + 3SO^2$$
$$\text{und } SbO^4 + 4C = Sb + 4CO$$

Der Zusatz von Soda (kohlensaurem Natron) dient, das noch anhängende Schwefelantimon zu entschwefeln, und als Flussmittel.

2) Durch Niederschlagungsarbeit. Man schmilzt das SbS^3 mit metallischem Eisen (oder mit Eisenoxyd), Kohle und schwefelsaurem Natron im Flammenofen zusammen.

Es entsteht Schwefeleisen-Schwefelnatrium, welches als ziemlich leichtflüssige Schlacke das reducirte Antimon leicht sich absetzen lässt.

$$SbS^3 + 3Fe + 3\,(NaO,SO^3) + 12C$$
$$= Sb + 3(NaS,FeS) + 12CO.$$

Schwefelantimon und Eisen ohne Glaubersalz geschmolzen, geben schwer schmelzbares Schwefeleisen, aus welchem sich das Antimon nicht absetzen kann.

Darstellung des Antimons im Kleinen.

a. Nach Berthier schmilzt man 100 Theile gepulvertes Schwefelantimon mit 60 Theilen Hammerschlag, 45 Theile kohlensauren Kalis und 10 Theilen Kohlenpulver in gut bedecktem Tiegel bei Rothgluht zusammen bis zum Aufhören des Schäumens. Man erhält 69 Theile Antimon.

b. Liebig erhielt beim Zusammenschmelzen von 100 Theilen Schwefelantimon, 42 Theilen Eisenfeile, 10 Theilen trockenen schwefelsauren Natrons und 2½ Theilen Kohlenpulver 60—64 Theile Antimon.

Bleihaltiges Schwefelantimon liefert hierbei ein bleihaltiges Antimon und muss vermieden werden.

c. Nach Duflos mengt man innig 8 Theile Schwefelantimon, 8 Theile trockenes kohlensaures Natron und 1 Theil Kohle, schmilzt die Masse unter Umrühren mit einem Holzstabe, bis sie ruhig fliesst und giesst sie in einen Giesspuckel. Man erhält 5,7 Theile Antimon (d. h. 71 Proc. des angewandten SbS^3; nach Liebig nur 66 Proc. Antimon, verunreinigt durch alle Metalle, die dem SbS^3 beigemengt waren). Ein Theil des Schwefelantimons bleibt an Schwefelnatrium gebunden in der Schlacke zurück.

d. Anstatt des kohlensauren Natrons hat man auch kohlensaures Kali empfohlen oder ein Gemenge aus 1 Theil Salpeter und Weinstein (welche geglüht zu sogenanntem schwarzem Fluss, einem Gemenge von KO,CO^2 und C verglimmen). Auch hier bleibt viel Schwefelantimon in der Schlacke.

$$5SbS^3 + 6\,(KO,CO_2) + 6C = 2Sb + 3\,(2KS,SbS^3) + 6CO^2 + 6CO.$$

Man erhält bei Anwendung von Salpeter oft nur 29 Proc. Antimon, ohne Salpeter gegen 45 Proc. Antimon.

Die Vorschrift lautet: 8 Theile SbS^3, 6 Theile Weinstein, 3 Theile Salpeter sind miteinander zu schmelzen.

Reinigung des käuflichen, oder des nach den eben angegebenen Methoden selbst bereiteten Antimons.

Dem rohen Antimon können beigemengt sein: Schwefel, Arsen, Kupfer, Blei, Eisen und Kalium oder Natrium.

Von Schwefel lässt sich dasselbe durch Umschmelzen mit kohlensaurem Kali befreien; dessgleichen durch Schmelzen mit Salpeter. Durch Schmelzen mit ½—1 Theile reinem Antimonoxyd vom Schwefel, Kalium, Natrium, Eisen und Arsen. (Berzelius.)

Durch Schmelzen mit reinem Schwefelnatrium vom Eisengehalte; bei reichlich vorhandenem Eisen etwa 4 Theile Schwefelnatrium und 4 Theile kohlensaures Natron auf 16 Theile Antimon. So lange das Eisen nicht entfernt ist, lässt sich das Arsen dem Antimon nicht entziehen.

Nach Liebig befreit man das Antimon vom Arsen durch wiederholtes Schmelzen mit kohlensaurem Natron, nachdem man, wie angegeben, das Eisen entfernt hat. Auf 16 Theile Antimon nimmt man beim ersten Schmelzen 1—4 Theile SbS^3 (je nach dem Eisen-

gehalt) und 2—4 Theile NaO,CO^2; beim zweiten Schmelzen auf das reiner gewordene Antimon 1½ Theilen NaO,CO^2; beim dritten 1 Theil NaO,CO^2. Jede Schmelzung lässt man eine Stunde dauern, unter gutem Umrühren des Gemenges; jedesmal wird die Schlacke sorgfältig entfernt. Man verhütet ein Hineinfallen von Kohlen in die obenaufschwimmende Schlacke, weil durch diese wieder Arsen reducirt und vom Antimon aufgenommen würde. So erhält man 15 Theile reines Antimon.

Das Eisen, Kupfer und Arsen gehen als Schwefelmetalle in die erste Schlacke, aber nicht das Blei; in die folgenden Schlacken geht der Rest des Arsens als arsensaures Natron über. (Liebig.)

Nach Berzelius (Jahresbericht XXV, 1846) erhält man nach Liebig's Reinigungsmethode das Antimon niemals so frei vom Arsen, wie nach der von Woehler angegebenen Methode; eine Spur von Arsen bleibt noch zurück.

Nach Woehler mengt man 4 Theile käufliches Antimon feingepulvert mit 5 Theilen Kalisalpeter (nach C. Meyer's Vervollständigung dieser Methode zweckmässiger mit Natronsalpeter) und 2 Theilen trockenem kohlensauren Natron; trägt das Gemenge in einen glühenden Tiegel, drückt die nach der ruhig erfolgten Verbrennung bleibende Masse zusammen, erhitzt sie ½ Stunde lang stärker, so dass sie breiartig wird, aber nicht schmilzt. Nach beendigter Gasentwickelung nimmt man sie im noch glühenden Zustande mit dem Spatel heraus, kocht sie nach dem Erkalten und dem Pulvern einige Zeit unter Umrühren mit Wasser, giesst dieses nebst dem feineren Pulver in eine Schale, zerdrückt das gröbere mit dem Pistill und kocht es mit frischem Wasser. Nun mengt man beide Flüssigkeiten mit ihren Bodensätzen, befreit das Unlösliche durch wiederholtes Setzenlassen und Abgiessen, zuletzt durch Auswaschen auf dem Seihezeug von der alkalischen Flüssigkeit und trocknet es. Alles Arsen ist als arsensaures Natron in Auflösung hinweggeführt worden, nebst sehr wenig antimonsaurem Natron. Die Hauptmasse des Antimons hinterbleibt als weisses saures antimonsaures Natron ungelöst. (War Blei im Antimon, so erscheint das unlösliche antimonsaure Natron gelb; Salpetersäure vermag dem Produkte das Bleioxyd nicht zu entziehen.) Man schmelzt es mit der Hälfte Weinstein bei mässiger Glühhitze und erhält so ein Antimon, welches von anhängendem Kalium durch Pulvern und Auskochen mit Wasser befreit wird (Woehler).

Die älteren Methoden von Goettling, Martius und Buchner sind Woehlers Methode ähnlich, allein es wird dabei nur Kalisalpeter, ohne kohlensaures Natron, angewendet, wobei arsensaures Antimonoxyd gebildet wird, welches sich nicht durch Wasser auswaschen lässt.

L. Gmelin empfiehlt gut gewaschenes Algarottpulver (Antimonoxyd mit etwas Chlorantimon) durch kohlensaures Alkali und Kohle zu reduciren; das so erhaltene Antimon ist dann frei von allen fremden Schwermetallen.

Auch Artus empfiehlt diese Methode: Man schmelzt 100 Theile Algarottpulver mit 80 Theilen trockenem kohlensauren Natron und 20 Theilen Kohlenpulver zusammen und erhält 61½ Theile reines Antimon.

Wenn das zur Bereitung des Algarottpulvers dienende Chlorantimon vorher durch Destillation in Butyrum antimonii verwandelt worden ist, so muss alles Arsen als $AsCl^3$ mit den zuerst entwichenen salzsauren Dämpfen fortgegangen sein und das aus dem reinen Butyr. Antimonii bereitete Algarottpulver wird ein arsenfreies Antimon liefern. (Ludwig.)

Duflos' Reinigungsmethode stützt sich auf die Flüchtigkeit des Fluorarsens AsF^3; wegen Einwirkung des HF auf die kieselerdehaltigen Gefässe erfordert diese Methode Antimonschalen.

Eigenschaften des Antimons. Zinnweisses, lebhaft glänzendes Metall. Krystallisirt im hexagonalen System, in spitzen und stumpfen Rhomboëdern. Das Antimon hat ein blätteriges Gefüge. In Kuchen ausgegossenes Antimon zeigt auf der Oberfläche sternförmige krystallinische Figuren (Regulus antimonii stellaris.) Sehr spröde und leicht zu pulvern; nicht sehr hart. Das spec. Gewicht ist sowohl bei dem krystallisirten, als bei einem durch ungeheure Lasten zusammengepressten Antimon = 6,715 bei 16° C. (Marchand und Scherer.) Schmilzt bei 432° C. (Dalton.). Bei'm Erstarren dehnt es sich nicht aus, verschieden vom Wismuth, das dabei sein Volum um 1/32 vergrössert.

Bei abgehaltener Luft verdampft es nur in sehr hoher Temperatur; in einem Strome von Wasserstoffgas lässt es sich bei Weissgluth destilliren. In trockener Luft ist das Antimon unveränderlich.

Prüfung.

Das Antimon schmilzt um so leichter, je reiner es ist. Reines Antimon muss nach dem Schmelzen vor der Löthrohrflamme auf der Kohle zu einer glatten silberglänzenden Kugel erstarren. (Capitaine.)

Reines Antimon schmilzt vor dem Löthrohr zu einer glänzenden Kugel, welche unter Verbreitung geruchloser Dämpfe völlig verbrennt und sich beim Erkalten mit schönen weissen Nadeln von Antimonoxyd bedeckt. Unreines Antimon stösst bei'm Schmelzen auf der Kohle, besonders anfangs Knoblauchgeruch aus (Arsengehalt), überzieht sich mit einer Schlacke von Schwefeleisen, zeigt eine matte Oberfläche, hört auf zu brennen, sobald die Löthrohrflamme nicht mehr einwirkt und gibt ein gelbes Oxyd. (Liebig.)

Die Auflösung des Antimons in Salpetersalzsäure muss nach Zusatz von Ammoniak bis zur alkalischen Reaction auf Beimischung von Schwefelammonium einen gelbrothen Niederschlag geben, der sich im Ueberschuss des Schwefelammoniums völlig wieder löst. Ein bleibender schwarzer Rückstand ist auf Schwefelblei, — Kupfer und — Eisen zu prüfen. (H. Rose.)

Antimon, welches Kalium oder Natrium enthält, erscheint mehr grau als weiss, verliert an der Luft seinen Glanz und bräunt feuchtes Curcumapapier.

Schwefelhaltiges Antimon gibt mit Soda geschmolzen Schwefelnatrium, welches mit HCl Schwefelwasserstoffgas entwickelt.

Arsenhaltiges Antimon, nach Woehlers Methode mit Natronsalpeter und kohlensaurem Natron im Porzellantiegel geschmolzen, die Schmelze mit weingeisthaltigem Wasser ausgezogen, gibt das Arsen als arsensaures Natron in Lösung, durch Ansäuern mit Salzsäure und Fällen mit HS erkennbar. Etwas mit gelöstes antimonsaures Natron gibt gleich anfangs orangefarbenes Schwefelantimon, welches rasch abfiltrirt wird. Bei längerem Stehen scheidet sich citronengelbes Schwefelarsen aus.

Antimonverbindungen. Das Antimon gibt mit Sauerstoff schwarzgraues Suboxyd, weisses, bei jedesmaligem Glühen gelbwerdendes Antimonoxyd SbO^3 (die Basis des Antimons), blasscitrongelbe, bei jedesmaligem Erhitzen dunkelgelbe Antimon-

säure SbO^5 und antimonsaures Antimonoxyd SbO^3,SbO^5, (sogenannte antimonige Säure SbO^4), ein weisses, beim Erhitzen gelb werdendes Pulver. Das letztere ist das beständigste Oxyd und entsteht durch längeres Glühen aller übrigen Oxyde des Antimons. Das Antimonwasserstoffgas $= H^3Sb$ (analog dem Ammoniak H^3N.)

Mit Chlor bildet das Antimon Antimonchlorid $SbCl^3$ (Butyrum Antimonii) und fünffach Chlorantimon $= SbCl^5$. Mit Schwefel dreifach Schwefelantimon SbS^3 (amorphes orangefarbenes und schwarzgraues krystallinisches) und fünffach Schwefelantimon SbS^5 (Goldschwefel).

Das Antimon hat grosse Neigung zur Bildung von Oxychlorid und Oxysulfid, das Antimonoxyd zur Bildung basischer Salze.

Anwendung. Das wichtigste officinelle Salz des Antimonoxyds ist der Brechweinstein, das weinsaure Antimonoxydkali $= KO,SbO^3 + 2C^4H^2O^5 = KO,SbO^3,C^8H^4O^{10}$. Nächst ihm wird der sogenannte Goldschwefel $= SbS^5$ am häufigsten medicinisch angewendet.

Das Letternmetall ist ein Gemenge von 75—66 Proc. Blei mit 25—34 Proc. Antimon. Es ist härter als Blei und leichter schmelzbar als dieses. Die Lettern sollen so hart sein, dass sie bei'm Druck nicht platt werden, aber nicht so spröde, dass sie abbrechen.

Vielen weissen Metalllegirungen zu Geschirren des Haushalts ist jetzt häufig Antimon zugesetzt, namentlich Zinngeschirren, was pharmaceutisch nicht zu gestatten ist.

Wismuth.

Bismuthum. Bismuth.

Syn.: Marcasita. Markasit. Aschblei. Tinglass.

Symb. Bi. Aequivalent Bi = 210 (wenn Wismuthoxyd = BiO^3).

Geschichtliches. Den Namen Marcasit findet man schon bei Arnold von Villanova, Roger Baco und Albertus Magnus im 13. Jahrhundert; allein dort bedeutet er jedes erzführende, glänzende Mineral (Kiese, Glanze, Blenden), namentlich den Eisenkies.

Des Wismuths als metallischen Körpers gedenkt zuerst Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert. Paracelsus nennt den „Wissmat“ unter den Halbmetallen. Agricola (1529) bezeichnet das Wismuth als Bisemutum, erklärt es für ein wahres Metall und berichtet, dass man es dem zu verarbeitenden Zinn zusetze. Libavius (um 1600) verwechselt es noch mit dem Antimon und N. Lemery mit dem Zink. Pott (1739) und Bergmann (zu Ende des 18. Jahrhunderts) begründeten die Eigenthümlichkeit des Wismuths. Berzelius, Lagerhielm, J. Davy, Jaquelain, Fremy, Stromeyer, Heintz, Arppe, Gladstone, Schneider, Bucholz, Brandes u. A. untersuchten seine chemischen Verhältnisse.

Vorkommen. Als gediegenes Wismuth, gewöhnlich mit arsenikalischem Kobalterz, seltener mit Wismuthglanz = BiS^3 und Wismuthocker BiO^3 zusammen auftretend. Als Nebenbestandtheil findet sich Wismuth in manchen Hüttenprodukten, so z. B. in der Kobaltspeise und Nickelspeise von der Smaltebereitung. In einer solchen aus Sachsen fand Schneider As = 35,32, Ni = 43,25, Bi = 13,28, Co 3,26, Cu = 1,57, Fe = 0,97 und Schwefel 2,18 Proc., der Formel R^3As entsprechend. Aus einer solchen Kobaltspeise abgesaigertes Wismuth wird natürlich Arsen und andere Metalle enthalten.

Darstellung. Die Wismuthgewinnung beruht darauf, dass Wismuth, bei 249° C. schmelzend, aus den beibrechenden erdigen Bestandtheilen ausgeschmolzen, ausgesaigert, werden kann. Dieses Aussaigern geschieht entweder in offenen Haufen (Aschblei), oder auf Heerden, oder in Röhrenöfen. Das Wismuth wird bei der Smaltebereitung als Nebennutzung gewonnen.

Reinigung. Das einmal gesaigerte Wismuth enthält noch Schwefel, Arsen, Blei und Kupfer. Man saigert es nochmals auf einer geneigten Ebene und giesst das Metall unmittelbar vor dem Erstarren in flache runde Formen; das vorhandene Schwefelwismuth erstarrt krystallisch und zwar früher als das reine Metall.

Man schmilzt es in eisernen Kesseln und schäumt die Unreinigkeiten ab. Man treibt es auf einem Test ab (d. h. auf einer mit Aescher oder Mergel in Form eines Kugelabschnitts ausgeschlagenen eisernen Schale). Dabei saugt sich das gebildete Wismuthoxyd in die Testasche und wird aus derselben mit kohlensaurem Kali und Kohle reducirt.

Allein auf diese Weise erhält man es nie völlig frei von As,Fe und Schwefel, die sich nur auf nassem Wege völlig entfernen lassen. Im reinsten Zustande erhält man es, wenn basisch salpetersaures Wismuthoxyd mit kohlensaurem Kali und Kohle geschmolzen wird. Man löst hierzu das käufliche Wismuth in Salpetersäure, lässt krystallisiren und giesst die gesättigte Lösung der Krystalle in Wasser; basisch salpetersaures Wismuthoxyd fällt nieder und Arsen, Eisen, Nickel, Kupfer bleiben in den Mutterlaugen und Waschwässern.

Eigenschaften. Es ist röthlich weiss, von mässigem Glanze, besitzt ausgezeichnet blätteriges Gefüge und ist zur Krystallbildung sehr geneigt. Es krystallisirt in stumpfen Rhomboëdern (nicht in Würfeln), mit trichterförmigen Vertiefungen, die treppenförmige Begrenzungen haben. Die schönen bunten Anlauffarben der Krystalle rühren von Wismuthoxydüberzug her. Es ist mittelmässig hart, wenig klingend; spröde, jedoch bei vorsichtigem Hämmern etwas dehnbar.

Spec. Gewicht des gereinigten Metalls = 9,799 bei 19° C., des käuflichen 9,822—9,833 (wegen Bleigehaltes schwerer). Schmilzt bei 249° C. Beim Erstarren dehnt es sich um $^1/_{32}$ aus. Siedet in schwacher Weissgluth und sublimirt bei abgehaltener Luft in Blättchen. An der Luft zum Kochen erhitzt, verbrennt es mit bläulichweisser Flamme zu Wismuthoxyd (blass citronengelb, in der Hitze pomeranzengelb bis rothbraun) = BiO^3.

Salpetersäure löst das Wismuth schon in der Kälte, concentrirte Schwefelsäure in der Hitze, wobei sich SO^2 entwickelt.

Man kennt Wismuthsuboxyd, Wismuthoxydul BiO^2 (schwarzgrau bis hellgrau), das genannte gelbe Oxyd BiO^3, Wismuthhyperoxyd BiO^4 (braun) und Wismuthsäure BiO^5 (dunkelbraun). Mit Chlor gibt es Chlorwismuth $BiCl^3$ (Wismuthbutter); mit Schwefel BiS^2 und BiS^3.

Mit vielen Metallen gibt es leicht schmelzbare Legirungen; so ist Rose's leichtflüssiges Metall eine Legirung aus 1 Theil Blei, 1 Theil Zinn und 2 Theilen Wismuth. Es schmilzt bei 93,75° C. (während Blei bei 334° C. schmilzt, Zinn bei 230° C. und Wismuth bei 249° C).

Prüfung des Wismuths. Auf Kohle geschmolzen, darf es nicht knoblauchartig riechen; in Salpetersäure muss es sich vollständig

lösen und die mit Wasser verdünnte, von weissem Wismuthnitrat abfiltrirte Lösung darf mit Kaliumeisencyanür weder einen rothbraunen (Kupfer), noch einen blauen (Eisen) Niederschlag geben. Ein Silbergehalt wird durch Salzsäure, ein Bleigehalt durch verdünnte Schwefelsäure in der klaren verdünnten salpetersauren Lösung erkannt.

Anwendung in der Pharmacie. Zur Bereitung des Bismuthum subnitricum praecipitatum.

Blei.

Plumbum. Plomb. Lead.

Syn.: Saturnus.

Symb. Pb. Aequivalent Pb = 103,5.

Geschichtliches. Das Blei ist seit den ältesten Zeiten bekannt. Plinius sagt de natura plumbi, cujus duo genera, nigrum atque candidum, und meint mit letzterem das Zinn (cassiteron), mit plumbum nigrum unser Blei.

Vorkommen. Regulinisch sehr selten, z. B. in gewissen Laven.

Als Schwefelblei im Bleiglanz; das PbS mit andern Schwefelmetallen verbunden, namentlich mit Schwefelantimon (siehe bei Antimon), Schwefelkupfer (z. B. im Cuproplumbit PbS,CuS), mit Schwefelarsen, Schwefeleisen, Schwefelwismuth (z. B. im Nadelerz = $4PbS,BiS^3 + 2CuS,BiS^3$);

als Selenblei PbSe, als Tellurblei PbTe (mit anderen Tellurmetallen, siehe bei Tellur); als Chlorblei, z. Th. mit Bleioxyd oder kohlensaurem, phosphorsaurem oder arsensaurem Bleioxyd verbunden;

als Bleioxyd oder natürliche Glätte, ganz ähnlich der künstlichen (unter vulkanischen Produkten des Popocatepetl in Mexiko);

als Bleihyperoxyd in der natürlichen Mennige und im Schwerbleierz;

als kohlensaures Bleioxyd im Weissbleierz PbO,CO^2;

als phosphorsaures Bleioxyd-Chlorblei = $PbCl + 3\ (3PbO,PO^5)$ im Pyromorphit (Buntbleierz, Braun- und Grünbleierz);

als arsensaures Bleioxyd-Chlorblei = $PbCl + 3(3PbO,AsO^5)$ im Mimetesit (einer Art des Grünbleierzes);
als molybdänsaures Bleioxyd = PbO,MoO^3 im Gelbbleierz;
als wolframsaures Bleioxyd = PbO,WO^3 im Scheelbleierz;
als vanadsaures Bleioxyd = $PbCl + 3\ (3PbO,VO^3)$ im Vanadinit;
als chromsaures Bleioxyd = PbO,CrO^3 im Rothbleierz; der Vauquelinit ist $2PbO,CrO^3 + CuO,CrO^3$;
als selenigsaures Bleioxyd = PbO,SeO^2;
als schwefelsaures Bleioxyd = PbO,SO^3 im Bleivitriol u. a. Vorkomnisse.

In kleinen Mengen hat man Blei gefunden: in eisenoxydreichen Ockerabsätzen aus Quellen (begleitet von Arsen, Antimon, Zinn, Kupfer, Zink, Nickel und Kobalt), in manchen Mineralquellen selbst, im Brauneisenstein, im Thonschiefer, in Fucusarten, in Steinkohlen, im Kesselstein des Meerwassers, begleitet von Silberspuren.

Darstellung im Grossen. Das wichtigste Erz ist der Bleiglanz PbS, in der Regel isomorphes Schwefelsilber (0,01—0,03 Proc. Silber, zuweilen 0,5, selten 1 Proc. Silber) enthaltend.

Je grobblätteriger, desto silberärmer. Er kommt mit Quarz, Kalkspath, Schwerspath, Schwefelkies, Kupferkies, Arsenkies, Antimonerzen, Zinkblende, Spatheisenstein zusammen vor. Desshalb gewinnt man neben Blei oft andere metallische Nebenprodukte, so Kupfer und Silber. Mit dem Bleiglanz kommen zuweilen gemeinschaftlich zur Verhüttung Weissbleierz, Pyromorphit und Bleivitriol (Bruno Kerl).

a. Bleigewinnung durch Röstarbeit. Der Bleiglanz wird durch Rösten in Haufen, Stadeln oder Oefen von einem Theile des Schwefels befreit, worauf man das aus Blei, Bleioxyd, schwefelsaurem Bleioxyd und unverändertem Schwefelblei bestehende geröstete Erz mit Kohle gemengt meist unter Zusatz von Kalk in Flammöfen oder Schachtöfen schmelzt, wobei Blei und Schlacken erhalten werden und dazwischen unzersetztes Schwefelblei (Bleistein), welches letztere wiederholt geröstet und geschmolzen wird.

Beim Rösten hat man folgenden Process:

$$5PbS + 10O = 2SO^2 + PbO,SO^3 + 2PbO + 2PbS.$$

Beim Schmelzen:

$$2PbO + 2PbS + PbO,SO^3 = 3SO^2 + 5Pb.$$

Die Kohle reducirt ihrerseits einen Theil Bleioxyd:

$$2PbO + C = CO^2 + 2Pb.$$

Der Kalk schmilzt mit der vorhandenen Kieselerde und dem Eisenoxydul zur Schlacke zusammen.

b. Bleigewinnung durch Niederschlagungsarbeit. Der ungeröstete Bleiglanz wird mit Eisen, oder Eisenfrischschlacken (kieselsaurem Eisenoxydul), Eisengahrschlacken (FeO,Fe^2O^3), oder einem Eisenerz und Kohle in einem Schachtofen verschmolzen. Man erhält dabei Blei, Schlacken und bleihaltiges Schwefeleisen, welches letztere geröstet und weiter verschmolzen wird:

$$Fe + PbS = Pb + FeS.$$

c. Bleigewinnung aus kohlensaurem Bleioxyd oder Bleioxyd. Das Weissbleierz oder die künstlich erhaltene Bleiglätte (PbO) werden mit Kohle, gewöhnlich unter Kalkzusatz, in einem Schacht- oder Flammofen geschmolzen.

Reinigung im Grossen. Das aus den Bleierzen gewonnene Blei, das Werkblei, wird bei hinlänglichem Silber- (zuweilen Gold-) Gehalt auf Treibheerden oxydirt (abgetrieben), wobei Silber und Gold auf dem Heerde zurückbleiben, das Blei aber als geschmolzenes Oxyd abfliesst und zu Glätte erstarrt.

Die Bleiglätte liefert dann bei der Reduction mit Kohle (bei'm sogenannten Glättefrischen) das Frischblei.

Die Reinigung des Bleis von Silber durch Pattinson's Verfahren siehe bei Silber.

Darstellung chemisch reinen Bleis im Kleinen. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigtes salpetersaures Bleioxyd wird im irdenen Tiegel bis zur Verjagung aller Salpetersäure erhitzt und das hinterbleibende Oxyd, mit Kohle gemengt, bis zur Reduction geglüht.

$$PbO,NO^5 = PbO + NO^4 + O$$
$$2PbO + C = CO^2 + 2Pb.$$

(Auf 165 Theile salpetersaures Bleioxyd sind 3 Theile Kohle nöthig.)

Eigenschaften. Das Blei ist bläulichgrau, auf frischem Schnitt stark glänzend und so weich, dass es sich mit dem Messer leicht schneiden lässt und auf Papier abfärbt. Sehr zähe; zu dünnen Platten auszuwalzen, aber nicht zu dünnem Draht auszuziehen. Krystallisirt im regulären System (in Octaedern). Specifisches Gewicht = 11,445 (Berzelius). Nimmt durch Hämmern nur wenig an Dichtigkeit zu. Schmilzt bei 334° C., fängt bei heftiger Rothgluth an zu dampfen und siedet bei Weissglühhitze. An der Luft verbrennt es dabei mit weissem Licht zu Bleioxyd. Bei gewöhnlicher Temperatur wird es an feuchter Luft matt. An der Luft geschmolzen, überzieht es sich mit einer grauen Haut und verwandelt sich nach und nach bei öfterer Erneuerung der metallischen Oberfläche in ein pulveriges gelbgraues Gemenge von gelbem Bleioxyd mit metallischem Blei, in sogenannte Bleiasche, die bei längerem Glühen in gelbes, zuletzt in rothes Bleioxyd übergeht. Salpetersäure ist das beste Lösungsmittel für das Blei.

Mit Sauerstoff bildet das Blei Bleisuboxyd Pb^2O (schwarz); Bleioxyd PbO (gelb), bleisaures Bleioxyd = $2PbO,PbO^2$ = Mennige (roth), sowie PbO,PbO^2 (Bleisesquioxyd, rothgelb) und Bleihyperoxyd oder Bleisäure = PbO^2 (braun).

Mit Chlor bildet es nur das Chlorblei = PbCl, das jedoch mit Bleioxyd mehrere Verbindungen eingeht; mit Schwefel nur Schwefelblei = PbS; mit Jod das schön gelbe Jodblei PbJ.

Prüfung des Bleis auf seine Reinheit. In Salpetersäure muss es sich vollständig lösen. (Zinn gibt dabei unlösliches Zinnoxyd.) Die vom Ueberschuss der NO^5 durch Abdampfen befreite Lösung darf mit Wasser verdünnt sich nicht trüben (Wismuth fällt als basisch salpetersaures BiO^3 nieder). Die Lösung, mit verdünnter Schwefelsäure vermischt, muss alles Metallische als weisses Pulver fallen lassen. Sind Kupfer, Eisen, Zink zugegen, so bleiben diese in Lösung und lassen sich durch HS, Blutlaugensalz, H^4NS u. s. w. erkennen. Das weisse schwefelsaure Bleioxyd löst sich in Aetzkalilauge völlig auf und diese Lösung wird durch H^4NS schwarz gefällt.

Anwendung. Gefässe von Blei sind wegen der Giftigkeit der Bleisalze nur in eingeschränktem Maasse anzuwenden; so dienen sie

bei der Schwefelsäurefabrikation, bei'm Mischen grosser Mengen von Wasser oder Weingeist mit Schwefelsäure, bei Destillation der Flusssäure, bei Gasentwickelungen (bleierne Leitungsröhren). Die Anwendung zu Wasserleitungsröhren ist unstatthaft.

Unter den pharmaceutischen Bleipräparaten sind die Bleiglätte, das Bleiweiss, das Jodblei, der Bleizucker, Bleiessig und die Bleipflaster namhaft zu machen.

Sonstige Anwendungen des Bleis: wegen seiner Weichheit und Biegsamkeit zu Bleifolie für Schnupftabak (gesundheitspolizeiwidrig), zu Fensterblei, als Unterlage beim Durchschlagen des Blechs, zum Abformen, zu Draht für chirurgische und physikalische Instrumente;

wegen seiner Leichtschmelzbarkeit zum Vergiessen von Klammern, Haken und Vertiefungen, zu Letternmetall (mit Antimon legirt);

wegen seiner Schwere zu Gewichten, Beschwerern, Senkblei, Kugeln und Schroten (diese gewöhnlich arsenhaltig; ihre Anwendung zum Ausscheuern der Weinflaschen in Haushaltungen ist eine sehr zu rügende Unsitte);

wegen seiner Haltbarkeit an der Luft und gegen verschiedene chemische Einflüsse zu Dächern, Dachrinnen u. s. w.

Es dient ferner als Zusatz zu Legirungen, um sie leichter schmelzbar zu machen (siehe bei'm Wismuth); zum Ausbringen des Goldes und Silbers bei Hüttenprocessen; zur Bereitung von Farben, besonders zu Bleiweiss, Chromgelb, Casseler- und Neapelgelb; zur Darstellung leicht schmelzbarer stark lichtbrechender Gläser; zur Firnissbereitung u. s. w.

Cassler Gelb = $PbCl + 7PbO$
Chromgelb = PbO, CrO^3
Chromroth = $2PbO, CrO^3$
Neapelgelb = PbO, SbO^5 (antimonsaures Bleioxyd)
Zinnsaures Bleioxyd = PbO, SnO^2; das durch Oxydation des Bleizinns erhaltene Gemenge gibt mit kiesels. Alkali geschmolzen weisses Email z. B. für Zifferblätter der Uhren.

Das Gemenge aus 1 Th. Zinn und 1 Th. Blei ist gewöhnliches Schnellloth, aus 1 Theil Zinn und 2 Th. Blei starkes Schnellloth, aus 2 Th. Zinn und 1 Th. Blei schwaches Schnellloth der Blechschmiede. 5 Th. Zinn auf 1 Th. Blei ist das

gewöhnliche gesetzliche Verhältniss für Zinngefässe (dreistempliges Zinn).

Thallium.

Symb. Tl. Aequivalent Tl = 204.

Geschichtliches. Am 30. März 1861 sah Crookes zuerst die für dieses Element charakteristische glänzend grüne Linie im Spectrum, als er die Verbrennungsprodukte gewisser Selenvorkommnisse, einer Schwefelprobe von Lipari und eines Schwefelkieses aus Spanien der Spectralanalyse unterwarf. Er hielt das von ihm wegen jener grünen Linie Thallium genannte Element für nichtmetallisch. Lamy veröffentlichte am 16. Mai 1862 seine Untersuchungen über das Thallium und stellte fest, dass dasselbe die Eigenschaften eines ächten Metalles besitze, und zwar eines dem Blei ähnlichen Schwermetalls, die aber auch nöthigen, es den Alkalimetallen zuzugesellen.

Am 10. Juni 1862 legte Lamy den Mitgliedern der chemischen Jury zu London, im Beisein des Herrn Crookes, einen schönen Regulus von Thallium vor.

Vorkommen. Lamy schied sein Thallium aus dem Schlamme der Schwefelsäurebleikammern des Herrn Kuhlmann zu Lille ab, welcher belgische Schwefelkiese zur Schwefelsäurefabrikation benutzt. Um Arsen, Selen etc. von der schwefligen Säure zu trennen, stellt Kuhlmann der Reihe von Bleikammern, in welcher die Umwandlung der schwefligen Säure in Schwefelsäure geschieht, eine hinreichend geräumige Hülfskammer voran, in welcher die bei der Verbrennung der Schwefelkiese gebildeten Gase und Dämpfe abgekühlt werden. In dieser Hülfskammer verdichten sich die Verunreinigungen der schwefligen Säure (nämlich mechanisch fortgeführte feste Stoffe, sodann arsenige Säure, Selen, Cu, Sb, Cd, Zn, Fe, Quecksilber) und mit ihnen auch Thallium, dessen Menge zuweilen ½ Proc. der Niederschläge ausmacht. In diese Reinigungskammer gelangt kein Wasserdampf, keine Schwefelsäure. Die thalliumhaltigen Schwefelkiese stammen aus den Minen von Theux bei Spaa; neben Schwefeleisen enthalten sie Adern von Schwefelzink und Schwefelblei; das Thallium ist also darin wohl als Schwefelthallium vorhanden.

6000 Pfund Flugstaub der Schwefelsäurefabriken lieferten etwa 68 Pfund Chlorthallium (Crookes).

Im Nauheimer Mutterlaugensalz und im Badesalz der Orber Quelle finden sich nach Böttger neben NaCl und MgCl auch die Chloride von Kalium, Cäsium, Rubidium und Thallium, welche durch Platinchlorid gefällt werden können. Nach Werther enthält das käufliche Tellur, nach Herapath und Crookes auch das rohe Wismuth etwas Thallium.

Abscheidung nach Crookes. 1) Das feingepulverte thalliumhaltige Erz wird in starker Salzsäure unter Zusatz von Salpetersäure gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt, filtrirt, mit etwas Schwefelsäure versetzt und zur Dicke eines Syrups verdampft. Dieser wird wieder mit Wasser sehr verdünnt, das abgeschiedene schwefelsaure Bleioxyd abfiltrirt, das Filtrat mit wässerigem kohlens. Natron bis zur deutlichen alkalischen Reaction versetzt, dazu eine Cyankaliumlösung im Ueberschuss gefügt, erwärmt und filtrirt; alles vorhandene Thallium bleibt in Lösung, (während vorhandenes Wismuth und Reste von Blei gefällt werden). Man leitet durch die alkalische Lösung einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, wodurch Thallium und etwa vorhandenes Cadmium und Quecksilber als Schwefelmetalle niedergeschlagen werden (während vorhandenes Arsen, Antimon und Kupfer gelöst bleiben). Aus dem Niederschlage kann das Cadmium durch erwärmte verdünnte Schwefelsäure ausgezogen werden, welche das Schwefelthallium kaum angreift. Das Schwefelquecksilber trennt man, indem man das Gemenge mit verdünnter Salpetersäure erhitzt, die nur das Schwefelthallium auflöst. Die salpetersaure Lösung wird zur Trockne verdampft, der Rückstand in heisser verdünnter Schwefelsäure gelöst und ein Stück reines Zink in die Lösung gestellt, welches das Thallium in Form eines dunkelbraunen Pulvers fällt, das bald in eine dichte schwarze Masse übergeht, die unter einem Wasserstoffgasstrome zusammengeschmolzen werden kann (Crookes).

2) Der Flugstaub der Schwefelsäurefabriken wird mit kochendem Wasser ausgezogen und aus dem Auszuge durch im Ueberschuss zugesetzte concentrirte Salzsäure Chlorthallium gefällt; dieses wird durch Behandlung mit concentrirter

Schwefelsäure in schwefelsauren Thallion verwandelt, aus dem man durch Zink das Thallium reducirt (Crookes).

Eigenschaften. Das Thallium hat grosse Aehnlichkeit mit dem Blei; es besitzt 11,86 spec. Gew. Auf frischer Schnittfläche zeigt es einen schönen Metallglanz; seine Farbe ist weiss, in's Bläuliche, aber weniger weiss als Silber, weniger blau als Blei, am nächsten kommt die Farbe der des Alumiums und Zinns. Es ist sehr weich, lässt sich hämmern und ziehen, färbt auf Papier ab; erweicht bei 100°, schmilzt bei 290° C. (nach späteren Angaben schon bei 259° C.) und verflüchtigt sich bei Rothglühhitze. Das Thallium ist krystallisirbar und zeigt nach Einwirkung des heissen Wassers ein schönes Moirée, da das Wasser die Thalliumoberfläche angreift, wie Säuren.

Die nicht leuchtende Gasflamme färbt es grün und seine flüchtigen Chlorverbindungen geben eine charakteristische grüne Spectrallinie.

An der Luft erhitzt schmilzt es rasch, oxydirt sich unter Verbreitung eines geruchlosen (oder kienrussartig riechenden) Rauchs, der bald weisslich, bald röthlich oder violett erscheint und fährt auch nach dem Aufhören der Erhitzung lange fort, zu rauchen. In der unten und oben offenen Glasröhre erhitzt, oxydirt sich das geschmolzene Thallium zu braunem Oxyd, gibt reichliche Dämpfe, die sich oberhalb zu einem röthlichen bis violetten Pulver verdichten. Im Sauerstoffgase verbrennt das Thallium mit lebhaftem Glanze zu einem schlackigen Gemenge von Thalliumoxyd mit Thalliumhyperoxyd.

In der unten geschlossenen Glasröhre erhitzt oxydirt sich das geschmolzene Thallium rasch und liefert ein Oxyd, welches in der Hitze rubinroth erscheint und erkaltet gewissen Bleiglätten gleicht; es ist dieses Thalliumoxyd, mit der Kieselsäure des Glases zusammengeschmolzen..

Man kennt genauer zwei Oxyde des Thalliums:

1) Thalliumoxyd = TlO (auch Thalliumoxydul, kurzweg Thallion genannt) und

2) Thalliumhyperoxyd = TlO^3, ein braunes Pulver.

Nach Crookes existirt auch ein Thalliumsuboxyd, welches bei der Reduction der Thalliumlösungen durch Zink im Anfange zu entstehen scheint. Da sich ein Thalliumsesquichlorid = Tl^2Cl^3 darstellen lässt, so muss auch ein demselben entsprechendes Sesquioxyd Tl^2O^3 existiren.

Das Thalliumoxyd = TlO (eine dem Kali analoge stark alkalische Basis) wird durch Zersetzung des schwefelsauren Salzes mittelst Baryt erhalten, wobei es im Wasser gelöst bleibt.

Das wasserfreie Oxyd ist röthlichschwarz, leicht schmelzbar, das Hydrat gelblichweiss; beide sind leicht ineinander überführbar. Die farblose wässerige Lösung des Thalliumoxyds reagirt und schmeckt alkalisch und zieht die Kohlensäure der Luft an. Das Thalliumoxyd bildet mit Kohlenlensäure, Salpetersäure und Schwefelsäure farblose, krystallisirbare, lösliche Salze. Einige der Thalliumoxydsalze mit organischen Säuren sind nach de la Provostaye isomorph mit den entsprechenden Kalisalzen. Nach Kuhlmann sind die Salze des Thalliumoxyds mit Oxalsäure, Weinsäure, Traubensäure, Aepfelsäure, Citronensäure, Ameisensäure und Essigsäure löslich in Wasser.

Von Salpetersäure und Schwefelsäure wird das Thallium rasch angegriffen. Die concentrirte Schwefelsäure löst das Thallium rasch auf.

Mit schwefelsaurer Thonerde bildet das schwefelsaure Thalliumoxyd einen octaëdrisch krystallisirenden Alaun.

Die Lösungen der Thalliumsalze werden weder durch ätzende, noch durch kohlensaure Alkalien gefällt. Zink reducirt aus ihnen krystallinisches Thallium.

Jodkalium fällt aus den Thalliumoxydsalzlösungen schön gelbes Jodthallium TlJ; Schwefelammonium röthlichbraunes bis schwarzes Schwefelthallium TlS; lösliche Chlormetalle weisses sehr schwer lösliches Chlorthallium TlCl, in grossen, schweren, dem Chlorsilber ähnlichen Flocken; chromsaures Kali fällt gelbes chromsaures Thalliumoxyd.

Cyankalium fällt aus reinem Thalliumoxydsalz weisses bis hellbraunes Cyanthallium, allein bei Gegenwart von schwefliger Säure, Eisenvitriol, Zinnchlorür, Oxalsäure oder Pikrinsäure, wird durch Cyankalium kein Cyanthallium gefällt.

Phosphorsaures Natron fällt weisses flockiges phosphorsaures Thalliumoxyd, sehr schwer löslich in Essigsäure, leicht löslich in Mineralsäuren. Kohlensaures Thallion löst sich in 4 Th. siedendem Wasser zu alkalisch reagirender Flüssigkeit.

Das Thalliumhyperoxyd = TlO^3 entsteht bei der Verbrennung des Thalliums im Sauerstoffgase, ist violettschwarz

und schmilzt in starker Glühhitze. Mit Salzsäure behandelt gibt es ohne Chlorentwickelung Thalliumtrichlorid, mit Schwefelsäure erhitzt hingegen unter Entwickelung von Sauerstoffgas schwefels. Thalliumoxyd.

Thalliumchloride. Das Thallium wird selbst von siedender Salzsäure nur sehr langsam angegriffen. Das Thalliummonochlorid = Chlorthallium = TlCl ist weiss, in heissem Wasser etwas löslich und daraus krystallisirbar, von 7,0 spec. Gew. und leicht schmelzbar.

Zu seiner Gewinnung kocht man den rohen Schlamm der Bleikammern mit Wasser aus, concentrirt die filtrirte Abkochung durch Eindampfen und vermischt mit Salzsäure, wodurch das Chlorthallium ausgefällt wird.

Das Thalliumsesquichlorid Tl^2Cl^3 entsteht bei Lösung des Thalliums in Königswasser und Eindampfen. Es erscheint in gelben Blättchen, von 5,9 spec. Gew., ist leicht schmelzbar; Alkalien zerlegen es in Thalliumoxyd und Thalliumhyperoxyd.

Das Thalliumtrichlorid $TlCl^3$ ist weiss, leicht schmelzbar; verwandelt sich beim starken Schmelzen in das Sesquichlorid. Mit Wasser wird es gelb.

Schwefelthallium = TlS ist schwarzbraun, schwer schmelzbar, von 8,0 spec. Gew. Frischgefällt oxydirt es sich an der Luft rasch zu weissem, löslichen schwefelsauren Thalliumoxyd. Die beste Methode zur Darstellung ist, die Thalliumoxydlösung alkalisch zu machen und durch Schwefelammonium zu fällen. Aus schwach salzsaurer Lösung fällt Schwefelwasserstoff ein röthlichbraunes Chlorosulfid des Thalliums, aber ein Theil des letzteren bleibt gelöst.

Nach Lamy und Paulet wirken die Thalliumsalze sehr giftig, den Blei- und Quecksilbersalzen ähnlich.

Die Aehnlichkeit des Thalliums mit den Alkalimetallen ist zwar unverkennbar, aber seine natürlichste Stelle im chemischen System bleibt dessenungeachtet in der Nähe des Bleis. (Dumas nennt das Thallium „Ornithorhynchus metallorum“.)

Indium.

Symb. In. Aequivalent desselben: noch nicht festgestellt.

Entdeckt 1863 von F. Reich und Th. Richter in Freiberg.

Es findet sich in sehr kleiner Menge in der dortigen Zinkblende und in dem daraus bereiteten Zink (in letzterem etwa 0,1 Proc.). Seine Eigenschaften nähern es dem Blei, indem es wie dieses metallisch bleigrau erscheint (etwas heller als Blei), dehnbar und sehr weich ist; aber es unterscheidet sich in seinen chemischen Eigenschaften von dem Blei dadurch, dass sein Chlorid flüchtig und zerfliesslich ist und die Lösung des Indiumoxyds in Säuren durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt wird, wohl aber durch H^3N und Kali. H^4NS fällt fast weisses Schwefelindium. Den Name Indium erhielt dieses Metall in Folge seiner charakteristischen Eigenschaft, zwei prächtige blaue Spectrallinien zu geben, die es sogleich von jedem anderen Körper unterscheiden lassen. Die Löthrohrflamme wird durch Indiumoxyd violett gefärbt. Das gelblichweisse Indiumoxyd wird durch Kohle zu Metall reducirt, nicht durch H-gas. Es färbt sich mit CoO,NO^5 geglüht nicht blau.

Zink.

Zincum. Zinc.

Syn.: Spiauter. Spelter.

Symb. Zn. Aequivalent Zn = 32,6.

Geschichtliches. Ein Zinkerz, der Galmei (Cadmia), war schon den alten Griechen bekannt, nicht das reine Zink. Sie benutzten die Cadmia zur Messingbereitung.

Paracelsus erwähnt zuerst des Zinks. Schon seit längerer Zeit aus dem Morgenlande zu uns gebracht, wird es erst seit der Mitte des 18. Jahrhunderts in Europa dargestellt. Schlesien und Belgien produciren dasselbe massenhaft.

Die Société de la vieille Montagne lieferte 1850 gegen 12 Millionen Kilogramme Zink, d. h. nahezu ¼ der Gesammtproduktion desselben auf der Erde.

Vorkommen.

Als Schwefelzink ZnS in der Zinkblende oder Blende kurzweg;

als Zinkoxyd ZnO im Rothzinkerz, in welchem es mit Mn^3O^4 gemengt ist;

als kohlens. Zinkoxyd im Zinkspath = ZnO,CO^2 und gemeinem Galmei; die Zinkblüthe ist natürlich vorkommendes basisch kohlens. Zinkoxyd;
im Zinkeisenspath = $ZnO,CO^2 + x(FeO,CO^2)$;
im Aurichalcit = $(3ZnO, 2CuO, 2CO^2, 3HO)$;
als kieselsaures Zinkoxyd im Willemit = $2ZnO,SiO^2$, im Zinkglas oder Kieselgalmei = $2ZnO, SiO^2 + HO$;
als Zink-Eisen-Manganoxyd im Franklinit = $(ZnO, Fe^2O^3 + ZnO, Mn^2O^3 + FeO, Fe^2O^3)$;
als Thonerde-Zinkoxyd = ZnO, Al^2O^3 im Gahnit und
als schwefels. Zinkoxyd im Zinkvitriol = $ZnO, SO^3 + 7HO$.

Darstellung. Das natürliche kohlensaure oder kieselsaure Zinkoxyd (gemeiner und Kieselgalmei) wird durch Glühen von Wasser und Kohlensäure befreit und das erhaltene Zinkoxyd, mit $^1/_8$ Kohlenpulver gemengt, in eisernen oder thönernen Retorten oder Cylindern bis zum beginnenden Weissglühen erhitzt; das reducirte und verdampfte Zink verdichtet sich in den kälteren Theilen des Apparates.

$$ZnO + C = Zn + CO.$$

Im Lüttich'schen dienen Röhren, in einer Reihe neben einander gelagert, zur Zinkdestillation; das sich in ihrem vorderen Ende verdichtende Zink wird im flüssigen Zustande von Zeit zu Zeit herausgeschöpft, in eisernen Kesseln geschmolzen und in Tafeln gegossen.

Während in den Zinkhütten des Stollbergs bei Aachen die Reduction des Zinks in der Muffel, mit angesetzter Knieröhre bewirkt wird (wie in Schlesien), scheidet man am Altenberge bei Aachen das Zink aus dem gerösteten mit Kohle gemengten Galmei in geraden Thoncylindern mit angesetzten conischen Thonröhren (nach dem Lüttich'schen Verfahren). Der Galmei, durch Steinbruchbau gewonnen, wird gewaschen, gesetzt, sortirt (in Stücken von verschiedener Feinheit, theils mit der Hand geschieden, theils durch Siebvorrichtung). Die gröberen Stücke werden mit 12 Procent Kohlen gemengt, in den Kalköfen gleichenden Oefen gebrannt und der geröstete Galmei wird mit $^1/_8$ Kohle gemengt wie angegeben reducirt. Ein Ueberschuss von Kohle beim Galmeibrennen wird vermieden, weil sich sonst Zink reducirt und verflüchtigt; das Brennen bezweckt nur eine Entfernung des der Reduction des Zinks hinderlichen Wassers und der Kohlensäure. Das reducirte ver-

flüchtigte Zink sammelt sich wieder verdichtet im kälteren Theile der Röhren und tröpfelt entweder aus den gekrümmten offenen Röhren in untergesetzte Gefässe, oder wird aus den horizontal liegenden Röhren mit Haken in die Schmelzgefässe herausgekratzt.

Die Zinkblende wird geröstet, das erhaltene basisch-schwefelsaure Zinkoxyd mit Kalkhydrat zu Ziegeln geformt und gebrannt. Es entsteht schwefelsaurer Kalk und Zinkoxyd, welches Gemenge durch Erhitzen mit Kohle reducirt wird.

Die Blende wird seltener auf Zink benutzt, weil das daraus gewonnene Zink unreiner wird, als das aus dem Galmei und weil das Verfahren weitläufiger und kostspieliger ist. Lesoinne hat einen Schachtofen construirt, in welchem gleichzeitig Zinkerze zur Destillation des Zinks benutzt und aus den begleitenden Kupfer-, Silber-, Blei- und Eisenerzen die Metalle niedergeschmolzen werden. Die Gicht des Ofens ist verschlossen und die Zinkdämpfe sammt den Verbrennungsgasen gehen seitlich durch nach dem Princip der Liebig-Göttling'schen Abkühler hergerichtete Kühlröhren.

Reinigung des käuflichen Zinks. Die Verunreinigungen des käuflichen Zinks sind:

Schwefel, in ungemein geringer Menge, aber in allen Zinksorten;

Blei, fast in allen Zinksorten des Handels und zwar von 0,08 bis 1,66 Proc. (Eliot und Storer);

Cadmium, besonders im schlesischen Zink;

Zinn, fast in allen Zinksorten in kleiner Menge;
nach Eliot und Storer beträgt die Menge des SnO^2 und CdO in Summe 0,004 bis 0,447 Proc. des Zinks;

Kupfer, kommt selten vor; seine Menge Spuren bis 0,13 Proc. (E. u. St.);

Eisen, fast in jedem Zink, erst durch das Umschmelzen hineingekommen; seine Menge Spuren bis 0,21 Procent;

Arsen, kommt durchaus nicht in allen Zinksorten vor, in manchem Zink nur spurenweise; die oft wiederholte Angabe, dass alles Zink des Handels arsenikalisch sei, beruht wohl darauf, dass man bei der Probe auf Arsen im Marsh-schen Apparate arsenhaltige Schwefelsäure oder Salzsäure auf das Zink einwirken liess (Eliot und Storer);

Kohle, kommt nur mechanisch eingemengt vor; Kohlenstoffzink existirt nicht (Wackenroder. E. u. St.).

Man will auch noch Mangan, Kobalt, Nickel und Uran im Zink gefunden haben, da diese Metalle aber nicht flüchtig sind, so ist es sehr unwahrscheinlich, dass sie darin vorkommen.

Zur Reinigung schmilzt man das käufliche Zink in einem Tiegel, und wirft unter Umrühren mit einem Thonstabe so lange Schwefel und Talg auf dasselbe, als sich noch eine Schlacke bildet. Die fremden Beimengungen vereinigen sich mit dem Schwefel und gehen in die Schlacke, während das Zink nur schwierig im schmelzenden Zustande mit Schwefel sich verbindet.

Oder man rectificirt das Zink durch Destillation aus einem Schmelztiegel, der in seinem Boden durchlöchert und dessen Loch mit einem Thonrohre luftdicht verschlossen ist. Das Rohr reicht im Innern des Tiegels bis zu $^3/_4$ der Höhe des letzteren und steht aussen so weit hervor, dass es durch den Rost des Ofens bis zu einem Gefässe mit Wasser geführt werden kann. Der Tiegel wird so weit mit Zink gefüllt, dass es im geschmolzenen Zustande etwa die Hälfte des Tiegels einnimmt, dann mit einem Deckel versehen und die Fugen sorgfältigst mit Thon verstrichen. Bei starker Rothgluht entweicht das Zink als Dampf und tritt aus dem mit Wasser abgesperrten Ende des Rohrs als tropfbarflüssiges rasch erstarrendes Metall heraus.

Eigenchaften des Zinks. Bläulichgrauweisses stark glänzendes Metall von grossblätterig-krystallinischem Gefüge. Gewöhnlich krystallisirt es in Formen des hexagonalen Systems (in langen regelmässig 6seitigen Säulen), doch hat G. Rose es wahrscheinlich gemacht, dass das Zink dimorph sei und zuweilen in Formen des regulären Systems krystallisiren könne. Zerspringt bei heftigen Hammerschlägen nach der Richtung der Blätterdurchgänge.

Gibt als Blech gebogen schwächeres Geräusch als Zinn.

Mittelmässig hart; lässt sich schwierig feilen, ist aber auf 205° C. erhitzt so spröde, dass es im Mörser gepulvert werden kann.

(Um es fein zu körnen, giesst man das geschmolzene Zink aus einer gewissen Höhe als dünnen Strahl in einen mit Wasser gefüllten Eimer.)

Durch behutsamen Druck verliert es sein krystallinisches Gefüge, lässt sich hierdurch völlig ductil machen, so dass es in dünne Platten und in Draht ausgedehnt werden kann. Die grösste Dehnbarkeit und Streckbarkeit zeigt es bei 100 bis 150° C. (Hobson und Sylvester).

Spec. Gew. des kryst. erstarrten käuflichen Zinks = 6,861, des gewalzten = 7,191 (Brisson), des gereinigten = 6,915 (Karsten). Es schmilzt nach Daniell bei 412° C. und siedet bei Weissglühhitze. Beim Erstarren nach dem Schmelzen zieht es sich stark zusammen. An trockner Luft bleibt das Zink bei gewöhnlicher Temp. blank; in feuchter Luft überzieht es sich mit Oxydhydrat, an feuchter kohlens. Luft mit kohlensäurehaltigem Oxydhydrat. Bis zum Glühen an der Luft erhitzt verbrennt es mit blendender bläulicher und grünlicher Flamme zu Zinkoxyd, welches theils im Tiegel bleibt, theils sich in die Luft erhebt und dann in grossen Flocken niederfällt (Lana philosophica, flores Zinci). Verdünnte Schwefelsäure, verdünnte Salpetersäure und Salzsäure lösen das Zink leicht auf.

Das Zink gibt nur ein Oxyd, das basische Zinkoxyd ZnO, auch nur ein Chlorid ZnCl und ein Sulfid ZnS.

Seine Legirungen mit Kupfer sind das Messing und Tomback; mit Kupfer und Nickel das Argentan.

Prüfung des Zinks. Es muss sich in verdünnter Schwefelsäure (reiner) unter Entwickelung eines geruchlosen, arsenfreien Wasserstoffgases vollständig lösen; in Salpetersäure ebenfalls vollständig sich lösen, (etwa vorhandenes Zinnoxyd bleibt ungelöst). Schwefelwasserstoff darf keine Schwärzung, keine gelbe Fällung geben (erstere deutet auf Bleigehalt oder auf Kupfer, letztere auf Cadmium). Aetzammoniak gibt einen weissen Niederschlag, völlig löslich im Ueberschuss; etwa vorhandenes Eisen hinterbleibt als braune Flocken. Schwefelwasserstoffgas muss in der ammoniakalisch gemachten salpeters. Lösung einen völlig weissen Niederschlag bewirken.

Anwendung. Zur Darstellung des reinen Zinkoxyds, Zinkvitriols, Chlorzinks u. s. w.; zur Erregung des Galvanismus; zur Reduction des Arsens auf nassem Wege und zu Metallreductionen auf nassem und trockenen Wege überhaupt. Das Zink hat manche Aehnlichkeit mit dem Magnium.

Kadmium.

Cadmium.

Syn.: Klaprothium, Melinum.

Symb. Cd. Aequivalent Cd = 56.

Entdecker: Hermann und Stromeyer, gleichzeitig im Jahre 1817; von letzterem genauer untersucht. Den Namen erhielt es von Cadmia fossilis, dem alten Namen des Galmei.

Vorkommen. Es begleitet in einigen Zinkerzen das Zink, am häufigsten findet es sich im schlesischen Galmei.

Darstellung. Bei der Destillation des Zinks aus Galmei und Kohle enthalten die zuerst übergehenden Portionen den grössten Theil des Cadmiums. Diese werden wiederholt mit Kohlenpulver aus eisernen Röhren mit eisernen Vorlagen bei gelinder Hitze destillirt, bis das übergehende Metall nicht mehr spröde ist. Im Kleinen erhält man es durch Auflösung kadmiumhaltigen Zinks in verdünnter Schwefelsäure und Fällung dieser Lösung durch hineingeleitetes Schwefelwasserstoffgas. Der entstehende Niederschlag wird sorgfältig ausgewaschen, in concentrirter Salzsäure aufgelöst, und die filtrirte Lösung mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Ammoniak gefällt. Der entstehende Niederschlag wird gut ausgewaschen, geglüht und mit geglühtem feinen Kohlenstaub gemengt in einer Porzellanretorte bei Rothgluht reducirt, wobei das Metall überdestillirt.

Erklärung. Die Darstellung des Kadmiums im Grossen beruht darauf, dass dasselbe sich leichter als Zink verflüchtigt, so dass bei den wiederholten Destillationen immer reineres Kadmium gewonnen wird. Die völlige Abwesenheit des Zinks erkennt man an der Dehnbarkeit, da zinkhaltiges Kadmium spröde ist. Die Scheidung des Kadmiums auf nassem Wege gründet sich auf die Nichtfällbarkeit des Zinks aus sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoff, während Kadmium durch HS als gelbes Schwefelkadmium aus diesen abgeschieden wird. Dieser Niederschlag enthält aber auch das im Zink vorhandene Kupfer, während das Blei als unlösliches schwefelsaures Bleioxyd zurückblieb. Wenn die Schwefelmetalle in conc. Salzsäure gelöst und mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Ammoniak vermischt werden, fällt nur kohlensaures Kadmiumoxyd nieder, während

das kohlensaure Kupferoxyd in einem Ueberschusse des Fällungsmittels löslich ist. Das kohlensaure Kadmiumoxyd verliert durch Glühen seine Kohlensäure und sein Wasser und wird durch abermaliges Glühen mit Kohle in einer Retorte reducirt und verflüchtigt.

Eigenschaften. Das Kadmium ist weiss, in der Farbe zwischen Zink und Zinn, starkglänzend und kann in Oktaëdern krystallisirt erhalten werden. Es ist weich und mit dem Messer schneidbar, dehnbar, gibt beim Biegen einen Laut wie das Zinn von sich; es schmilzt vor dem Rothglühen und verflüchtigt sich später in geruchlosen Dämpfen. Sein spec. Gew. ist 8,7. An der Luft bleibt das Kadmium längere Zeit unverändert.

Mit Sauerstoff bildet es braunrothes Oxyd CdO.

Mit Chlor weisses Chlorkadmium CdCl.

Mit Schwefel gelbes CdS.

Prüfung. In Schwefelsäure aufgelöst und mit Schwefelwasserstoff versetzt, muss es einen citronengelben Niederschlag geben; die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit darf beim Abdampfen keinen festen Rückstand hinterlassen. Vor dem Löthrohre auf Kohle erhitzt, darf es keinen knoblauchartigen Geruch entwickeln, sondern muss einen braungelben Rauch und Beschlag von CdO geben.

Anwendung. Zur Darstellung der Kadmiumsalze, namentlich des schwefelsauren Kadmiumoxyds.

Kupfer.

Cuprum. Cuivre. Copper.

Syn.: Aes. Venus.

Symb. Cu. Aequivalent Cu = 31,75.

Geschichtliches. Das Kupfer ist eines der am frühesten bekannten Metalle. In der That ist es allen seinen Eigenschaften nach dasjenige Metall, welches vorzugsweise frühe bearbeitet werden konnte, da es im gediegenen Zustande vorkommt, nach dem Schmelzen sogleich hämmerbar und dehnbar ist und durch Zusatz anderer Metalle einen beträchtlichen Grad von Härte annehmen kann. Nach Moses war schon Tubalkain geschickt im Bearbeiten des Erzes. Die Homerischen Helden vor Troja sind mit ehernen Waffen ausgerüstet. Apud antiquos (sagt Isidorus) priore aeris quam ferri

cognitus usus; aere quippe primi proscindebant terram, aere certamina belli gerebant. Die Römer nannten das Kupfer aes cyprium, später nur cyprium, woraus dann cuprum geworden ist (H. Kopp).

Vorkommen. Als gediegenes Kupfer (am Oberen See in Nordamerika u. a. O.). Manches Meteoreisen enthält 0,1 bis 0,2 Proc. Kupfer.

Als Schwefelkupfer im Kupferglanz = Cu^2S und Kupferindig = CuS;
in Verbindung mit anderen Schwefelmetallen z. B. im Kupferkies = Cu^2S, Fe^2S^3, Buntkupfererz, Fahlerz, Bournonit, Nadelerz, Tennantit, Zinnkies u. s. w.;
als Selenkupfer, begleitet von Selenblei und Selensilber;
als Kupferoxydul Cu^2O, im Rothkupfererz;
als Kupferoxyd in der Kupferschwärze;
als kohlens. Kupferoxyd im Bergblau oder in der Kupferlasur = $3CuO, 2CO^2 + HO$ und im Malachit = $2CuO, CO^2 + HO$;
als schwefels. Kupferoxyd im Kupfervitriol = $CuO, SO^3 + 5HO$ und im Brochantit = $4CuO, SO^3 + 4HO$;
als phosphors. Kupferoxyd im Pseudomalachit, Libethenit, Trombolith, Ehlit, Chalkolith;
als arsens. Kupferoxyd im Kupferglimmer, Erinit, Olivenit, Euchroit u. s. w.;
als vanadsaures Kupferoxyd im Volborthit;
als kiesels. Kupferoxyd im Kupfersmaragd oder Dioptas und Kieselmalachit;
als Chlorkupfer im Atakamit oder Salzkupfererz = $CuCl + 3CuO, 4HO$.

Das Kupfer findet sich spurenweise in vielen Mineralwässern und in den Absätzen derselben, in Meerespflanzen, in Landpflanzen, im Blute vieler Thiere, ja selbst in den des Menschen.

Darstellung. Man unterscheidet Methoden der Zugutmachung auf trocknem und auf nassem Wege; der Gang ist verschieden, je nachdem geschwefelte oder oxydirte Kupfererze vorliegen, je nachdem die Erze Gold, Silber oder Blei enthalten oder nicht.

a) Aus geschwefelten Erzen. Das reine oder mit anderen Schwefelmetallen gemischte Schwefelkupfer (welches in den

Kupferschiefern oft nur 1 bis 6 Proc. beträgt, begleitet von Silicaten u. s. w.) wird wiederholt geröstet, wobei Schwefel und Arsen verflüchtigt werden, während das vorhandene Schwefeleisen in Eisenoxyd verwandelt wird. Bei'm darauffolgenden Schmelzen in Schacht- oder Flammöfen mit oder ohne Kohle (wo dann der noch reichlich vorhandene Schwefel der Schwefelmetalle als Reductionsmittel dient) geht das Eisen als kieselsaures Eisenoxydul in die Schlacke über, unter welcher sich der sogenannte Kupferstein sammelt, welcher sämmtliches Kupfer als Cu^2S (Kupfersulfür) nebst Schwefeleisen, Schwefelblei und anderen Schwefelmetallen enthält. Durch wiederholtes Rösten dieses Kupfersteins und darauffolgendes Schmelzen mit Quarzsand und Kohle erhält man eine aus kiesels. Eisenoxydul bestehende Schlacke, darunter Kupferstein (der später wiederholt geröstet und geschmolzen wird, um sein Kupfer in Form von Schwarzkupfer zu liefern) und als unterste Schicht das sogenannte Schwarzkupfer, d. h. ein missfarbiges, wenig ductiles Rohkupfer, welchem je nach den verarbeiteten Erzen Arsen, Antimon, Vanadin, Zinn, Blei, Zink, Silber und immer noch etwas Schwefel und Eisen beigemengt sind.

(Nach Regnault auf 95 Proc. Kupfer 1 Proc. Schwefel und 3 bis 4 Proc. Eisen).

Das Schwarzkupfer wird durch längeres Schmelzen bei Luftzutritt auf dem kleinen oder grossen Kupfergarheerde von den fremden Beimengungen gereinigt, gargemacht.

Hierbei oxydiren sich Schwefel und Arsen und entweichen als schwefligs. Gas und dampfförmige arsenige Säure; die fremden Metalle gehen nebst einem Theile zu Oxydul verbrannten Kupfers in die Kupfergarschlacke über.

Das so gewonnene Garkupfer wird im Verhältniss, als es in runden Gruben von oben nach unten erstarrt, in Scheiben abgehoben, Scheibenkupfer, Rosettenkupfer.

Zur Entfernung von beigemengtem Kupferoxydul oder von Kupferglimmer ($3Cu^2O$, SbO^3 = Antimonoxyd-Kupferoxydul in goldgelben Blättchen), welche das Kupfer dunkelroth, krystallinisch und in der Kälte spröde machen, wird dasselbe nochmals mit Kohle durchgeschmolzen und dadurch in hammergares Kupfer übergeführt. Dieses Schmelzen geschieht in Deutschland vor dem Gebläse; wirkt dieses zu lange, so erzeugt sich das anfangs durch

die Kohle reducirte Cu^2O wieder und das Kupfer wird damit beladen, es wird übergar.

In England (wo ausser Kupfererzen von Cornwallis und Devonshire auch solche von Chili, Peru, Cuba, Neuseeland und Norwegen verarbeitet werden) wird das Kupfer in Flammöfen mit Anthracitfeuerung auf Schlackenrosten, unter einer Decke von Kohlenpulver geschmolzen, unter öfterem Einstecken von Birkenstangen (poling), welche Aufkochen bewirken. Bei zu langem Schmelzen nimmt es hierbei etwas Kohle auf und wird hierdurch blassgelbroth, faserig und noch brüchiger als das oxydulhaltige. Dieses kohlehaltige Kupfer ist das overpoled copper der Engländer.

Saigerarbeit. Silberhaltiges (und goldhaltiges) Schwarzkupfer wird vor dem Garmachen der Saigerarbeit unterworfen.

Man schmilzt es mit der 3fachen Menge Blei (am besten silberhaltigem Blei oder silberhaltiger Glätte und Kohle) zusammen, lässt es in gusseiserne Formen, die Frischpfannen, fliessen, worin es durch rasche Abkühlung zu Scheiben, den Frischstücken oder Saigerstücken erstarrt.

Man stellt die Scheiben in einer Reihe auf die beiden schwach gegeneinander geneigten gusseisernen Platten, die Saigerscharten, die zwischen sich einen kleinen Zwischenraum, die Saigergasse, lassen, unter welcher sich ein Raum befindet, der zum Aufnehmen des abgesaigerten silberhaltigen Bleies dient. Durch zwischengetriebene Holzkeile werden die Saigerstücke senkrecht auseinander gehalten.

Die offenen Seitenwände des Ofens werden mit Schwarzblechplatten geschlossen, die Räume zwischen den Scheiben mit Holzkohlen gefüllt, an die Stelle der nun entfernten Holzkeile Brennholz gebracht, dieses angezündet und so die Kohlen in Brand gesetzt. In dem Masse als die Temperatur steigt, fliesst das überschüssige Blei ab, nimmt das Silber (und Gold) des Rohkupfers mit sich und gelangt durch eine Rinne der Saigergasse in den Tiegel ausserhalb des Ofens; es wird in gusseiserne Formen geschöpft und später zur Silbergewinnung abgetrieben (siehe bei'm Silber).

Das Kupfer bleibt in zusammengefallenen, schwammigen Scheiben, Kiehnstöcken, zurück. Den Rest des silberhaltigen Bleis scheidet man aus ihnen durch heftiges Glühen bei starkem Luftzutritt in besonderen Oefen (den Darröfen). Das hierbei

gebildete kupferoxyd- und silberhaltige Bleioxyd fliesst ab und das hinterbleibende Schwarzkupfer wird, wie früher angegeben, weiter gereinigt.

b) Aus oxydischen Kupfererzen namentlich aus Rothkupfererz und kohlens. Kupferoxyd gewinnt man durch Schmelzen mit Kohle und einem Flussmittel (Kalk und Kieselerde) im Schacht- oder Flammofen das Kupfer.

c) Auf nassem Wege gewinnt man das Kupfer durch Fällen mittelst metallischen Eisens aus Lösungen des schwefels. Kupferoxyds. Dieses findet sich entweder natürlich in Grubenwässern der Bergwerke oder wird erzeugt:

entweder durch Behandlung oxydirter Kupfererze mit schwefelsauren Dämpfen;

oder durch Rösten geschwefelter Kupfererze und Auslaugen;

oder durch Behandlung gerösteter oder ungerösteter geschwefelter Kupfererze mit schwefels. Dämpfen.

Auch die Fällung des Kupfers aus salzsaurer und aus ammoniakalischer Lösung ist vorgeschlagen worden.

Feinzertheiltes Kupfer gewinnt man durch Reduction von chemisch reinem Kupferoxyd oder von kohlens. Kupferoxyd im feinpulverigen Zustande in einem Strome trocknen Wasserstoffgases bei schwacher Glühhitze und Erkaltenlassen des reducirten Kupfers im Wasserstoffgase;

nach Böttger durch Kochen von conc. Kupfervitriollösung mit destillirtem Zink, Behandlung des gefällten Kupferpulvers nach Entfernung der Zinkstückchen mit verdünnter Schwefelsäure, gutes Auswaschen mit Wasser und Austrocknen unterhalb 75° C. in einer Retorte im Wasserstoffgasstrome.

Eigenschaften. Das Kupfer ist das einzige Metall von hellrother Farbe. Es zeigt rothen, glänzenden, hakigen und wenig körnigen Bruch; nach dem Schmieden ist derselbe sehnig, mit lichtrothem Seidenschimmer. Es krystallisirt in Formen des regulären Systems (in Oktaëdern, Würfeln, Pyramidenwürfeln u. s. w.).

Sehr hart und elastisch, stark klingend. Beträchtlich zähe, in sehr feinen Draht ausziehbar, zu sehr feinen Blättchen streckbar.

Um so geschmeidiger und weicher, je reiner es ist.

Das Kupferpulver ist dunkelroth, matt und nach dem Zusammenpressen geglüht zu einer dichten Masse schweissbar.

Spec. Gew. des galvanoplastisch niedergeschlagenen Kupfers = 8,914, des geschmolzen gewesenen reinen Kupfers = 8,921, des natürlich krystallisirten = 8,94, des geglühten Drahts = 8,93, des ungeglühten 8,939 bis 8,949, des plattgeschlagenen Drahts = 8,951, und des durch Walzen erhaltenen, hierauf geschmiedeten Kupferblechs = 8,952 (Marchand und Scheerer).

Beim Schmelzen an der Luft nimmt das Kupfer Sauerstoffgas auf, welches sich bei'm Erstarren wieder entwickelt, dadurch das sogenannte Spratzen erzeugend. Bei'm Erkalten erhält das Kupfer hierdurch Blasen im Innern, die das spec. Gew. desselben vermindern.

Das Kupfer schmilzt leichter als Gold, schwieriger als Silber, nach Daniell bei 1398° C. Geschmolzen erscheint es blaugrün. Bei'm Erstarren dehnt es sich aus.

Das Kupfer ist ein guter Leiter der Wärme und der Electricität.

Im Knallgasgebläse kommt es in's Kochen.

Bis zum Glühen erhitzt läuft es gelb, dann violett an und überzieht sich mit einer schwarzen Rinde, die aussen aus Kupferoxyd, innen aus Oxydul besteht und bei raschem Abkühlen in Schuppen abfällt (Kupferhammerschlag).

An feuchter Luft bedeckt es sich mit grünem kohlens. Kupferoxyd (Aerugo nobilis). Das Kupfer zersetzt das Wasser nicht, selbst dann nicht, wenn saures Wasser damit in Berührung kommt.

Hat aber zugleich der Sauerstoff der Luft Zutritt, so oxydirt es sich selbst bei Gegenwart der schwächsten Säuren zu Oxyd und verbindet sich als solches mit den vorhandenen Säuren.

Von Salpetersäure wird es leicht unter Entwickelung von Stickoxydgas gelöst. In verdünnter Schwefelsäure löst es sich nicht.

Von heisser conc. Schwefelsäure wird es unter Entwickelung von schwefeliger Säure und Bildung von etwas Schwefelkupfer gelöst.

In Berührung mit Platin zersetzt das Kupfer die Salzsäure unter Bildung von Kupferchlorür und Entwickelung von Wasserstoffgas.

In Ammoniakflüssigkeit löst sich das Kupfer bei Luftzutritt als Kupferoxydammoniak mit blauer Farbe; zugleich entsteht etwas salpetrigsaures Kupferoxyd ($H^3N + 6O = NO^3 + 3HO$).

Mit Chlor vereinigt sich das Kupfer leicht. Im Schwefeldampf verbrennen dünne Kupferbleche mit rothem Licht zu Schwefelkupfer.

Im Schwefelwasserstoffgase schwärzt sich das Kupfer unter Bildung von Schwefelkupfer.

Verbindungen.

Mit Sauerstoff bildet das Kupfer Kupferoxydul (roth) = Cu^2O,
Kupferoxyd = CuO (schwarz) und
Kupfersäure = Cu^2O^3;
mit Chlor Kupferchlorür Cu^2Cl (weiss) und
Kupferchlorid $CuCl$ (braun, in Lösung grün);
mit Jod Kupferjodür Cu^2J (weiss);
mit Schwefel Cu^2S, CuS und CuS^5;
mit Arsen weissgraue spröde Metallegirung;
mit Antimon violette, spröde Legirung;
mit Phosphor hellstahlfarbene spröde Legirung.

Stickstoffkupfer = Cu^6N, ein schwarzes Pulver, welches beim Erhitzen des Kupferoxyds im Ammoniakgas auf 250° C. entsteht.

Kupferwasserstoff Cu^2H, gelber, rothbrauner Niederschlag aus Kupfervitriollösung durch unterphosphorige Säure bei 70° C.

Legirungen aus Kupfer und Zinn sind die Bronze, das Kanonenmetell oder Stückgut, das Glockengut oder die Glockenspeise, das Spiegelmetall.

Legirungen aus Kupfer und Zink sind Messing (= Zn^2Cu^5) und Tomback (= $ZnCu^5$).

Eine Legirung aus Kupfer, Nickel und Zink ist das Neusilber oder Argentan oder Weisskupfer (genickeltes Messing).

Prüfung des Kupfers. Das käufliche Kupfer enthält gegen 1 bis 2 Proc. fremde Beimengungen, namentlich Fe, Ni, Pb, Ag, As, Si, Al, Mg, Ca, K.

Die gewöhnlichste Beimengung ist das Eisen. Man löst das Kupfer in Salpetersäure, mischt die Lösung mit überschüssigem Aetzammoniak und lässt ruhig stehen. Alles vorhandene Eisen fällt als braune Flocken von Eisenoxydhydrat nieder. Etwa vorhande-

nes Zinn bleibt als SnO^2 ungelöst. Zink läss sich erkennen, durch Fällung alles Kupfers mit HS aus salpeters. Lösung und Zusatz von Schwefelammonium zum Filtrat.

Anwendung. Kupferne Geräthe sind auch in pharmaceutischen Laboratorien nicht zu entbehren. Man hat darauf zu halten, dass sie blank, oxydfrei gehalten werden. Als officinelles Kupferpräparat ist Cuprum sulphuricum zu nennen. Kupferoxyd dient zu Elementaranalysen.

b) Edle Metalle.

Ihre Verbindungen mit Sauerstoff werden schon durch Glühhitze allein vollständig zerlegt. Unter ihnen finden sich die dichtesten Körper, die überhaupt existiren.

Quecksilber.

Hydrargyrum. Mercure. Mercury.

Syn.: Mercurius. Argentum vivum. Argent vif.

Symb. Hg. Aequivalent Hg = 100.

Geschichtliches. Das Quecksilber scheint später als Gold, Silber, Kupfer, Zinn, Blei und Eisen bekannt geworden zu sein. Erst Theophrast (um 300 vor Chr.) spricht davon; es werde gewonnen, indem Zinnober mit Essig in einem kupfernen Gefässe mittelst eines kupfernen Stössels gerieben werde (H. Kopp).

Vorkommen. Häufig gediegen; mit Silber zu Amalgam vereinigt. Mit Schwefel verbunden als Zinnober = HgS. Dieser ist das wichtigste Quecksilbererz. Schwefelquecksilber kommt auch mit Cu^2S, PbS, ZnS, FeS, SbS^3, BiS^3, AsS^3 verbunden in den Quecksilberfahlerzen vor.

Die Hauptlagerstätten der Quecksilbererze sind an Gebirgsarten gebunden, die dem älteren Steinkohlengebirge angehören; so findet sich der Zinnober zu Idria im Brandschiefer, zu Almaden im Thonschiefer, im Zweibrückenschen im Sandstein des Kohlengebirges, das gediegene Quecksilber zu Szalathna im Grauwackengebirge und die quecksilberhaltigen Fahlerze zu Altwasser bei Schmölnitz finden sich im Thonschiefer. Der Idrialit ist ein Gemenge von Zinnober mit der organischen Substanz $C^{12}H^{14}O$ (Idrialin; Branderz; Quecksilberlebererz).

Seltene Vorkommnisse des Quecksilbers sind: Selenquecksilber, Selenschwefelquecksilber, Selenquecksilberblei, Selenquecksilberkupfer, Quecksilberhornerz = Hg^2Cl und Jodquecksilber = Hg^2J.

Darstellung. Das gediegene Quecksilber wird durch Schlämmen von der Gangart befreit. Bei der Gewinnung des Quecksilbers aus Zinnober kommt es auf die Abscheidung des Schwefels und die bei 360° C. erfolgende Destillation des freigemachten Quecksilbers an.

Die Abscheidung des Schwefels kann geschehen: entweder durch Röstung, wobei sich derselbe in schweflige Säure verwandelt und das Quecksilber unoxydirt sich verflüchtigt; oder durch Zuschläge, namentlich von Kalk oder Eisenhammerschlag.

Ausserdem unterscheiden sich die verschiedenen Quecksilbergewinnungsmethoden hinsichtlich der Anwendung verschiedener Destillationsvorrichtungen.

Die Röstung geschieht in Stadeln, Schacht-, Flamm- oder Gefässöfen und die Verdichtung der Quecksilberdämpfe in gemauerten oder in eisernen Kammern, oder in röhrenförmig zusammengesetzten Thoncylindern (Aludeln); die Destillation mit Eisen oder Kalk geschieht in eisernen oder thönernen Retorten, oder in einem Glockenofen u. s. w.

Als Producte der Destillation erhält man:

1. metallisches Quecksilber, verunreinigt mit Blei, Wismuth, Zinn, Zink, Quecksilberoxydul und mechanischen Beimengungen.

   Von den letzteren wird es durch Pressen durch feuchte Leinwand oder feines Leder gereinigt.

2. Quecksilberschwarz oder Stupp (Ansätze an den Wänden der Retorten und Verdichtungskammern): ein Gemenge von feinzertheiltem Quecksilber mit Quecksilberoxyd, Schwefelquecksilber und Russ.

   Es wird durch Destillation das Quecksilber daraus gewonnen.

3. Rückstände, aus Thon, Kalk, Schwefelcalcium, Schwefeleisen u. s. w. bestehend.

Die folgenden drei Gleichungen versinnlichen die Processe der Quecksilbergewinnung.

$$HgS + CaO = CaS + Hg + O$$
$$HgS + Fe = FeS + Hg.$$
$$HgS + 2O \text{ (der atmosph. Luft)} = Hg + SO^2.$$

Der Transport des Quecksilbers geschieht entweder in doppelten, aus einem zusammengeschlagenen, sämischgegerbten Hammelfell hergestellten Lederbeuteln, welche in Fässchen zusammengepackt werden, oder wie aus Spanien in schmiedeeisernen zugeschraubten Flaschen; von China kommt es in mit Harz verschlossenen Bambusstäben in den Handel. Almaden in Spanien und Californien liefern das meiste Quecksilber (Bruno Kerl).

Reinigung des käuflichen Quecksilbers (Hydrargyrum depuratum).

1. Durch Umdestilliren für sich oder besser mit einer dicken Schicht Eisenfeile bedeckt in eisernen, irdenen oder gläsernen Retorten. Man gibt zu dem Zwecke in eine untubulirte Retorte von starkem Glas nicht mehr als 1 bis 2 Pfund Quecksilber (käufliches) und fügt ¼ Eisenfeilspähne hinzu, so dass die Retorte nur zu ⅓ damit gefüllt ist. Die Retorte legt man entweder tief in's Sandbad oder auch über freies Kohlenfeuer in einen Drahtkorb und fügt eine Vorlage an, die Wasser enthält und leicht durch einen Papierstreifen mit dem Retortenhalse verbunden ist. Durch einen Cylinder von Schreibpapier verlängert man den Retortenschnabel so, dass das Ende des Papiercylinders in das Wasser der Vorlage reicht.

Die Destillation erfordert ziemlich starkes Feuer, geht aber leicht und gefahrlos von Statten.

Der Zusatz von Eisenfeile hat zum Zweck, das mechanische Ueberschleudern des Quecksilbers bei'm stossweisen Kochen desselben zu hindern. Die fremden nichtflüchtigen Metalle bleiben zurück.

Die letzten Portionen des Quecksilbers gehen weit schwieriger über als die ersteren, weil die im Rückstande bleibenden Metalle das Quecksilber zurückhalten. Am störendsten wirken Blei und Zink, während Zinn, Kadmium, Silber, Kupfer, Gold, Nickel und Arsen die Quecksilberdestillation nicht merklich erschweren, ja ein Gehalt von Platin dieselbe erleichtert (Millon).

2. Man kocht das unreine Quecksilber einige Stunden mit $^1/_{80}$ in Wasser gelöstem salpeters. Quecksilberoxydul, oder mit kleinen Mengen sehr verdünnter Salpetersäure (nicht mit Sublimatlösung, weil dabei Calomel entsteht).

Man übergiesst das Quecksilber mit der salpeters. Quecksilberlösung in einem Glase, welches der Digestionswärme ausgesetzt werden kann, lässt es 10 bis 12 Tage damit in Berührung und schüttelt die Mischung oft durcheinander. Von Zeit zu Zeit hält man in die obenstehende Flüssigkeit einen Streifen Kupferblech, um zu erforschen, ob noch Quecksilbersalz in derselben enthalten sei, indem das Kupfer sich dann nach dem Abtrocknen mit einem weissen Ueberzug von Quecksilber bedeckt zeigt. Sollte das Quecksilber aus der Lösung verschwunden sein, so giesst man die Flüssigkeit ab und eine neue verdünnte Lösung von salpeters. Quecksilberoxydul oder Oxyd auf, bis nach längerem Digeriren ihr Quecksilbergehalt nicht mehr verschwindet. Das so gereinigte Quecksilber wird mit Wasser gewaschen, zur Entfernung des Wassers erhitzt und, um mechanische Beimengungen zu trennen, durch Leinwand kolirt, wenn dies nicht vorher schon geschehen ist. Bei dieser Reinigungsmethode gehen die fremden Metalle in Lösung über.

3. Millon's Reinigungsmethode. 1 Kilogramm käufliches Quecksilber wird mit 50 Grammen Salpetersäure und 100 Grammen Wasser längere Zeit geschüttelt, darauf mit Wasser bis zur Entfernung der gebildeten salpeters. Salze gewaschen. Hierdurch werden diejenigen Metalle entfernt, die von der Salpetersäure leichter als das Quecksilber gelöst werden, namentlich Zink und Blei. Das ungelöst gebliebene Quecksilber löst man nun bis auf etwa 100 Grammen Rückstand in Salpetersäure auf. In dem rückständigen Quecksilber finden sich diejenigen Metalle, welche schwieriger oxydirbar sind als Quecksilber. Aus der gewonnenen salpeters. Quecksilberlösung stellt man sich nun durch Abdampfen und schwaches Glühen Quecksilberoxyd und durch Destillation des letzteren das reine metallische Quecksilber dar. Das demselben noch anhängende Quecksilberoxydul entzieht man durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure, wäscht dann das Quecksilber mit Wasser und trocknet es zuletzt bei 100° C.

4. Nach Dörffurt destillirt man das Quecksilber mit $^1/_{10}$ seines Gewichts Zinnober, dessen Schwefel die übrigen fremden

Metalle zurückhält. Verwandelt man nach L. Gmelin alles Quecksilber in Zinnober, sublimirt den letzteren und scheidet daraus durch Erhitzen mit gleichen Theilen Kalk oder Eisenfeile in Retorten das Quecksilber ab, so erhält man das reinste Quecksilber, da alle Unreinigkeiten schon bei der Sublimation des Zinnobers hinterblieben.

5. Wackenroder befreit das Quecksilber von einem Zinngehalt durch Erhitzen mit käuflicher roher (schweflige Säure haltiger) Salzsäure, bis die Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas aufhört.

6. Ulex schüttelt 2 Pfund Quecksilber mit ½ Unze wässerigem Eisenchlorid von 1,48 spec. Gew. 10 Minuten lang, wäscht mit Wasser und trocknet das Quecksilber.

Eigenschaften. Das Quecksilber ist das einzige bei gewöhnlicher Temperatur tropfbarflüssige Metall. Es ist zinnweiss, sehr cohärirend, doch sehr dünnflüssig und an Glas wenig adhärirend (Quecksilber mit einem Gehalt von $^1/_{10000}$ Platin haftet nach Millon in der Hitze am Glase mit spiegelnder Oberfläche, welche Eigenschaft bei'm Erkalten wieder verloren geht; in Glasröhren bildet es ebene Oberflächen, während reines Quecksilber eine convexe Oberfläche, eine Kuppe bildet). Es gefriert nach Hutchins bei — 39,44° C. unter beträchtlicher Zusammenziehung zu einer zinnweissen, ductilen, mit dem Messer schneidbaren Masse von körnigem Bruche und krystallisirt in regulären Oktaëdern.

Spec. Gew. des festen Metalls = 15,6. Spec. Gew. des tropfbarflüssigen Metalls bei 4° C. = 13,5886 und bei 26° C. = 13,535 (nach Kupffer); bei 0° C. gegen das des Wassers bei 4° C. als Einheit = 13,595 (H. Kopp) = 13,596 (Regnault).

Siedet nach Dulong und Petit bei 360° C.

Schon bei gewöhnlicher Temperatur ist die Verdunstung des Quecksilbers sehr merklich, nach Kersten noch unter 0° C.

Von — 39° C. bis 100° C dehnt es sich vollkommen gleichförmig aus, für jeden Grad um $^1/_{5550}$. Dünne Schichten auf Wassertropfen scheinen blau durch, mit einem Stich in's Violette.

Das Quecksilber bleibt unverändert nach noch so langem Schütteln mit atmosphärischer Luft, Sauerstoffgas, Kohlensäuregas, Wasserstoff-, Stick-, Stickoxydgas oder Weingeist. Nur die fremdartigen metallischen Beimengungen oxydiren sich dabei im Sauerstoffgas

oder in atmosphärischer Luft und erzeugen ein pulveriges graues Gemenge von feinzertheiltem Quecksilber mit dem Oxyd des fremden Metalls (Schwänze des Quecksilbers auf weissem Papier). Erhält man aber das Quecksilber längere Zeit an der Luft bei seinem Siedepunkte, so liefert es Quecksilberoxyd (Mercurius praecipitatus per se). In ungenügenden Mengen kalter Salpetersäure löst sich das Quecksilber zu Oxydulsalz auf; in überschüssiger warmer Salpetersäure zu Oxydsalz; dabei entwickelt sich Stickoxyd.

In erhitzter concentrirter Schwefelsäure löst es sich unter Entwickelung von schwefliger Säure zu Oxydul- oder Oxydsalz, je nach der Schwefelsäuremenge.

In Salzsäure ist das Quecksilber unlöslich; von Chlor, Brom, Jod und Schwefel wird es aber angegriffen, selbst von letzterem in gewöhnlicher Temperatur bei genauer Verreibung.

Verbindungen:

Quecksilberoxydul (schwarz) = Hg^2O,
Quecksilberoxyd (rothgelb) = HgO,
Quecksilberchlorid (farblos) = $HgCl$ (Quecksilbersublimat),
Quecksilberchlorür (farblos, bei'm Strich gelb) = Hg^2Cl,
Quecksilberjodür = Hg^2J (grüngelb),
Quecksilberjodid = HgJ (gelbe und rothe Modification),
Quecksilberbromür = Hg^2Br,
Quecksilberbromid = $HgBr$,
Quecksilbersulfid = HgS (Zinnober, rothe Modification, Aethiops mineralis, schwarze Modification).

Prüfung des Quecksilbers.

Das Quecksilber muss bei'm Fliessen auf einer schwach geneigten Fläche abgerundet bleiben und darf dabei keinen Schweif ziehen; es darf in einem trockenen Glase mit trockner Luft geschüttelt kein schwarzes Pulver geben; es muss eine glänzende Oberfläche besitzen.

In einem Porzellantiegel an freier Luft erhitzt muss es sich völlig verflüchtigen (beigemengte Metalle wie Pb, Zn, Sn, Bi) bleiben dabei im Tiegel zurück.

In Salpetersäure muss es sich vollständig lösen; diese Lösung, abgedampft und im Porzellantiegel geglüht darf keinen Rückstand lassen (beigemengtes Zinn bleibt als Zinnoxyd in Salpetersäure unlöslich zurück).

An reine Salzsäure darf das Quecksilber nichts Lösliches abgeben; die damit digerirte Salzsäure, mit Wasser verdünnt, darf weder von HS noch von Schwefelammonium getrübt werden.

Mit Schwefel zusammengeschmolzen und im Glaskolben geglüht muss es sich völlig sublimiren (als Zinnober).

Anwendung. Das Quecksilber macht einen Bestandtheil vieler chemisch-pharmaceutischer Präparate aus. Es wird auch für sich innerlich gegeben und alsdann im feinzertheilten Zustande angewandt. Ausserdem dient das Quecksilber bei der Silber- und Goldgewinnung im Grossen (Amalgamation), zur Bereitung des Spiegelbelegs, zur Fertigung physikalischer Instrumente (Thermometer, Barometer, Aräometer), zur Auffangung von Gasen (pneumatische Quecksilberwanne) u. s. w.

Feine Zertheilung des Quecksilbers.

Durch Schütteln mit Wasser, Aether, Terpentinöl, durch Zusammenreiben mit Zucker, Gummi, Honig, Fett, Terpentin, Pflaster u. s. w. lässt sich das Quecksilber selbst im luftleeren Raume in ein graues Pulver verwandeln (Aethiops per se), welches aus kleinen durch zwischengelagerte fremde Stoffe getrennten Kügelchen besteht, die sich nach Entfernung der fremden Stoffe wieder zu laufendem Quecksilber vereinigen können.

Dies ist die sogenannte Tödtung des Quecksilbers (Extinctio mercurii). Früher glaubte man irrthümlich, dass diese Extinction auf einer Oxydation des Quecksilbers beruhe; nur in alter Quecksilbersalbe findet man sehr kleine Mengen von Oxydul neben metallischem Quecksilber.

Der Aethiops mineralis enthält bei guter Verreibung kein freies Quecksilber mehr, sondern nur schwarzes Schwefelquecksilber nebst überschüssigem Schwefel.

Auf's feinste zertheiltes Quecksilber erhält man durch Fällung der Quecksilberoxydulsalzlösungen mit Zinnchlorürlösung oder mit schwefliger Säure. Man könnte solches Hydrargyrum chemice pulveratum mit Fett gemengt anwenden und würde so das lästige Reiben der grauen Quecksilbersalbe umgehen.

Folgende Präparate sind hier zu erwähnen:

1. Graue Quecksilbersalbe. Unguentum Hydrargyricinereum. Unguentum mercuriale. Mercurial Ointment. Sie wird nach den Vorschriften der Landespharmacopoeen bereitet und ist gewöhnlich ein Gemisch von Quecksilber,

Hammeltalg und Schweinefett. Man hat die verschiedensten Methoden angegeben, um die Tödtung des Quecksilbers rascher auszuführen. (Vergleilhe Archiv der Pharmacie. Aprilheft 1862. Seite 1—7.) Gewöhnlich reibt man das Quecksilber zuerst mit noch vorräthiger Salbe so lange, bis es vollkommen verschwunden ist und setzt dann die geschmolzene und fast erkaltete Fettmasse hinzu. Sie sei von grauer Farbe, ohne ranzigen Geruch und lasse dünn auf Papier gestrichen, selbst mit der Loupe keine Quecksilberkügelchen erkennen. Es ist ein Gemenge von fein vertheiltem Quecksilber mit Fett, dem aber auch stets eine kleine Quecksilberoxydul beigesellt ist. Dieser Gehalt an Quecksilberoxydul steigt mitdem Alter der Salbe.*)

2. Quecksilberpflaster, Emplastrum Hydrargyri, E. mercuriale, Mercurial Plaster. Ein Gemenge von Quecksilber, das durch Reiben mit Terpentin getödtet ist, und einfachem Bleipflaster. Das Tödten des Quecksilbers mit Terpentin geht zwar leichter von Statten, weil dieser sehr zähe ist, aber das Gemenge trocknet am Rande der Reibschale stets etwas aus und schliesst Quecksilberkügelchen ein, die sich schwierig vertheilen lassen. Man muss durch rasches Abreiben und bisweiligen Zusatz von Terpentinöl dieses Austrocknen zu verhindern suchen, ferner sehr vorsichtig sein bei'm Mengen des geschmolzenen und erkalteten Bleipflasters mit der Mischung aus Hg mit Terpentin. Wenn jenes zu warm ist, scheidet sich das Quecksilber wieder in sichtbaren Kügelchen aus und wenn die Mischung zu kalt geschieht, wird sie unvollständig vor sich gehen und das Präparat wird noch weisse Bleipflasterparthien erkennen lassen.

3. Quecksilberpillenmasse, Massa pilularum Hydrargyri. M. p. coerulea. Mercurials Pills. Blue pills. Wird bereitet durch Tödten von 2 Theilen Quecksilber mit 3 Th. Rosenconserve.

Die Mengungen des metallischen Quecksilbers mit anderen Stoffen nannte man Mohr, Aethiops, und hatte in früheren Zeiten eine grosse Anzahl derselben vorräthig. Durch Tödten des Quecksilbers mit Zucker erhielt man Aethiops saccharatus,

---

*) Nach Ehrenberg bildet das Quecksilber in der gutbereiteten grauen Quecksilbersalbe fast gleichgrosse Kügelchen von $^1/_{500}$ bis $^1/_{1000}$ Linie Durchmesser, mit blossem Auge nicht zu erkennen.

mit Krebssteinen Aethiops alcalisatus, mit Graphit Aethiops graphiticus; das Gemenge aus arabischem Gummi mit Hg war der Mercurius gummosus.

Quecksilberwasser, Aqua mercurialis simplex, Eau de Négres, ist eine Abkochung von metallischem Quecksilber mit destillirtem Wasser. Das Wasser absorbirt nachweisbare Mengen von Quecksilberdampf (Wiggers).

Die Verbindungen des Quecksilbers mit den Metallen nennt man Amalgame; das Zinnamalgam dient zur Spiegelfabrikation.

Silber.

Argentum. Argent. Silver.

Syn.: Luna. Diana.

Symb. Ag. Aequivalent Ag = 108.

Geschichtliches. Das Silber gehört zu den am frühsten bekannten Metallen; Moses erwähnt bereits desselben. Der griechische Name desselben deutet auf seine Farbe hin (ἄργυρος Silber, ἀργός weiss) H. Kopp.

Vorkommen. Gediegen; mit Gold als Goldsilber;
mit Quecksilber als Silberamalgam $Ag^6Hg, AgHg^2$ bis $AgHg^3$ in Krystallen des regulären Systems;
mit Tellur als Tellursilber AgTe und Tellurgoldsilber;
mit Antimon als Antimonsilber Ag^6Sb;
mit Schwefel verbunden im Silberglanz AgS;
als Schwefelsilber mit andern Schwefelmetallen verbunden im lichten Rothgültigerz = $3AgS, AsS^3$;
im dunkeln Rothgültigerz = $3AgS, SbS^3$;
im Silberkupferglanz Cu^2S, AgS;
im Polybasit = 9 (Cu^2S, AgS), (SbS^3, AsS^3);
im lichten und dunkeln Weissgültigerz oder Silberfahlerz = 4 (Cu^2S, FeS, ZnS, AgS), SbS^3;
im Sternbergit = $AgS, 3FeS, FeS^2$;
im Schilfglaserz = $3PbS, 2AgS, 2SbS^3$;
mit Selen und Kupfer im Eukairit = $Cu^2Se, AgSe$;
mit Jod im mexikanischen Jodsilber = AgJ;
mit Brom im mexikanischen Bromsilber = AgBr;
mit Chlor verbunden im Hornerz = AgCl (Hornsilber).

Das Schwefelsilber begleitet den Bleiglanz, dessen Silbergehalt am gewöhnlichsten zwischen 0,01—0,03 Proc. schwankt, oft 0,5, selten 1 Procent erreicht und nur in seltenen Fällen höher steigt. Die sächsischen Bleiglanze enthalten durchschnittlich 0,025—0,809 Proc. Silber. Auch die Kupfererze, Zinkerze, Schwefelkiese und antimonialischen Erze enthalten gewöhnlich kleine Silbermengen. Geschwefelte Mineralien sind immer reicher an Silber als oxydische; eisenhaltige Schwefelungen sind die ärmsten, der Gehalt an Silber nimmt zu in den Zink-, Blei- und Kupfererzen. (Bruno Kerl.)

Nach Malaguti, Durocher und Sarzeau findet sich das Silber als Chlorsilber im Meerwasser (1 Milligramm Silber in 100 Liter Meerwasser), im Seesalz, in Fucusarten, in chemischen Produkten aus Seesalz, im Steinsalz, in der Asche mancher Landpflanzen, ja sogar in der Asche des Blutes mancher Thiere; immer nur in Spuren.

Darstellung im Grossen. Bei dem anzuwendenden hüttenmännischen Verfahren erscheint die Gewinnung des Silbers entweder als untergeordneter Zweck und die der anderen Metalle (Kupfer und Blei) als die Hauptsache, oder man benutzt die Erze nur auf Silbergewinnung und sucht die anderen weniger werthvollen Metalle (Arsen, Antimon, Wismuth und Zink) zu entfernen.

Nach Karsten lassen sich silber- und kupferhaltige Erze mit 0,031 Proc. Silbergehalt (oder mit 1 Loth Silber in 100 Pfunden Erz) durch die Bleiarbeit noch mit Vortheil auf Silber verarbeiten; bei einem gleichzeitig nutzbaren Kupfer- oder Bleigehalt der Erze kann der Silbergehalt auf $1/3$ bis auf $1/5$ Loth Silber im Centner Erz sinken und es lässt sich noch vortheilhaft Silber daraus gewinnen.

Man unterscheidet Silbergewinnung auf trockenem und solche auf nassem Wege.

I. Gewinnung auf trockenem Wege.

Das Silber wird zuerst mit Blei vereinigt und dieses dann nebst anderen Beimengungen entfernt. (Bleiarbeit).

1) Reiche Silbererze werden in Tiegeln mit Blei zusammengeschmolzen. Es bildet sich eine untere, vorzüglich aus Blei und Silber bestehende Schicht und eine obere aus Schwefelblei und andern Schwefelmetallen bestehende. (Einschmelzen.)

2) Man rührt die in einem Schachtofen geschmolzenen Silbererze bei ihrem Ausfliessen aus demselben mit geschmolzenem Blei um. Das Silber tritt an das Blei und ein Theil des letztern gesellt

sich als Schwefelblei den übrigen Schwefelmetallen des Silbererzes bei. (Eintränkungsarbeit.)

$$AgS + xPb = PbS + (Ag + x-1\ Pb).$$

3) Man schmelzt die Silbererze mit gerösteten Bleierzen und mit Bleioxyd. (Röstungsarbeit.)

Schwefelsilber AgS, für sich geröstet, kann unter Entwickelung von schwefliger Säure in metallisches Silber verwandelt werden. Ist aber Schwefeleisen oder Schwefelkupfer zugegen, so entsteht stets ein Theil schwefelsaures Silberoxyd, welches sich erst bei höherer Temperatur zerlegt, als die schwefelsauren Salze des Eisenoxyduls und Kupferoxyds. Die Zersetzung geschieht nun nach der Gleichung: $AgO,SO^3 + 3Pb = AgPb + 2PbO + SO^2$.

Dass sich bei'm Schmelzen des gerösteten Bleiglanzes auch metallisches Blei abscheide, wurde oben bei der Bleigewinnung schon angegeben.

Auch bei Einwirkung von Bleioxyd und schwefelsaurem Bleioxyd auf Schwefelsilber bildet sich silberhaltiges Blei.

$$AgS + 2PbO = AgPb^2 + SO^2$$
$$AgS + PbO,SO^3 = AgPb + 2SO^2$$

4) Bei'm Zusammenschmelzen von silberhaltigem Kupfer mit Blei erzeugt sich ein Gemenge von leichtschmelzbarem silberhaltigen Blei und einer strengflüssigen Legirung von Kupfer und Blei, etwa $PbCu^3$, mit geringem Silbergehalte. Ersteres lässt sich von letzterer durch Ausschmelzen (durch Saigerung) trennen. Vergleiche oben bei der Kupfergewinnung.

5) Man schmelzt die Silbererze mit ungeröstetem Bleiglanz und mit Eisen und erhält silberhaltiges Blei, bleihaltiges Schwefeleisen und Schlacken.

$$PbS + AgS + 2Fe = AgPb + 2FeS.$$

6) Sehr arme Silbererze werden mit Schwefelkies FeS^2 geschmolzen, das so erhaltene silberhaltige Schwefeleisen, der sogenannte Rohlech oder Rohstein wird geröstet und mit Bleierzen verschmolzen; das reducirte Blei nimmt das Silber in sich auf (Roharbeit).

Die Abscheidung des Silbers aus dem so gewonnenen silberhaltigen Blei geschieht durch das Abtreiben des Bleis in Form von Bleioxyd auf dem Treibheerde, der aus Kalk oder ausgelaugter Holzasche geschlagen ist, unter einem Gewölbe (der Haube), vermittelst Flammenfeuers. Das Blei nebst anderen unedlen

Metallen oxydirt sich durch den Sauerstoff der mittelst Blasebälgen beständig über seine Oberfläche getriebenen Luft und bildet ein anfangs unreineres Oxyd, den Abstrich, dann reineres Bleioxyd, die Bleiglätte, welche theils in den Heerd dringt, theils abfliesst. Zuletzt bleibt bleifreies Silber, Blicksilber, auf dem Heerde zurück, welches von einem Rückhalt an unedlen Metallen durch nochmaliges Schmelzen an der Luft (das Feinbrennen) befreit wird und nun Feinsilber oder Capellensilber heisst.

Um sehr geringe Mengen von Silber aus silberhaltigem Blei abzuscheiden, benutzt man Pattinson's Concentrationsverfahren. Eine Reihe von 9 gusseisernen Kesseln dient hierzu. In den mittelsten kommt das silberarme Blei und wird geschmolzen; durch aufgespritztes Wasser wird die Oberfläche desselben abgekühlt, wodurch eine Krystallisation von reinem Blei bewirkt wird, welches man ausschöpft und in den nächsten Kessel zur Linken bringt. Das zurückbleibende Blei wird somit silberreicher. Es gelangt nun in den nächsten Kessel zur Rechten, während in den mittelsten Kessel frisches silberarmes Blei gethan und ebenso in noch silberärmeres und in silberreicheres zerlegt wird. Nach und nach füllen sich alle 4 Kessel zur Linken und alle 4 zur Rechten mit Blei, der zur äussersten Linken mit reinem Blei, der zur äussersten Rechten mit ungemein silberreichem Blei, welches letztere dann abgetrieben wird. So liefert Blei, welches nur 10 Unzen Silber in der Tonne (zu 20 Centnern) enthält, ein Blei mit nur $^1/_4$ Unze Silber pro Tonne links, hingegen rechts ein solches mit 250 Unzen Silber pro Tonne.

Parkes' Entsilberung des Werkbleis besteht darin, dass man dem schmelzenden silberhaltigen Blei wenigstens 1 Proc. Zink zusetzt; beim theilweisen Erkalten begibt sich silberhaltiges Zink an die Oberfläche, welches abgehoben und durch Oxydation, durch Glühung oder durch verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure von Silber getrennt wird.

II. Gewinnung des Silbers auf nassem Wege.

Sie gründet sich auf die Bildung von Chlorsilber, Löslichkeit desselben in Chlornatriumflüssigkeit und Fällung des Silbers aus dieser Lösung durch Metalle, namentlich durch Kupfer oder Eisen. Bei der Amalgamation benutzt man Quecksilber, um das ausgeschiedene Silber zu sammeln. Erze, welche bloss gediegen Silber enthalten, werden feingepocht und mit Quecksilber bewegt. Erze, die Schwefelsilber enthalten, werden mit chlorhaltigen Körpern behandelt, um das Silber in Chlorsilber überzuführen.

Amerikanische Haufenamalgamation. Man lässt auf das feingepulverte, feuchte Erz bei gewöhnlicher Temperatur nach einander Kochsalz, Kupfervitriol und Quecksilber längere Zeit einwirken. Als Kupfervitriol dient gerösteter Kupferkies (Magistral). Nachdem die auf Haufen liegende Masse gut durchgearbeitet worden ist, wird das gebildete Silberamalgam durch Schlämmen mit Wasser in Bütten von dem Erz befreit.

Das Kochsalz liefert mit Kupfervitriol schwefelsaures Natron und Kupferchlorid; letzteres verwandelt einen Theil des Schwefelsilbers in Chlorsilber unter Bildung von Kupferchlorür und Abscheidung von Schwefel.

Im überschüssigen Kochsalz lösen sich Cu^2Cl und AgCl. Das übrige Schwefelsilber zerlegt sich mit dem Cu^2Cl in AgCl und Cu^2S. Das gelöste Chlorsilber wird vom Quecksilber zu Silber reducirt, welches vom überschüssigen Quecksilber aufgenommen wird; das Chlor bildet mit Quecksilber Hg^2Cl, das verloren geht.

Europäische Fässeramalgamation.

Freiberger Verfahren. Das feingepulverte Erz wird innig mit Kochsalz gemengt und geröstet (dabei entsteht aus dem Schwefelsilber Chlorsilber und metallisches Silber, aus dem NaCl entsteht schwefelsaures Natron). Die geröstete Masse wird mit Wasser, Stückchen metallischen Eisens und mit Quecksilber in Fässer gegeben und 24 Stunden lang durch Bewegung der Fässer um ihre Achse durchgeschüttelt. Das Eisen entzieht dem AgCl das Chlor, und das Quecksilber nimmt das reducirte Silber in sich auf; es wird aus den Fässern abgelassen und durch Auspressen das überschüssige Quecksilber von dem krystallinischen Silberamalgam getrennt. Durch Destillation in einem Glockenapparate entfernt man das Quecksilber. Das hinterbleibende poröse Silber wird durch Glühen an der Luft, oder durch Abtreiben mit Blei, oder durch Auskochen mit verdünnter Schwefelsäure von fremden unedlen Metallen befreit.

Augustins Kochsalzlaugerei. Das durch Röstung der Erze mit Kochsalz erzeugte und in concentrirter Kochsalzlösung aufgelöste Chlorsilber wird durch metallisches Kupfer zerlegt. Es scheidet sich Silber aus und Chlorkupfer geht in Lösung, dessen Cu durch Fe gefällt wird.

Ziervogel's Wasserlaugerei. Das durch Röstung der Erze gebildete schwefelsaure Silberoxyd wird durch heisses Wasser ausgezogen und durch Kupfer daraus das Silber abgeschieden.

Das gebildete schwefels. Kupferoxyd wird durch Eisen gefällt und das wiedergewonnene Kupfer zur Silberfällung auf's neue verwendet.

Die Entsilberungsprocesse mittelst Bleies, schon seit den ältesten Zeiten angewandt, sind im Allgemeinen unvollkommen, complicirt und mit grossem Verlust an Silber, Kupfer und Blei verbunden. An ihre Stelle trat in neuerer Zeit zum Theil der Amalgamationsprocess, welcher gegenwärtig den noch wohlfeileren und einfacheren Processen von Augustin und Ziervogel zu weichen beginnt (Bruno Kerl).

Darstellung im Kleinen. Hierzu sind mannigfache Vorschriften gegeben

I. Die Cupellation, d. h. das Abtreiben des Silbers mit Blei in eigens eingerichteten Muffelöfen. Zum Zweck des Probirens wird sie noch auf Bergämtern und Silberhütten befolgt.

II. Fällung aus der salpeters. Lösung:
1. durch Kupfer; die Fällung erfolgt rasch und vollständig;
2. durch Eisenvitriol. Dem gefällten Silber hängt leicht etwas basisch schwefels. Eisenoxyd an. Dies ist zu verhüten durch Zusatz von etwas essigs. Natron.

III. Fällung aus schwefels. Lösung durch Kupfer. Das Silber wird mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure (conc. Schwefelsäure mit $^1/_4$ Wasser verdünnt) gekocht, die von etwa vorhandenem ungelösten Gold abgegossene Lösung mit Wasser verdünnt und mit Kupferblech in Berührung gelassen. Das so gefällte Silber hält nur Spuren von Kupfer zurück. Die Langsamkeit, mit welcher sich das Silber in der Schwefelsäure löst, macht diese Methode weniger empfehlenswerth.

IV. Reduction des Chlorsilbers:
1. durch Galvanismus in Zellen oder Tiegeln;
2. durch Digestion mit Zink oder Eisen;
3. durch Glühen mit Kohle oder Colophonium, oder

mit Kohle und Salpeter, oder mit oxals. Ammoniak, oder mit Kalk, oder mit kohlens. fixen Alkalien.

4. Durch Kochen mit Kalilauge und Krümelzucker (Levol). Vergl. C. A. Müller's Mitth. im Archiv d. Pharm. 1864. April- und Maiheft.

Eine Kritik aller dieser Methoden gab Fr. Brunner (in der schweizerischen Zeitschrift für Pharmacie 1. Jahrg. Nr. 2, 3 u. 4. 1856).

Hat man frischgefälltes gut ausgewaschenes lockeres Chlorsilber, so eignet sich Levol's Methode sehr gut zur Reduction des Silbers; ist aber das Chlorsilber getrocknet, geglüht oder geschmolzen, so ist ein Schmelzen desselben mit kohlens. Alkali erforderlich.

Man löst das kupferhaltige Silber in Salpetersäure, schlägt durch Kochsalzlösung das Silber als Chlorsilber nieder und wäscht es sorgfältig mit heissem Wasser aus. Von dem trockenen Chlorsilber mengt man einen Theil mit 1 bis 2 Th. trocknen kohlens. Kali und glüht das Gemenge in einem irdenen Tiegel. (Besser noch ist ein Gemenge aus gleichen Aequivalenten kohlens. Kali und kohlens. Natron, wie man es durch Verkohlung von Tartarus natronatus, Auslaugen und Abdampfen der Lauge erhält; dasselbe schmilzt leicht. Statt dessen kann man auch 1 Th. AgCl mit 1 Th. kohlens. Kali und $^2/_3$ Th. trockenen kohlens. Natron mengen). Der Tiegel wird mit Kleister und Stärke ausgestrichen, nach dem Abtrocknen auf den Boden desselben etwas von dem kohlens. Alkali gegeben, darauf die Mischung aus Chlorsilber und kohlens. Alkali, der Tiegel bedeckt und eine halbe Stunde lang dunkelroth geglüht.

Es entwickelt sich unter Aufschäumen kohlens. Gas und Sauerstoffgas.

$$AgCl + KO,CO^2 = Ag + KCl + CO^2 + O.$$

(Da das Chlorsilber anfangs schmilzt und sich leicht in die Poren des Tiegels zieht, so ist das Auskleiden des Tiegels mit einem Kohlenüberzug und die Unterlage von kohlens. Kali anempfohlen, um die Poren des Tiegels durch Verglasung zu verstopfen.) Zuletzt glüht man heftiger, um die Vereinigung des reducirten Silbers zu einem einzigen Klumpen zu befördern.

Das so gewonnene Silber muss gut abgewaschen werden, da es noch lange alkalisch reagirt. Bei'm Auflösen in Salpetersäure hinterlässt es gewöhnlich eine Spur Chlorsilber.

Eigenschaften. Das reine Silber zeichnet sich durch sein reines Weiss und seinen sehr starken Metallglanz aus; es ist das weisseste Metall.

In fein zertheilter Gestalt erscheint es als ein mattes dunkelgraues Pulver. In sehr dünnen Schichten (als Silberspiegel auf Glas, oder in Flüssigkeiten frisch abgeschieden) lässt das Silber das Licht mit violetter Farbe durch.

Es krystallisirt in Formen des regulären Systems (in Würfeln, Oktaëdern, Leucitoëdern), häufig baumförmig (dendritisch).

Es ist härter als Gold, weicher als Kupfer, sehr streck- und dehnbar. Ein Gran Silber liefert einen Silberfaden von 400 Fuss Länge. Es ist elastisch, von hellem Klang. Es zeigt hakigen Bruch und ist schweissbar.

Specifisches Gewicht des geschmolzenen Silbers = 10,474, des geschmiedeten = 10,510 (Brisson). Es schmilzt bei 1000° C. (Pouillet). Silberstücke schwimmen auf geschmolzenem Silber. Im Flusse zeigt das Silber einen stärkeren Glanz. Das geschmolzene Silber verschluckt Sauerstoffgas, wie Wasser Luft absorbirt; bei'm Erstarren des Metalls entweicht das Gas wieder und bewirkt das Spritzen oder Spratzen des Silbers.

In heftigster Gluht siedet das Silber und verdampft in weissen Nebeln. Nach Deville oxydirt sich dabei ein Theil desselben zu gelbbraunem Silberoxyd. An der Luft bleibt reines Silber in jeder Temperatur unverändert, allein in Luft, welche Schwefelwasserstoffgas enthält, schwärzt es sich, in Folge einer Bildung von Schwefelsilber.

Reines Silber heisst sechzehnlöthig, d. h. 1 Mark (½ Pfund oder 16 Loth) hält 16 Loth Silber; hält es in 1 Mark auf 1 Loth Kupfer 15 Loth Silber, so ist es 15löthig. Bei 2 Loth Kupfer auf 14 Loth Silber ist es 14löthig u. s. w. Zu Löffeln und anderen Gegenständen des gemeinen Lebens, welche von Silber gefertigt werden, dient 13- bis 12löthiges Silber. Nach Levol hat nur die Legirung Ag^3Cu^4 (mit 71,89 Proc. Silber und 28,11 Proc. Kupfer) völlig gleichartige Mischung; alle übrigen Legirungen zwischen beiden Metallen sind von ungleichartiger Mischung.

Silberamalgam. Bei der Reduction der salpeters. Silberlösung durch Quecksilber vereinigt sich das niederfallende Silber mit einem Theile des Quecksilbers zu einem krystallinischen Amalgam, dem Silberbaum, Arbor dianae.

Prüfung. Das Silber kann Kupfer, Blei, Wismuth und Gold enthalten. Reines Silber muss sich in Salpetersäure vollständig lösen; vorhandenes Gold bleibt ungelöst. Die Lösung muss farblos sein und durch Salzsäure vollständig gefällt werden, so dass die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit bei'm Verdunsten nichts Festes hinterlässt. Ist dieses der Fall, so sind andere Metalle beigemischt, welche man durch Schwefelsäure, gelbes Blutlaugensalz, Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium erkennen kann.

Anwendung. Das Silber dient zur Bereitung pharmaceutisch-chemischer Präparate, namentlich zur Darstellung des sogenannten Höllensteins (salpetersauren Silberoxyds); es wird im feinblätterigen Zustande als Blattsilber, Argentum foliatum, zum Versilbern der Pillen benutzt. (Sogenanntes unächtes Blattsilber besteht aus Zinn; es löst sich nicht in Salpetersäure.) Das Silber kann zu Blättchen ausgetrieben werden, von denen 100000 zusammen nur einen Zoll dick sind. Kessel, Tiegel und Spatel von chemisch-reinem Silber sind bei vielen chemischen Arbeiten sehr wichtig, z. B. zur Bereitung ätzender Alkalien.

Mit dem Sauerstoff bildet das Silber:

Silberoxydul $= Ag^2O$,
Silberoxyd $= AgO$ und
Silberhyperoxyd $= AgO^2$.

Mit dem Chlor bildet es die dem Silberoxyd entsprechende Verbinduug AgCl.

Unter den Legirungen des Silbers mit Metallen zeichnen sich besonders die mit Kupfer durch Härte und Dauerhaftigkeit aus und werden zu Geräthen aller Art benutzt.

Gold.

Aurum. Or. Gold.

Symb. Au. Aequivalent $Au = 196$ (wenn Goldoxyd $= AuO^3$).

Geschichtliches. Aller Grund ist vorhanden zu glauben, dass die Kenntniss des Goldes in entferntere Zeiten hinaufreicht, als die Geschichte (H. Kopp). Vergleiche: Genesis 2. Kap. Das lateinische Wort Aurum erinnert an das hebräische Wort Or, Licht, weil die Farbe und der Glanz des Goldes mit dem der Sonne verglichen wird (Quenstedt).

Vorkommen. Die grösste Menge des Goldes findet man in der Natur metallisch (als gediegenes Gold), aber nie rein, sondern immer in Verbindung mit anderen Metallen und zwar

mit Silber, welches 1 bis 40 Proc. des gediegenen Goldes beträgt; $AgAu$ — Ag^2Au^3 — $AgAu^2$ — Ag^2Au^5 — $AgAu^3$ — $AgAu^4$ — $AgAu^5$ — $AgAu^6$ — $AgAu^7$ — $AgAu^8$ — $AgAu^9$ — $AgAu^{12}$ und andere Verhältnisse;
mit Quecksilber und Silber im Goldamalgam = $Ag^2Hg^5 + 4(Au^2Hg^5)$;
mit Palladium im Palladiumgold, Ouro poudre;
mit Rhodium im Rhodiumgold;
mit Tellur im Schrifterz = $AgTe + 2(AuTe^3)$, im Weisstellur, im Blättererz.

Als zufälliger Bestandtheil findet sich Gold in manchen Schwefelkiesen, Arsenkiesen und Kupferkiesen; es ist darin als gediegenes Gold enthalten. Das gediegene Gold findet sich

1. als Berggold in seiner ursprünglichen Lagerstätte, meist auf Gängen in Begleitung von Quarz, Schwefelkies, Kupfer- und Bleierzen, Arsenkies, Zinkblende, Grauspiessglanzerz u. s. w.

2. Als Waschgold in Körnern und Blättchen im Sande der Flüsse und im Seifengebirge, dem von Flüssen aufgeschwemmten lockeren Lande; in der aus Thon und Quarzsand bestehenden Hauptmasse befinden sich Glimmerblättchen, Gerölle von Grünstein, Serpentin, Chloritschiefer, Syenit, Körner von Magneteisen, Titan- und Chromeisen, Granat, Spinell u. s. w.

Darstellung. Die Amalgamation ist das einfachste, wohlfeilste und zweckmässigste Mittel zur Ausziehung des Goldes.

A. Gewinnung aus Goldsand.

a) Durch blosses Verwaschen in Schüsseln durch Menschenhand oder mittelst Maschinen.
b) Durch Verwaschen und Amalgamiren in Schalen, Trögen oder Mörsern.
c) Durch Verschmelzen in Hohöfen auf goldhaltiges Roheisen und Abscheidung des Goldes mittelst Säuren.

B. Gewinnung aus oxydischen Erzen.

a) Goldhaltige Quarze werden durch Poch- oder Quetschwerke zerkleinert, verwaschen und amalgamirt.

b) Güldische Dürrerze (ärmste Silberze) werden mit Schwefelkies FeS^2 zusammengeschmolzen (güldische Roharbeit) und aus dem dabei entstehenden goldhaltigen Schwefeleisen (dem Steine) das Gold durch Blei ausgezogen.

C. Gewinnung aus kiesigen Erzen.

a) Gurch Verwitternlassen und Waschen der Schwefelkiese.

b) Durch Mahlen und Amalgamiren.

c) Durch Waschen, Rösten mit Kochsalz und Amalgamiren.

d) Durch Rösten und Behandeln der gerösteten Erze mit Chlorwasser nach Plattner's Methode.

e) Ausziehen des Goldes mittelst Königswasser (Gemenge von Salzsäure und Salpetersäure) und Fällen desselben aus der Lösung durch Eisenvitriol.

f) durch Schmelzen mit Blei u. s. w.

D. Gewinnung des Goldes aus seiner Legirung mit Kupfer.

a) Durch Zusammenschmelzen mit Blei und Saigern.

b) Durch Abtreiben mit Blei.

c) Durch Säuren auf nassem Wege.

E. Gewinnung des Goldes aus seiner Legirung mit Silber.

a) Auf trocknem Wege.

1. Durch Guss und Fluss. Man schmelzt das Goldsilber mit Schwefelantimon. Dabei entsteht Schwefelsilber und eine darunter befindliche Schicht von Antimongold. Aus letzterem entfernt man durch Glühen an der Luft oder durch Schmelzen mit Salpeter das Antimon, welches dabei oxydirt wird, während Gold unverändert bleibt.

2. Durch Cämentation. Man schichtet das granulirte Goldsilber mit einem Gemenge von 1 Th. Kochsalz und 2 Th. Ziegelmehl in porösen Tiegeln und setzt dieselben 24 bis 36 Stunden lang einer Dunkelrothglühhitze aus. Das Wasser des Brennmaterials

dringt als Dampf durch das poröse glühende Gemenge, wird durch das Kochsalz und die Kieselerde des Ziegelmehls zerlegt, wobei kieselsaures Natron und Salzsäure entstehen. Diese letztere liefert mit dem Silber Chlorsilber unter Wasserstoffentwickelung. Das Chlorsilber sammt dem unzersetzten Kochsalz dringt in das Ziegelmehl und das Gold bleibt fast frei von Silber zurück.

b) Auf nassem Wege.

1. Mittelst Königswasser. Hierbei darf der Silbergehalt nicht über 15 Proc. betragen. Das Silber bleibt als AgCl ungelöst; aus der von überschüssiger Säure befreiten Goldlösung wird das Gold durch Eisenvitriol, oder durch Schwefelwasserstoffgas, Arsenchlorür, Antimonchlorür, Oxalsäure oder Ameisensäure gefällt.

2. Mittelst Salpetersäure. Scheidung durch die Quart (Quartation). Eine gekörnte Legirung, die auf 1 Th. Gold wenigstens 3 Theile Silber enthält, wird durch Salpetersäure angegriffen und ihr Silber geht in Lösung, während Gold ungelöst bleibt. Legirungen von 15 bis 80 Proc. Silber können mit 3 Theilen reinem Blei (geglühtem essigs. Bleioxyd) zusammengeschmolzen werden; Salpetersäure löst dann alles Blei sammt dem Silber, das Gold hinterbleibt.

3. Mittelst conc. Schwefelsäre. Hier darf die Legirung nicht ganz ½ Gold enthalten. Das Silber löst sich, das Gold bleibt ungelöst zurück. Die Behandlung geschieht entweder in Platingefässen, oder in Gefässen von Gusseisen, oder in solchen von Porzellan.

Die Fällung einer Goldchloridlösung durch Eisenvitriol oder durch arsenige Säure erklären folgende Gleichungen:

I. $AuCl^3 + 6(FeO,SO^3) = Fe^2Cl^3 + 2(Fe^2O^3,3SO^3) + Au.$

II. $2AuCl^3 + 3(AsO^3) + 6HO = 6HCl + 3AsO^5 + 2Au.$

Das auf nassem Wege gefällte braune pulverige Gold wird gut gewaschen und mit Borax zusammengeschmolzen.

Eigenschaften des Goldes. Es krystallisirt in Formen des regulären Systems (in Oktaëdern, Würfeln, Granatoëdern). Von charakteristisch gelber Farbe (goldgelb) und starkem Glanz. Das pulverige, chemisch gefällte Gold erscheint matt, braun und nimmt erst bei'm Druck Metallglanz und gelbe Farbe an. Bei dünnen Blättchen (von $^1/_{2000}$ Linie Dicke und dünner) tritt farbige Durchscheinenheit ein, bald mit blauer, bald mit grüner Farbe (Newton, Ehrenberg). Auch das in einer wässerigen Flüssigkeit auf's Feinste vertheilte (chemisch gefällte) Gold lässt das Licht mit blauer Farbe hindurch.

Das pulverige Gold lässt sich gleich dem Platin zusammenschweissen. Das zusammenhängende Gold ist geschmeidig und von grösster Dehnbarkeit; es ist überhaupt das ductilste Metall. Einen Dukaten kann man zu einem Blatte von 20 Quadratfuss Fläche ausschlagen, feines Blattgold ist nur $^1/_{200000}$ Zoll dick und auf vergoldetem Silberdraht kann man es bis auf einen zwölfmilliontel Zoll Dicke bringen. Ja schneidet man eine vergoldete Silbermünze durch, so scheint sie auch auf der Schnittfläche vergoldet, indem selbst das schärfste Messer eine Goldhaut darüber zieht (Quenstedt). Es ist weicher als Silber und nicht sehr elastisch. Spec. Gew. des geschmolzen gewesenen Goldes = 19,28, des gestempelten = 19,33 (G. Rose).

Das Gold schmilzt unter beträchtlicher Ausdehnung bei 1200° C. (Pouillet) und zeigt geschmolzen blaugrünen Lichtschein.

Es ist in den höchsten Hitzgraden der Esse, des Brennspiegels und der durch Sauerstoffgas angefachten Flamme kaum ein wenig flüchtig.

Die Legirungen des Goldes mit Kupfer und Silber sind als rothe und weisse Karatirung bekannt.*) Durch die Vermischung des Goldes mit Silber wird es unter geringer Ausdehnung härter, klingender und leichter schmelzbar und seine Farbe geht durch das Blassgrünlichgelbe bald in's Weisse über. Es verliert durch den Zusatz von Silber am wenigsten von seiner Geschmeidigkeit. Bei 1 Th. Silber auf 2 Th. Gold ist nach Muschenbrök das Gemisch am härtesten.

---

*) Bei den Goldlegirungen ist die Mark ($^1/_2$ Pfund) in 24 Karat und das Karat in 12 Gran getheilt: 24 karätiges Gold ist ganz reines Gold, 18karätiges solches, welches in einer Mark 18 Karat Gold auf 6 Karat Silber oder Kupfer oder Silber und Kupfer enthält.

Durch den Zusatz von Kupfer wird das Gold unter Ausdehnung röther, härter und leichter schmelzbar. Reines Kupfer vermindert die Geschmeidigkeit des Goldes nur wenig, aber blei- oder antimonhaltiges Kupfer macht es spröde. Bei 1 Th. Kupfer auf 7 Th. Gold ist die Härte der Legirung am grössten.

Prüfung. Reines Gold ist in Säuren unveränderlich. Vom Goldscheidewasser ($HCl + NO^5$) muss es ohne Rückstand aufgelöst werden (Silber bleibt als AgCl ungelöst); wenn die Auflösung, mit überschüssigm Ammoniak versetzt, eine blaue Farbe annimmt, so ist das Gold mit Kupfer verunreinigt.

Anwendung. Das Gold in reinem Zustande dient als Blattgold, Aurum foliatum, zum Vergolden der Pillen. Das Gold dient ferner zur Darstellung pharmaceutischer Präparate, wie Aurum natrio-chloratum u. s. w.)

Mit dem Sauerstoff geht das Gold zwei Verbindungen ein:

Goldoxydul = AuO und Goldoxyd = AuO^3.

Mit den Halogenen bildet es die correspondirenden Verbindungen:

Goldchlorür = AuCl und Goldchlorid = $AuCl^3$.

Die Production von Gold und Silber berechnet sich nach den neuesten statistischen Angaben auf jährlich 379,054,000 Thaler; auf das Gold kommen davon 285,489,000 Thaler und auf das Silber 93,565,000 Thaler. Amerika liefert für 137,298,750 Tha- Gold und für 67,901,250 Thaler Silber. Seit Entdeckung der neuen Welt bis zum Jahre 1809 (also innerhalb 318 Jahren) kamen nach Alex. von Humboldt 2,071,530,000 Thaler von dort nach Europa, während Australien allein in den 12 Jahren von 1851 bis 1862 für 702,953,925 Thaler Gold ausgeführt hat, d. h. so viel wie Amerika in 108 Jahren. (Globus, Zeitschr. f. Länder- und Völkerkunde, von Karl Andree 1864, S. 96.)

Platin.

Platina. Platine.

Syn.: Weissgold.

Symb. Pt. Aequivalent Pt = 98,7.

Geschichtliches. Zuerst in dem goldhaltigen Sande mehrer Flüsse Amerika's gefunden erhielt dieses Metall wegen seiner Silberfarbe den Namen Platina (Diminutivum des spanischen Namens

Plata, Silber). Antonio de Ulloa fand es 1736 in Brasilien und beschrieb es zuerst etwas näher; Watson (1750) und Scheffer (1752) erkannten dasselbe als eigenthümliches Metall.

Vorkommen. Nur gediegen, entweder rein oder in Verbindung mit Palladium, Rhodium, Iridium, Osmium, Ruthenium, Eisen, Kupfer, Blei, bisweilen auch mit Silber und gemengt mit Körnern von Osmiridium, Gold, Titaneisen, Chromeisenstein, Hyacinth, Spinell und Quarz (so wie mit Resten von Goldamalgam, welche nach dem Ausziehen des Goldes durch Quecksilber hinterblieben), im rohen Platinerz oder Platinsand, in Brasilien, Neugranada, Californien, Mexico, St. Domingo, im Ural, auf Borneo. Nach Pettenkofer ist das im Handel vorkommende Silber platinhaltig. Das rohe Platinerz von Columbia enthält 76 bis 86 Proc. Platin, ebenso das russische; das californische 76 bis 80 Proc. Platin (Deville und Debray; Claus).

Darstellung. Man digerirt das rohe Platin, nachdem die etwa beigemengten Goldflittern durch schwaches Königswasser ausgezogen worden sind, in Porzellanschalen unter einem gutziehenden Rauchfange mit 10 bis 15 Th. eines Gemisches aus 3 Th. Salzsäure von 1,20 spec. Gew. und 1 Th. Salpetersäure von 1,375 spec. Gew. Die von den rückständigen Körnern des Osmiridiums abgegossene und geklärte Lösung wird mit Salmiak vermischt, der entstandene Niederschlag von Platinsalmiak $H^4NCl, PtCl^2$, in welchem stets etwas Iridiumsalmiak $H^4NCl, IrCl^2$ enthalten ist, ausgewaschen, getrocknet und bei mässiger Hitze geglüht, wonach das Platin als eine aschgraue schwammige Metallmasse (Platinschwamm) zurückbleibt.

Das Filtrat enthält noch etwas Platin, ferner Palladium (das man auch vorher nach Neutralisation der Lösung mit NaO, CO^2 durch Cyanquecksilber als Cyanpalladium PdCy ausfällen kann), ausserdem Iridium u. a. Metalle. Man fällt durch Eisen oder Zink die Metalle, löst sie in Königswasser, setzt etwas Salzsäure zu und fällt wieder mit Salmiak.

Die ersten Waschwässer des Platinsalmiaks lassen nach dem Eindampfen auf $^1/_{12}$ ihres Volumens Iridium-Platinsalmiak fallen, aus dem man beide Metalle gewinnen kann.

Den Platinschwamm zerreibt man trocken im Messingmörser mit Messingpistill, siebt durch ein feines Sieb, füllt das trockene Metallpulver in einen gusseisernen Cylinder, presst

mittelst Stahlstempel unter einer kräftigen Schraubenpresse stark zusammen, drückt den Cylinder aus der Form, glüht ihn 1½ Tage lang im Porzellanofen und erhält so völlig schmiedbares Platin (Sobolewsky).

Deville und Debray ist es gelungen, auf Kapellen von Aetzkalk unter Benutzung des Knallgasgebläses unmittelbar Mengen von 15—20 Kilogrammen Platin zum Schmelzen zu bringen. Indem sie das gleichzeitig in 3 bis 4 Oefen geschmolzene Platin in eine Form laufen liessen, erhielten sie Platinblöcke von 60 bis 80 Kilogrammen Gewicht. Sie schmolzen aus passend gewählten rohen Platinerzen Legirungen von Platin, Iridium und Rhodium, die mit den Eigenschaften des Platins eine grössere Steifigkeit und grösseren Widerstand gegen chemische Reagentien verbinden.

Eigenschaften. Das gewöhnliche geschweisste Platin hat grauweisse Farbe, die zwischen der des Zinns und des Silbers liegt.

Das geschmolzen gewesene und hierdurch affinirte Platin ist weisser als das geschweisste und besitzt nicht jene Porosität, die bisher der Anwendung des Platins zum Ueberziehen anderer Metalle hinderlich war; es ist eben so weich und geschmeidig wie Kupfer. Das Platin lässt sich zu feinen Drähten und Blättchen schlagen und in Weissglühhitze schweissen.

Im heftigsten Essenfeuer unschmelzbar, aber (wie angegeben) schmelzbar in der Gluht des Knallgasgebläses.

Unter den Platinmetallen ist das Platin noch das schmelzbarste, nur das Palladium ausgenommen.

Spec. Gew. des geschmolzen gewesenen Platins = 21,15 (Deville und Debray), des geschweissten, dann gehämmerten Platins = 21,5 (Wollaston).

Das geschmolzene Platin verflüchtigt sich bei weiterer Temperaturerhöhung in merklichem Grade. Im Momente des Festwerdens zeigt das Platin (wie das Silber) die Erscheinung des Spratzens.

Oxyde des Platins: Dunkelviolettes Oxydul = PtO, schwarzes Oxyd = PtO^2.

Chlorverbindungen: Braunes Chlorür $PtCl$, unlöslich, rothbraunes Chlorid $PtCl^2$, löslich in Wasser.

Schwefelverbindungen PtS und PtS^2.

Anwendung. Das Platin dient zur Verfertigung chemischer Gefässe z. B. von Abdampfkesseln für Schwefelsäure, Tiegeln,

Schalen, Spateln, Löffeln, Blechen, Drähten etc. Es widersteht der Oxydation bei'm Glühen, ist sehr fest und höchst strengflüssig; wird weder vom S noch vom Hg angegriffen, ebenso wenig von unvermischten Säuren, so dass reine Salpetersäure und conc. SO^3 darin gekocht werden können, ohne dass das Platingefäss leidet. Das Platinchlorid ist ein wichtiges Reagenz auf Kali, H^3N und Alkaloide.

Zur Schonung der Platingefässe ist folgendes zu beachten: Man darf keine Flüssigkeiten mit denselben in Berührung bringen, die freies Cl, Br, J und F enthalten, oder solche beim Erwärmen entwickeln, z. B. kein Königswasser; kein Metall darin bis nahe zu dessen Schmelzpunkt erhitzen, weil sich sonst leicht schmelzbare Platinlegirungen bilden und die Platingefässe in Folge dessen durchlöchert werden.

Besonders leicht geschieht dies bei Sn, Pb, Cd, Zn, Bi, Sb, Te, As (auch bei dem nichtmetallischen Phosphor), bei stärkerer Hitze selbst bei Kupfer und Silber. Ebenso nachtheilig wirken die Oxyde dieser Metalle (auch Kobalt- und Nickeloxyd), die arsensauren, antimonsauren, phosphorsauren Salze und freie PO^5, wenn Körper vorhanden sind, die den Sauerstoff aufnehmen und die Metalle oder den Phosphor reduciren können, z. B. Filterkohle, Kohlensplitterchen und Kohlenoxyd der Feuerung. Auch das Schmelzen ätzender Alkalien, alkal. Erden, alkal. Schwefelmetalle, schwefels. Alkalien und Kohle oder alkal. Nitrate darf nicht in Platin geschehen. Silicium macht das Platin rissig und brüchig.

Platinschwarz (Platinmohr) ist feinzertheiltes Platin, wie es z. B. aus einer verdünnten sauren Platinchloridlösung durch Zink gefällt wird. Zur Reinigung wird es nacheinander mit NO^5, Kalilauge und Wasser gewaschen. Es absorbirt reichlich Sauerstoffgas. In Berührung mit Knallgas ($H + O$) wird es augenblicklich glühend und entflammt dieses Gasgemisch. Es bewirkt die Oxydation des Alcohols zu Essigsäure, des Ammoniaks zu Salpetersäure, die Bildung von Ammoniak aus Stickoxyd und Wasserstoffgas, sowie die von SO^3 aus SO^2 und Sauerstoffgas.

Auch der Platinschwamm, ja schon blanke Bleche und Drähte von Platin üben solche katalytische Wirkungen aus.

Platinirte Kohle, dargestellt durch Eintauchen von Kohle in $PtCl^2$lösung und Ausglühen, empfiehlt Stenhouse zu Respiratoren

und für ärztliche Zwecke da, wo bisher gewöhnliche Kohle innerlich und äusserlich benutzt wurde; sie soll die Miasmen der atmosphärischen Luft zurückhalten und zerstören (vergl. bei Kohle).

Iridium.

Symb. Ir. Aequivalent Ir = 99.

Entdecker. Tennant 1803.

Vorkommen. Sehr selten als platinhaltiges Iridium in Körnern von 22,8 spec. Gewicht; im rohen Platinerz (worin durchschnittlich gegen 80 Proc. Platin und 1 Proc. bis höchstens 6 Proc. Iridium vorkommen, so wie andere oben bei Platin schon genannte Metalle); als Osmium-Iridium in einzelnen Körnern dem rohen Platinerz (zu $^1/_2$ Proc. bis 37 Proc.) beigemengt. Als Irit = $FeO,3Cr^2O^3 + OsO,3Ir^2O^3$.

Darstellung nach Deville und Debray. Man mengt 1 Theil blätteriges Osmium-Iridium mit 4 bis 5 Th. Zink, erhitzt im Kohlentiegel 1 Stunde lang bei Dunkelrothgluht, darauf 2 Stunden lang oder so lange bei Hellrothgluht, bis alles Zink verjagt ist. Dann findet man im Tiegel das angewandte Osmium-Iridium als eine poröse leichtzerreibliche Masse, die man nun zum feinsten Pulver zerreibt und durch Absieben von den etwa noch vorhandenen unveränderten Körnern trennt.

Man mengt dieses chemisch pulverisirte Osmiridium mit der genau gewogenen $5^1/_2$ fachen Mengen Baryumbioxyd, glüht 2 Stunden lang bei Silberschmelzhitze im irdenen Tiegel, dessen Deckel mit Pfeifenerde gut lutirt worden. Die erhaltene homogene schwarze Masse wird in eine Tubulatretorte gegeben, mit etwas Wasser, dann mit 8 Gew. Th. Salzsäure und 1 Gew. Th. Salpetersäure übergossen und nach angelegter Vorlage bei guter Abkühlung destillirt, so lange noch (durch den Geruch bei momentan geöffnetem Tubulus erkennbare) Osmiumsäuredämpfe übergehen. Das Destillat dient zur Gewinnung des Osmiums (siehe bei diesem).

Die in der Retorte hinterbliebene Lösung befreit man durch die genau nöthige Menge von verdünnter Schwefelsäure vom Baryt, fügt überschüssige Salzsäure zu und dampft die dunkelgelbrothe Flüssigkeit bei 60° C. im Wasserbade ab, wobei man mitunter Salmiak in Stücken zusetzt, um die Flüssigkeit damit zu sättigen. Wenn aller Säuregeruch verschwunden ist, wäscht man den Salzrückstand mit concentrirter Salmiaklösung, um Rhodiumsalz zu entfernen. Es bleibt ein Gemenge von schwarzem Iridiumsalmiak = $H^4NCl, IrCl^2$ mit rosenrothem Rutheniumsalmiak = $2H^4NCl, Ru^2Cl^3$ ungelöst. Man glüht es erst für sich, dann unter Wasserstoffgas, behandelt das Metallgemenge mit Königswasser, um Reste von Osmium und Platin zu entfernen und schmilzt nun das Ruthenium-Iridium im Silbertiegel mit einem Gemenge von Aetzkali und Salpeter. Die Schmelze gibt an Wasser ruthensaures Kali ab; das unlöslich bleibende Iridium wird im Kohlentiegel weissgeglüht, endlich auf der Aetzkalkkapelle in der Knallgasflamme geschmolzen.

Eigenschaften. Das Iridium in Barren ist rein weiss, vom Glanze des Stahls, weicht dem Stosse, plattet sich ein wenig ab und bricht dann wie ein krystallinisches Metall. In der Weissgluht dehnt es sich besser unter dem Hammer. Spec. Gew. des geschmolzen gewesenen Iridium = 21,15. In allen Säuren, selbst im Königswasser, unlöslich Mit NaCl gemengt, im Chlorgase geglüht, gibt es im Wasser lösliches Iridiumchlorid-Chlornatrium. Feinzertheiltes Iridium (Iridiummohr) wirkt dem Platinmohr ähnlich.

Iridiumoxyde: Schwarzes Oxydul = IrO, blauschwarzes Sesquioxyd = Ir^2O^3, Iridiumbioxyd = IrO^2 (als Hydrat = $IrO^2 + 2HO$ indigblau) und Iridtrioxyd = IrO^3.

Chlorverbindungen: Chlorür IrCl, Sesquichlorid Ir^2Cl^3 und Iridiumchlorid = $IrCl^2$ (fast schwarz, im Wasser zu dunkelrother Flüssigkeit löslich).

Schwefelverbindungen: IrS, Ir^2S^3 IrS^2.

Iridiumlegirungen. Reines Platin ist eben so weich wie Silber, eben so dehnbar wie Gold; Spuren von beigemengtem Iridium reichen hin, dem Platin jene für Platingefässe erwünschte Starrheit zu geben. Platinlegirungen mit 15 bis 20 Proc. Iridium und ein wenig Rhodium lassen sich noch zu Gefässen verarbeiten, die der Hitze und dem Königswasser weit besser widerstehen als reines Platin (Deville und Debray).

Mit dem Golde legirt sich das Ir nicht. Schmilzt man das californische Gold (welches 1 Promille Ir enthält) mit Silber zusammen, so setzt das nur mechanisch beigemengte Iridium sich in der Ruhe zu Boden (H. Dubois).

Officinell ist bis jetzt keine der Iridiumverbindungen.

Osmium.

Symb. Os. Aequivalent Os = 99,6.

Entdecker. Tennant 1803.

Vorkommen. Hauptsächlich als Osmiridium: das körnige = Ir^3Os mit einem Gehalt an Rhodium, aber frei von Ruthenium, das blätterige = IrOs mit einem Gehalt an Rhodium und Ruthenium. (Der Gehalt an Osmium beträgt 17 bis 49 Procent, der an Iridium 43 bis 77 Procent, der an Rhodium ½ bis 12 Proc., der an Ruthenium 3 bis 8,5 Proc., der an Platin 0 bis 3 Proc., ausserdem gegen 1 Proc. Kupfer und ebensoviel Eisen.) Dem rohen Platinerz sind mechanisch beigemengt Spuren bis 37 Proc. Osmiridium, welche bei Behandlung desselben mit Königswasser neben Sand ungelöst hinterbleiben.

Darstellung. Das osmiumsäurehaltige Destillat von der Darstellung des Iridiums (siehe dieses) wird rectificirt, wobei die Dämpfe in einer verdünnten Aetzammoniakflüssigkeit aufgefangen werden. Diese Flüssigkeit wird mit HS gesättigt, die Mischung einige Zeit gekocht, das gefällte Schwefelosmium gesammelt und bei niedriger Temperatur getrocknet (zur Vermeidung der Selbstentzündung des pyrophorischen Schwefelosmiums). Dasselbe wird in einen glatten Kohlentiegel gegeben, dieser mit seinem genau schliessenden Kohlendeckel bedeckt, dann in einen irdenen Tiegel gestellt, in den Zwischenraum beider Tiegel Sand geschüttet und ein irdener Deckel aufgedeckt. So hergerichtet erhält man sie 4 bis 5 Stunden bei Nickelschmelzhitze, wobei alles Schwefelosmium zersetzt wird und reines Osmium zurücklässt (Deville und Debray).

Eigenschaften. Das Osmium bildet kleine metallglänzende Stücke von bläulicher Farbe, heller als Zink und von 21,3 bis 21,4 spec. Gewicht. Setzt man es mit 8 Th. Zinn in einem Kohlentiegel einige Zeit der lebhaften Rothgluht aus, lässt langsam erkalten und behandelt das Zinn mit Salzsäure, so bleibt nach Auflösung des Zinns ein Osmiumpulver zurück, das unter dem Mikroskop Rhombendodecaëder mit Würfelflächen erkennen lässt. Schmilzt man das Osmium mit Zink zusammen und behandelt das

Metall mit Salzsäure, so bleibt das Osmium als amorphes ungemein verbrennliches Pulver zurück.

Das gewöhnliche Osmium ist ohne Geruch und entwickelt noch bei der Schmelzhitze des Zinks keinen solchen; aber bei höherer Temperatur verbrennt es zu Osmiumsäure, die einen unerträglich stechenden chlor- und jodähnlichen Geruch besitzt und heftig reitzend auf Augen und Lunge wirkt.

Das Osmium lässt sich selbst in der Knallgasflamme nicht zum Schmelzen bringen. Bei Ruthenium-Schmelzhitze verschwindet es und sein Dampf verdichtet sich an kälteren Stellen des Tiegels zu russartigem Osmium. Auch kurz vor dem Verdampfen zeigt es keine Spur von Schmelzung (Analogie mit Arsen).

Das Osmium wirkt gleich dem Platin katalytisch, d. h. es vermag durch blosse Berührung die chemische Vereinigung gewisser Stoffe zu veranlassen.

Sauerstoffverbindungen des Osmiums: Oxydul OsO (dessen Hydrat grünschwarz), Sesquioxyd Os^2O^3 (in Lösung braun), Bioxyd OsO^2 (schwarz), osmige Säure OsO^3 (in alkal. Lösung violett), Osmiumsäure OsO^4 (farblose Krystalle, leicht schmelzbar, sublimirbar, löslich in Wasser, organische Stoffe schwärzend) und Ueberosmiumsäure OsO^5.

Chlorverbindungen: Osmiumchlorür OsCl (grün), Osmiumchlorid $OsCl^2$ (dunkelroth). Die Verbindung KCl, $OsCl^2$ bildet dunkelbraune reguläre Octaëder, zu zinnoberrothem Pulver zerreiblich.

Schwefelosmium: OsS^2, OsS^3 und OsS^4; durch blosse Glühhitze in Osmium und Schwefel zerlegbar (gleich den Schwefelverbindungen der übrigen Platinmetalle und dem Schwefelgolde).

Officinell ist bis jetzt keine der Osmiumverbindungen.

Ruthenium.

Symb. Ru. Aequivalent Ru = 52,2.

Entdecker. Claus 1843.

Vorkommen. Im blätterigen Osmiridium zu 3 bis 8,5 Proc., im amerikanischen und sibirischen Platinerz zu 1 bis 1,5 Proc. In dem in Königswasser löslichen Theile des Platinerzes ist kein Ruthenium enthalten.

Darstellung. 1) Nach Claus. Blätteriges Osmiridium wird im Eisenmörser auf's Feinste zerrieben, das Pulver mit Salzsäure gekocht, um die eingemengten Eisentheile zu entfernen, das wieder getrocknete Metallpulver mit NaCl gemengt und mit feuchtem Chlorgas bei Dunkelrothgluht behandelt. Die hierdurch aufgeschlossene Masse wird mit kaltem Wasser ausgezogen, der Auszug concentrirt, die braunrothe Lösung mit einigen Tropfen Ammoniak vermischt und erwärmt. Der hierbei entstehende Niederschlag, ein Gemenge von Osmiumoxyd und Rutheniumsesquioxyd wird gesammelt, mit Salpetersäure gewaschen und in einer Retorte erhitzt, bis alle freie Säure und mit ihr alles Osmium als Osmiumsäure übergegangen ist. Der Rückstand wird nun mit Aetzkali im Silbertiegel geglüht, die Schmelze in kaltem destillirten Wasser gelöst, die Lösung in einem verschlossenen Gefässe klären gelassen und die abgehobene orangefarbene Lösung mit Salpetersäure neutralisirt. Das hierdurch abgeschiedene sammetschwarze Rutheniumsesquioxyd wird unter Wasserstoffgas geglüht, wobei es zu Ruthenium reducirt wird.

2) Nach Frémy röstet man das blätterige Osmiumiridium in einem Porzellanrohre mit vorgelegtem Kugelapparat. Die gebildeten Dämpfe von Osmiumsäure führen einen Theil des gebildeten Rutheniumoxyds RuO^2 mit sich hinweg; letzteres wird durch eingebrachte Porzellanstückchen zurückgehalten; der Rest des RuO^2 wird durch schmelzendes Kalihydrat aus dem Röstprodukt ausgezogen. Das erhaltene Rutheniumoxyd ist violett, sehr hart, krystallisirt in tetragonalen Prismen (wie SnO^2) und lässt sich durch H-gas bei Rothgluht leicht zu Ru reduciren.

3) Nach Deville und Debray wird ruthensaures Kali (dessen Gewinnung bei Iridium mitgetheilt wurde) mit Salpetersäure zersetzt und das abgeschiedene Ruthenoxyd zuerst im Kohlentiegel, dann auf der Kalkkapelle in der Knallgasflamme geglüht. Zur Reinigung wird es wiederholt mit kohlens. Kali und Salpeter geschmolzen, und wie angegeben, wieder reducirt, bis sein spec. Gew. = 11,4 geworden ist.

Eigenschaften. Das Ruthenium bildet weisslich-graue metallglänzende, dem Iridium ähnliche, harte und sehr spröde Stückchen, die des lebhaftesten Strahles der Flamme des Knallgaslöthrohrs bedürfen, um zu schmelzen. (Nächst dem Osmium ist das Ruthenium dasjenige Metall der Platingruppe, welches der Schmelzung am hartnäckigsten widersteht.) Während des Schmelzens verbrennt ein Theil des Metalls zu Ruthenoxyd RuO^2, das sich unter Verbreitung eines der Osmiumsäure ähnlichen Geruchs verflüchtigt und an kalten Stellen als brauner Beschlag anlegt. Das geschmolzene Ruthenium spratzt wie Pt und Rhodium und geht aus dem Oxydationsfeuer mit schwarzbrauner Oberfläche hervor. Spec. Gewicht = 11,4 (während das des Iridiums = 21,15).

Sauerstoffverbindungen: Ruthenoxydul RuO, bläulichschwarzes Sesquioxyd Ru^2O^3, Ruthenoxyd RuO^2, ruthenige Säure RuO^3 und Ruthensäure RuO^4 (gelb, bei 50° C. schmelzend, sehr flüchtig, löslich im Wasser; von Claus Rutheniumhypersäure genannt).

Chlorverbindungen: RuCl, Ru^2Cl^3 und $RuCl^2$. (Dieses Ruthenchlorid gibt die Verbindung KCl, $RuCl^2$.)

Legirungen. Das Ruthenium bildet mit Zink und Zinn krystallisirbare Verbindungen.

Keine der Ruthenverbindung ist officinell.

Rhodium.

Symb. Rh. Aequivalent Rh = 52,2.

Entdecker. Wollaston 1804.

Vorkommen. Im rohen Platinerz zu 0,3 bis 4 Procent; im Osmiridium zu 0,5 bis 12 Procent.

Darstellung nach H. St. Claire-Deville und Debray. Zur Rhodiumgewinnung dienen die Platinrückstände, welche in den Fabriken durch Eisen aus den Mutterlaugen gefällt werden, die vom Platinsalmiak ablaufen. Man schmilzt sie mit ihrem gleichen Gewicht Blei oder dem doppelten Gewicht Bleiglätte im hessischen Tiegel zusammen, rührt gut um und trennt nach dem Erkalten die Schlacken von der Bleimasse.

Diese wird mit verdünnter NO^5 behandelt, welche neben Pb auch Cu und Palladium auflöst. Das Ungelöste wird nach dem Waschen und Trocknen auf's Genaueste mit der sorgfältig abgewogenen 5fachen Menge Bary-

umbioxyd gemengt und 2 Stunden lang rothgeglüht. Die hierdurch aufgeschlossene Masse wird in der Retorte mit Königswasser gekocht, wobei das Osmium in Form von OsO^4 in's Destillat geht.

Aus der rückständigen Lösung fällt man durch eine genau ausreichende Menge verdünnter SO^3 den BaO, erhitzt zum Sieden, filtrirt, fügt eine kleine Menge Salpetersäure zu, dampft ein, gibt von Zeit zu Zeit Salmiak hinzu, so dass dieser zuletzt im grossen Ueberschuss verhanden ist und wäscht die bei 100° getrocknete Masse mit einer concentrirten Salmiaklösung, wodurch alles Rhodiumsalz ausgezogen wird.

Man unterbricht das Auswaschen, sobald die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr merklich rosenroth erscheint, fügt zu den vereinigten Waschflüssigkeiten einen grossen Ueberschuss von NO^5 und verdampft, um den vorhandenen Salmiak beim Eindampfen zu zerstören. Den Abdampfrückstand benetzt man im Porzellantiegel mit etwas Schwefelammonium, mengt ihn mit dem 3—4fachen Gewichte Schwefel, stellt den bedeckten Tiegel in einen irdenen Tiegel, füllt den Zwischenraum beider Tiegel mit Kohlenklein und erhitzt einige Zeit bei Rothgluht. Das so erhaltene Rhodiummetall reinigt man durch abwechselndes Kochen mit Königswasser und concentrirter Schwefelsäure; das Ungelöste schmilzt man mit der 3 bis 4fachen Zinkmenge im bedeckten Tiegel bei Rothgluht, löst aus der Legirung das Zn durch HCl und behandelt das hinterbleibende Rhodiumzink Zn^2Rh mit Königswasser. Die Lösung mischt man mit überschüssigem H^3N, kocht eine Zeitlang, concentrirt und lässt krystallisiren. Die erhaltenen gelben Krystalle von Chlorrhodiumammoniak $= 5H^3N + Rh^2Cl^3$ reinigt man durch Umkrystallisiren und erhitzt sie mit etwas Schwefel im Kohlentiegel auf hohe Temperatur. Das hinterbliebene zusammengebackene Rhodium schmilzt man auf der Aetzkalkkapelle vor der Knallgasflamme zusammen.

Eigenschaften. Das Rhodium hat nahezu die Farbe des Alumiums; es ist weniger weiss und weniger glänzend als Silber.

Nur im Zustande grösster Reinheit ist es hämmerbar und dehnbar. Schwieriger schmelzbar als Platin. Dabei bemerkt man keine Verflüchtigung; aber das Rhodium oxydirt sich (gleich dem Palladium) oberflächlich und erscheint nach dem Erkalten mit bläulicher Oberfläche. Es zeigt die Erscheinung des Spratzens.

Spec. Gew. = 12,1 (des geschmolzen gewesenen). Unlöslich in allen Säuren.

Durch Schmelzen mit KO, S^2O^6 macht man es löslich.

Mit Zink gibt es Zn^2Rh, mit Zinn die kryst. Legirung SnRh.

Sauerstoffverbindungen:

Rhodiumoxydul RhO (metallisch dunkelgrau);
Rhodiumoxyd Rh^2O^3 (grau metallglänzend; das Hydrat Rh^2O^3, 3HO ist schwarzbraun, das Hydrat Rh^2O^3, 5HO ist gelb);
Rhodiumhyperoxyd RhO^2 (grün) auch als Rh^2O^3, RhO^3 betrachtet;
Rhodiumsäure RhO^3 (gibt mit Kali ein blaues Salz).

Chlorverbindungen: Chlorür RhCl und Chlorid Rh^2Cl^3, dessen Verbindung 2NaCl, Rh^2Cl^3 violette Octaëder bildet, im Wasser zu dunkelrosenrother Flüssigkeit löslich. Rhodiumsalmiak $2H^4NCl$, $Rh^2Cl^3 + 2HO$ hinterlässt bei'm Glühen reines Rhodium.

Keine der Rhodiumverbindungen ist officinell.

Palladium.

Symb. Pd. Aequivalent Pd = 53,3.
Entdecker. Wollaston 1803.

Vorkommen. Körner von reinem Palladium finden sich im Platinerz von Brasilien. Zu Tilkerode am Harz kommt Palladium mit Gold und Selenblei vor. Das rohe Platinerz enthält 0,15 bis 2 Proc. Palladium, das brasilianische Waschgold 5 bis 6 Proc., das Oro pudre aus Südamerika gegen 10 Procent Palladium.

Darstellung: 1) Nach Wollaston. Aus der salzsauren Auflösung von Pt, Pd, Rh, Ir, Cu, Fe etc., die nur geringen Ueberschuss von Säure besitzen darf, wird das Palladium durch Cyanquecksilber als Cyanpalladium gefällt; der gelblichweisse Niederschlag hinterlässt bei'm Glühen Palladium.

2) Nach Deville und Debray. Aus der Königswasserlösung des Platinerzes fällt man durch Salmiak Platin- und Iridiumsalmiak; das Filtrat wird mit Salpetersäure versetzt zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Schwefelammonium benetzt, mit Schwefel gemengt und nach dem Trocknen das Gemenge in einem Tiegel, der von Kohlen umgeben in einen zweiten Tiegel gestellt worden, gut bedeckt lebhaft rothgeglüht. Der Glührückstand (Pd, Fe^3S^4, Cu^2S, Au, Rh) wird mit conc. NO^5 ausgezogen (welche Fe, Cu und Palladium löst), die Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand rothgeglüht. Aus dem hinterbleibenden Gemenge von Fe^2O^3, CuO und Palladium zieht man die ersteren Oxyde mit mässig conc. Salzsäure aus; das Palladium bleibt ungelöst zurück.

3) Aus Palladiumgold nach Johnson. Man schmelzt den Goldstaub mit gleich viel Silber und etwas Salpeter, entfernt die Schlacken, schmilzt das Metall wieder mit gleichviel Silber, körnt die Legirung sehr fein und kocht sie mit Salpetersäure aus. Durch NaCl fällt man aus der Lösung das Silber, dann durch Zink das Kupfer und Palladium. Der schwarze Niederschlag wird in NO^5 gelöst, die Lösung mit H^3N übersättigt, der Niederschlag (PbO, Fe^2O^3) abfiltrirt und das Filtrat mit HCl sehr schwach angesäuert. Das meiste Pd fällt als gelbes Chlorpalladammonium PdH^3NCl nieder, welches bei'm Glühen reines Palladium hinterlässt. Der Rest des Palladiums wird durch Fe aus der salzsauren Lösung gefällt.

Eigenschaften. Das Palladium ähnelt in Farbe, Härte, Glanz und Geschmeidigkeit dem Platin. Bei'm Glühen des PdCy oder PdH^3NCl hinterbleibt es als graue schwammige Masse, die sich schweissen und zusammenschmelzen lässt; es ist unter den Platinmetallen das schmelzbarste.

Krystallisirt in mikroskopischen weissen, stark glänzenden sechsseitigen Tafeln.

Spec. Gew. des reinen geschmolzen gewesenen, nicht gehämmerten Palladiums = 11,4 bei 22°,5 C. (Deville und Debray).

Zart vertheiltes, im Wasser schwebendes Palladium lässt das Licht mit blutrother Farbe durch.

Das geschmolzene Palladium verschluckt aus der Luft Sauerstoffgas und spratzt im Momente des Erstarrens wie Silber. Palladium, dem Ag nahestehend, ist oxydirbarer als dieses; seine Oberfläche ist deshalb gewöhnlich durch eine sehr dünne Oxydschicht getrübt.

Palladium liefert vor dem Knallgasgebläse geschmolzen grüne Dämpfe, die sich zu einem braunen Staube (PdO + Pd) verdichten.

(Silber verhält sich ähnlich, es gibt dabei gelben Beschlag, der etwas dunkler ist, als der PbO-beschlag.)

Frisch reducirtes metallisch glänzendes Palladium, noch heiss in Leuchtgas gebracht, geräth in's Glühen.

Mit Zinn gibt es die kryst. Legirung Pd^3Sn^2.

In schmelzendem Zink löst sich das Pd, bleibt aber nach Auflösung des Zinks durch HCl rein zurück.

Oxydationsstufen: Suboxyd Pd^2O, Palladoxydul PdO (schwarz), Oxyd PdO^2 (schwarz). Sämmtlich durch Glühhitze für sich reducirbar.

Chlorverbindungen: Palladium löst sich in Königswasser zu dunkelbraunem Chlorid $PdCl^2$; dieses geht bei'm Abdampfen in dunkelbraunes zerfliessliches Chlorür PdCl über. Jodkalium fällt aus der Chlorürlösung schwarzes Jodpalladium PdJ, Ammoniak fleischrothes Palladchlorür-Ammoniak H^3N, PtCl, farblos löslich in Ammoniak; Salzsäure scheidet daraus das gelbe PdH^3NCl ab.

Keine Palladiumverbindung ist officinell; das Palladiumchlorür dient als Reagenz auf Jod.

B. Verbindungen der ersten Ordnung.

Jede der hierher gehörigen Verbindungen besteht aus zwei einfachen Stoffen. Wir theilen sie in folgende Gruppen: 1) Oxyde, 2) Wasserstoffsäuren und Wasserstoffbasen, 3) Chloride, 4) Bromide, und Wasserstoffbasen, 5) Jodide, 6) Sulfide.

I. Oxyde.

Die Gruppe der Sauerstoffverbindungen ist sehr gross und wichtig. Sie zerfällt weiter in a) neutrale Oxyde, b) Säuren, c) Basen.

a) Neutrale Oxyde.

Wasser.

Syn. Hydriumoxyd. Hydrogenium oxydatum. Hydrogenoxyd.

Aqua. Eau. Water.

Formel. HO. Aequivalent = 9.

Vorkommen. Das Wasser bedeckt als Meer-, Fluss- und Quellwasser, sowie in Form von Schnee und Eis den grössten Theil

der Erdoberfläche. Es ist ein nothwendiger Bestandtheil aller belebten organischen Körper und findet sich im festen Zustande als Krystallwasser in vielen Basen, Säuren und Salzen. Wasserdampf ist eine stete Beimischung der atmosphärischen Luft.

Bildung. Eine Mischung von 2 Volumen Wasserstoffgas mit 1 Volum Sauerstoffgas ist unter dem Namen Knallgas bekannt, weil sie durch einen brennenden Körper entzündet, sich mit einer Explosion zu Wasser (zu 2 Volumen Wasserdampf) vereinigt. Ohne eine äussere Einwirkung vereinigen sich beide Gase nicht zu Wasser. Ausser durch brennende Körper wird die Vereinigung beider Gase auch hervorgebracht: durch starken Druck, den electrischen Funken und einige höchst feinzertheilte Metalle, unter denen das Platin oben an steht. Das feinzertheilte Platin, Platinschwamm und Platinschwarz verdankt diese Eigenschaft seiner Fähigkeit, Sauerstoff in grosser Menge zu absorbiren und zu verdichten. Durch Verbrennung des Wasserstoffgases in der atmosphärischen Luft, so wie bei'm Verbrennen wasserstoffhaltiger organischer Körper bildet sich ebenfalls stets Wasser.

Bei'm Verbrennen des Wasserstoffgases entwickelt sich die grösste Menge von Wärme; man benutzt aus diesem Grunde eine Mischung von Wasserstoff und Sauerstoff im obigen Verhältniss zur Hervorbringung der höchsten Hitzegrade im Knallgasgebläse. Die Doebereiner'schen Platinzündmaschinen beruhen ebenfalls auf der Verbrennung des Wasserstoffgases zu Wasser. Ersteres wird durch Zink und verdünnte Schwefelsäure entwickelt, strömt auf Platinschwamm und verbindet sich mit dem durch letzteren absorbirten Sauerstoffe. Die hierbei erzeugte Hitze bringt den Platinschwamm zum Glühen und der glühende Platinschwamm entzündet das nachströmende Wasserstoffgas, welches auf Kosten des Sauerstoffs der Atmosphäre zu Wasser verbrennt.

Das Wasser ist ein Lösungsmittel sehr vieler Stoffe und gewöhnlich mit Luft, CO^2 organischen Stoffen anorganischen Salzen, welche es auf seinem Wege antraf, verunreinigt. Man unterscheidet nach seinem Vorkommen und Gemengtheilen Regenwasser, Flusswasser, Quellwasser und Mineralwasser, welche zu chemischen Zwecken selten rein genug sind. Man bereitet aus den ersteren:

Destillirtes Wasser.

Aqua destillata. Eau destillée. Distilled Water.

Syn.: Aqua stillatitia, A. destillata simplex.

Darstellung. Aus einer reinen Destillirblase zieht man von reinem Quellwasser bei gelindem Feuer $^2/_3$ ab und verwirft die zuerst übergehenden Antheile. In sumpfigen Gegenden, wo reines Quellwasser selten ist, setzt man bei der Destillation etwas Schwefelsäure oder Alaun, oder Aetzkalk zu und verwirft ebenfalls die zuerst übergehenden Antheile.

Erklärung. Die Beimischungen des Quellwassers sind theils feste, theils luftförmige Bestandtheile. Die ersteren bleiben bei dem Rückstande in der Blase, die letzteren, namentlich Kohlensäure und Ammoniak entweichen bei der ersten Einwirkung des Feuers und verunreinigen das Destillat im Anfange. In sumpfigen Gegenden sind Ammoniaksalze nicht seltene Beimischungen des Wassers; durch einen Zusatz von Schwefelsäure oder Alaun wird das Ammoniak beim Sieden fixirt und durch einen Zusatz von Aetzkalk wird das Ammoniak frei und entweicht mit den zuerst übergehenden Portionen.

Eigenschaften. Reines Wasser ist eine farb-, geruch- und geschmacklose, neutrale Flüssigkeit. Seine Dichtigkeit ist am grössten bei 4° C.; sie wird gewöhnlich als Einheit (=1,000) und Maasstab bei der Bestimmung der Dichtigkeit der übrigen Flüssigkeiten angenommen. Ein Kubikzoll preuss. wiegt bei 15° R. 293 $^1/_3$ Gran. Ein rheinländ. Würfelfuss Wasser wiegt bei 20° C. 64,963 Pfund kölnisch (Schmidt). Ein Würfelcentimeter Wasser wiegt bei 4° C. 1 Gramm. Ein Würfeldecimeter (Liter) desselben bei derselben Temperatur wiegt 1000 Gramme. Bei 0° Grad wird das Wasser fest, es gefriert. (In der Ruhe kann das Wasser weit unter 0° abgekühlt werden, ohne zu gefrieren; Eis kann aber nicht über 0° erwärmt werden, ohne zu schmelzen.) Bei'm Gefrieren dehnt es sich aus und aus diesem Grunde ist das Eis spec. leichter als Wasser; sein spec. Gew. = 0,9175. Die Krystallform des Eises ist das Rhomboëder und die sechsseitige Doppelpyramide. Bei 80° R. = 100° C. = 212° Fahrh. siedet das Wasser unter einem Luftdrucke von 28 Zoll (oder 760 M. M.). Es verwandelt sich hierbei in ein unsichtbaren Dampf, der das 1700fache Volumen des tropfbarflüssigen Wassers einnimmt. Wird dieser Dampf mit atmosphärischer Luft vermischt, so verdichtet er sich zu Bläschen, die

Luft einschliessen und das sind, was man im gewöhnlichen Leben Dampf und Nebel nennt; in diesem Zustande bilden sie auch die schwebenden Wolkenmassen.

Das Wasser ist eine völlig neutrale Verbindung, spielt aber dennoch bald die Rolle einer Säure, bald die einer Basis; diese Verbindungen mit Säuren und Basen sind nach bestimmten Verhältnissen zusammengesetzt und heissen Hydrate. Die Verbindung ist gewöhnlich so innig, dass nur eine starke Säure oder eine starke Basis sie trennen kann, z. B. im Schwefelsäurehydrat und in Kaliumoxydhydrat.

Von diesen Basen- und Säurehydraten unterscheidet sich eine Klasse von Körpern, welche Halhydrate genannt werden. Diese sind Salze, deren Wassergehalt theils Krystallwasser, theils Halhydratwasser (salinisches Wasser) ist. Letzteres ist das Hydratwasser der Säure, welches mit in die Zusammensetzung des Salzes eingegangen ist und sich bei + 100° nicht austreiben lässt. Halhydrate bilden unter sich keine Doppelsalze; mit anderen Salzen bilden sie aber leicht Doppelsalze, in denen das eine Salz Halhydratwasser in dem anderen Salze ersetzt. Merkwürdig sind die krystallisirten Verbindungen des Wassers mit Chlor und Brom. Cl + 10 HO und 13 + 10 HO.

Wasser als Lösungsmittel. Im Allgemeinen steigt die Lösungskraft desselben mit der Temperaturzunahme, doch sind manche Salze in warmem und kaltem Wasser fast gleichlöslich; manche in warmem Wasser weniger löslich als im kalten. Manche Körper sind so leicht im Wasser löslich, dass sie in feuchter Luft zerfliessen. Auch eine gewisse Menge atmosphärischer Luft und anderer Gasarten vermag das Wasser aufzunehmen, zu absorbiren. Die Absorptionsfähigkeit des Wassers für Gase wächst mit der Abnahme seiner Temperatur und mit der Zunahme des Druckes, welchen es erleidet. Durch Erwärmen, so wie durch Luftverdünnung und Auflösen fester Körper in lufthaltigem Wasser wird das aufgenommene Gas wieder ausgetrieben.

Prüfung. Reines destillirtes Wasser muss völlig klar und farblos sein, ohne Geruch und Geschmack (es darf keinen Blasengeruch besitzen). Es muss völlig neutral gegen Lackmus- und Curcumapapier reagiren und sich in der Platinschale völlig verflüchtigen lassen. Salpetersaures Silberoxyd darf weder Trübung, noch Färbung bewirken, auch nicht nach Zusatz einiger Tropfen reiner Ammoniakflüssigkeit und Einwirkung des Sonnenlichts. (Eine Färbung im letzten Falle würde organische Stoffe anzeigen. Gewöhnlich entsteht nach Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd, sowie von Bleiessig eine geringe Trübung, wenn das destillirte Wasser einige Zeit aufbewahrt worden ist. Diese Trübung rührt von ab-

sorbirter Kohlensäure her und muss auf Zusatz eines Tropfens Salpetersäure verschwinden. Wurden durch Silber- und Barytsalz (salpetersauren Baryt oder Chlorbaryum) in Salpetersäure unlösliche Niederschläge erzeugt, so zeigt der erstere einen Gehalt von löslichen Chloriden, der letztere einen Gehalt von schwefelsauren Salzen an. Eine im destillirten Wasser durch oxalsaures Ammoniak erzeugte Trübung deutet auf einen Gehalt an Kalksalzen. Phosphors. Natron nebst Ammoniak dürfen nach Trennung des oxals. Kalks keine Trübung geben, sonst enthält das Wasser Talkerdesalze. Schwefelwasserstoffgas und Schwefelammonium dürfen das Wasser nicht färben, sonst sind Schwermetalloxyde zugegen. Uebermangansaures Kali darf nicht entfärbt werden, sonst sind organische Stoffe im Wasser vorhanden. Quecksilberchlorid darf nicht trüben; eine Trübung deutet auf H^3N-gehalt.

Anwendung. Das destillirte Wasser ist in der chemischen und pharmaceutischen Praxis unentbehrlich und es ist aus diesem Grunde ein Apparat, der beständig destillirtes Wasser liefert, wie der Beindorfsche und die ihm nach gebildeten Apparate von grossem Werthe.

Dem destillirten Wasser sehr nahe steht das

Regenwasser.

Aqua pluvialis.

Man muss dafür sorgen, dass es reinlich gesammelt werde und zwar erst dann dasselbe auffangen, wenn es schon einige Zeit geregnet hat. Das im Anfange des Regnens fallende ist mit dem in der Luft schwebenden Staube verunreinigt und das Wasser der Gewitterregen enthält salpetersaures und kohlensaures Ammoniak. Ausserdem enthält jedes Regenwasser atmosphärische Luft und Kohlensäure. Die im Regenwasser zu fast 2½ Procent seines Volumens enthaltene atmosphärische Luft ist sauerstoffreicher als die gewöhnliche, da sie 32 Procent Sauerstoff enthält, während die gewöhnliche nur 21 Procent desselben besitzt. Dem Regenwasser steht in der Reinheit am nächsten das

Flusswasser.

Aqua fluvialis.

Es enthält gewöhnlich nur wenig fixe Theile und weniger Luft, als das Regenwasser, die ebenfalls sauerstoffreicher als gewöhnliche

Luft ist. Die in die Flüsse geleiteten verunreinigenden Stoffe, Abfälle von Fabriken u. s. w. betragen selbst in grossen Städten so wenig im Verhältniss zur Menge des Wassers, dass die dadurch herbeigeführte Verunreinigung für gewöhnlich ausser Betracht kommen kann, wenn nur das Wasser nicht an Orten geschöpft wird, wo diese Stoffe sich unmittelbar mit dem Wasser vermischen. Uebermangansaures Kali ist ein treffliches Erkennungsmittel organischer Substanzen in den natürlichen Wässern; es wird durch dieselben entfärbt.

Quellwasser

Aqua fontana

ist meist unreiner als Regen- und Flusswasser, doch kommt es dabei sehr auf die Gebirge und Gegenden an, wo das Wasser quillt. In den nördlichen Gegenden Deutschlands, wo Torfmoore sehr häufig sind, ist das Quellwasser gewöhnlich durch organische Körper gelb gefärbt; in Kalkgebirgen findet man meist ein an saurem kohlensauren Kalkreiches, sogenanntes hartes Wasser, während die aus Sand und Granitgebirgen entspringenden Quellen häufig ein fast reines, sogenanntes weiches Wasser geben. Ausser dem kohlensauren Kalk ist schwefelsaurer Kalk (Gyps) eine gewöhnliche Verunreinigung des Quellwassers. Beide setzen sich grösstentheils bei'm Sieden des Wassers ab und bilden in den Kochgefässen den sogenannten Kesselstein, besonders der kohlensaure Kalk, welcher schwerer löslich ist, als der Gyps. Ein Zusatz von kohlensaurem Natron zu dem Wasser der Dampfkessel verhütet das feste Anlagern des abgeschiedenen kohlensauren Kalks (die Bildung des Kesselsteins).

Mineralwasser

Aqua mineralis

nennt man das Quellwasser dann, wenn sein Gehalt an aufgelösten Stoffen so gross ist, dass es sich zum gewöhnlichen Trinkgebrauche nicht mehr eignet; das spec. Gew. des Mineralwassers ist grösser als das des gemeinen Wassers und richtet sich nach der Menge der aufgelösten Stoffe. Die aufgelösten Bestandtheile der Mineralwässer sind sehr verschiedenartig und theils fest, theils luftförmig. Nach dem Vorwalten der einzelnen Bestandtheile theilt man die Mineral-

wässer gewöhnlich ein in Sauerwässer (Säuerlinge), welche sehr reich an freier Kohlensäure sind; Stahlwässer (Eisensäuerlinge), welche durch die Kohlensäure aufgelöstes kohlensaures Eisenoxydul enthalten; Schwefelwässer, welche Schwefelwasserstoff enthalten und salinische Wässer, welche reich an Salzen sind. Unter den letzteren sind besonders die Natronsäuerlinge und alkalischen Wässer (mit Gehalt an kohlensaurem Natron), die Bitterwässer (mit vorherrschendem Gehalt an MgO,SO^3), die Glaubersalzwässer (mit NaO,SO^3) und die Salzquellen (Soolen, mit reichlichem NaCl) hervorzuheben. Das Meerwassser (Aqua marina) enthält gegen 3,5 Procent Salze, welche folgende mittlere procentische Zusammensetzung haben: 77,0 NaCl, 10,5 MgCl, 1,3 MgBr, 5,0 MgO,SO^3, 2,4 KO,SO^3, 2,5 CaO,SO^3, 0,6 MgO,CO^2, 0,29 CaO,CO^2, 0,4 SiO^2 und 0,01 Fe^2O^3. Die Mineralwässer haben entweder eine gewöhnliche Quellen- oder eine bedeutend höhere Temperatur. Man nennt sie Thermen, wenn ihre Temperatur im Winter und Sommer gleich, also von atmosphärischen Einflüssen frei ist und höher als die mittlere Jahrestemperatur. (Vergl. H. Ludwig, die natürlichen Wässer, Erlangen, 1862.)

Künstliche Mineralwässer.

Ueber die Bereitung derselben vergleiche man den von Blum bearbeiteten Artikel Mineralwasser in Liebig-Poggendorff-Wöhlers Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie 5. Band 1851 S. 300—348, von welchem auch ein Separatabdruck erschienen ist. Beigegeben sind demselben Tabellen über die Zusammensetzung der natürlichen Mineralwässer. Auch die practischen Anleitungen von H. Hager, Lissa 1860. Reines destillirtes Wasser, eine von bituminösen Stoffen durch sorgfältigstes Waschen gereinigte Kohlensäure, strenge Beachtung der Resultate genauer Mineralwasseranalysen, gehörige Mischung der zu lösenden Salze in stöchiometrischen Verhältnissen und gutgearbeitete Apparate (Kohlensäureentwickler, Gasometer, Pumpen, Mischcylinder, Füllapparate etc.) sind wesentliche Erfordernisse zur Gewinnung guter künstlicher Mineralwässer.*)

*) Die riechenden destillirten Wässer (Aquae aromaticae destillatae) siehe bei äther. Oelen.

Zu den neutral reagirenden Oxyden gehört auch die Kieselerde; sie ist geschmacklos und neutralisirt die Basen nicht. Nach Berzelius Vorgange zählt man sie dennoch zu den Säuren, weil sie ungemein zahlreiche natürlich vorkommende Verbindungen mit den Basen bildet. Ueber die gleichfalls neutralen Oxyde Stickoxydul, Stickoxyd und Kohlenoxyd später.

b) Saure Oxyde.

Sauerstoffsäuren.

Unter Säuren verstehen wir im Allgemeinen jene zusammengesetzten electronegativen Körper, welche fähig sind, die Basen zu neutralisiren (zu sättigen) und sich mit denselben zu neuen Körpern, zu Salzen, zu verbinden. Die kräftigsten Säuren bilden sich durch Verbindung des Sauerstoffes mit Nichtmetallen; keines dieser Oxyde ist eine Base. Unter den sauerstoffreichen Oxyden der electronegativeren Metalle finden sich auch Säuren; sie sind schwächer als die der Nichtmetalle. Die meisten Säuren sind leicht in Wasser löslich, ausgenommen die Kieselsäure und die meisten Säuren mit metallischer Grundlage; ihre Lösungen färben gewöhnlich das blaue Lakmuspapier roth und schmecken bei den meisten (nicht bei allen) Säuren sauer.

Schwefelsäure.

Acidum sulfuricum. Acide sulfurique. Sulfuric Acid.

Formel. SO^3. Aequivalent 40.

Entdecker. Basilius Valentinus erwähnt zuerst ihre Bereitung aus Eisenvitriol; die Natur der wasserfreien Schwefelsäure erkannte F. C. Vogel in Baireuth 1812.

Vorkommen. Im freien Zustande findet sich die Schwefelsäure nur selten in der Natur, nämlich in Wässern, welche in der Nähe von Vulkanen vorkommen. Um so häufiger findet man sie an Basen gebunden. Unter den schwefelsauren Salzen kommen am häufigsten der schwefelsaure Kalk (Gyps), der schwefelsaure Baryt (Schwerspath) und die schwefelsaure Talkerde (Bittersalz) fertig gebildet vor. Auch im organischen Reiche trifft man schwefelsaure Salze in Pflanzen und thierischen Flüssigkeiten an.

Bereitung. Die reine wasserfreie Schwefelsäure wird gewonnen, indem man rauchende Schwefelsäure (s. w. u.) in einer

Glasretorte erhitzt und die entwickelten Dämpfe in einem trockenen langhalsigen Glaskolben, der ohne allen Kitt angelegt und durch Eis und Wasser kalt gehalten wird, auffängt. Das zuerst Uebergehende ist reine wasserfreie Schwefelsäure, später kommt wasserhaltige.

Erklärung. Die rauchende Schwefelsäure ist ein Gemisch von reiner wasserfreier Schwefelsäure und Schwefelsäurehydrat. Die erstere ist flüchtiger als das letztere und verdichtet sich in der trokkenen Vorlage. Der Rückstand in der Retorte ist Schwefelsäurehydrat.

Eigenschaften. Die wasserleere Schwefelsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur fest und bildet ein Haufwerk von weissen, asbestähnlichen Nadeln, oder stellt eine eisartige Masse dar. Spec. Gew. = 1,97. Der Schmelzpunkt ist veränderlich; frisch dargestellte Säure schmilzt schon bei + 18° C.; längere Zeit erstarrte Säure schmilzt zuweilen noch nicht bei 100° C. (Marignac). Die leicht schmelzbare Säure siedet bei 52 bis 56° C. und bildet in höherer Temperatur einen farblosen Dampf. Sie zeichnet sich besonders durch ihre Verwandtschaft zum Wasser aus, zischt heftig mit Wasser, raucht an feuchter Luft und zerfliesst durch Wasseranziehung aus derselben zu HO,SO^3. Organische Substanzen werden sehr rasch durch dieselbe verkohlt. Sehr ätzend und giftig; schmeckt noch bei Verdünnung mit viel Wasser stark sauer, erzeugt erstickende Dämpfe. Sie löst den Schwefel ohne Veränderung mit blauer, Jod und Selen mit grüner Farbe auf.

Die wasserfreie Schwefelsäure ist nicht officinell, wohl aber sind es ihre Verbindungen mit Wasser, die Schwefelsäure-Hydrate.

Rauchende Schwefelsäure.

Acidum sulfuricum fumans.

Syn.: Nordhäuser Schwefelsäure. Vitriolöl. Oleum Vitrioli.

Bereitung. Die rauchende Schwefelsäure wird fabrikmässig in jenen Gegenden bereitet, wo Eisenvitriol gewonnen wird, z. B. in Braunlage bei Nordhausen, wo sie zuerst bereitet wurde und ihren Namen erhielt und zu Radnitz in Böhmen. Den Eisenvitriol = $FeO,SO^3 + 7HO$ befreit man durch gelindes Erhitzen von dem grössten Theile seines Wassers, so dass nur 1 Aequivalent oder weniger desselben damit in Verbindung bleibt. Bei diesem Processe wird das Eisenoxydul durch den Sauerstoff der Luft grösstentheils in Eisenoxyd umgewandelt.

$$2(FeO,SO^3 + 7HO) + O = (Fe^2O^3, 2SO^3 + HO) + 13HO$$

Eisenvitriol basisches Eisenoxydsulfat.

Das so gewonnene Salz wird aus röhrenförmig-bauchigen Retorten von Schmelztiegelmasse in Galeeren-Oefen erhitzt und die überdestillirende Schwefelsäure in Vorlagen von gleicher Masse aufgefangen. Die Vorlagen werden in den Retortenhals gesteckt, damit das Lutum die Säure nicht verunreinige.

Erklärung. Das basisch-schwefelsaure Eisenoxyd, welches durch Einwirkung der Luft und Hitze aus dem schwefelsauren Eisenoxydul entstanden ist, lässt durch Erhitzen seine Schwefelsäure und den Rest des Wassers fahren, während in der Retorte Eisenoxyd zurückbleibt, das unter dem Namen Colcothar Vitrioli, Caput mortuum, Todtenkopf bekannt ist und als Farbe benutzt wird. In manchen Gegenden dient zur SO^3-gewinnung die Mutterlauge des Eisenvitriols, welche zugleich schwefelsaure Thonerde enthält, die ebenfalls ihre Schwefelsäure, aber zu SO^2 und O zersetzt bei'm Glühen fahren lässt.

Eigenschaften. Die rauchende Schwefelsäure stellt eine dickflüssige, gewöhnlich durch organische Stoffe bräunlich gefärbte Flüssigkeit dar, welche ein spec. Gew. von 1,896 hat. Sie ist sehr ätzend-sauer, verkohlt organische Substanzen und bildet an feuchter Luft Dämpfe von entweichender, wasserfreier Schwefelsäure, welche die Feuchtigkeit der Luft anziehen, in eine minderflüchtige Verbindung, das Schwefelsäurehydrat umgewandelt und als weisse Nebel sichtbar werden. Die Zusammensetzung der rauchenden Schwefelsäure ist verschieden, je nachdem der Eisenvitriol vor der Bereitung mehr oder minder entwässert war. Man kann sie betrachten als Schwefelsäurehydrat mit einer unbestimmten Menge wasserfreier Schwefelsäure, welche einem Aequivalente nahe kommen wird $= HO,SO^3 + SO^3 = HO,S^2O^6$. Sie kocht bei 40—50° C. und zerfällt dabei in HO,SO^3 und in verdampfende wasserfreie SO^3, deren Menge oft gegen 25 Procent beträgt.

Prüfung. Die rauchende Schwefelsäure ist als gut anzunehmen, wenn sie das gehörige spec. Gew. und die übrigen angegebenen Eigenschaften besitzt. Nicht selten enthält sie Selen, welches, nachdem die Schwefelsäure mit Weingeist oder Wasser verdünnt wurde, einen rothen Niederschlag bildet. In neuerer Zeit wird viel rauchende Schwefelsäure dadurch bereitet, dass man zur Destillation

sehr scharf gerösteten Eisenvitriol anwendet, welcher nur wasserfreie Schwefelsäure entwickelt, die man dann von englischer Schwefelsäre, welche in die Vorlage gegeben wurde, absorbiren lässt. Eine solche Säure zeigt alle jene Verunreinigungen, welche in der englischen Schwefelsäure vorkommen.

Anwendung. In der Pharmacie findet die rauchende Schwefelsäure weniger Anwendung als die folgende; sie ist für Färber, zum Auflösen des Indigo wichtig.

Englische Schwefelsäure.

Acidum sulfuricum concentratum.

Syn.: Schwefelsäuremonohydrat.

Formel: HO,SO^3. Aequivalent = 49.

Bereitung. Die englische Schwefelsäure wird aus Schwefel bereitet, den man zu schwefliger Säure verbrennen lässt, welche dann in eine aus Bleiplatten erbaute luftdichte Kammer, die Bleikammer, geleitet wird. In diese Kammer führt man auch einen Strom atmosphärischer Luft, Wasserdämpfe und Salpetersäure oder salpetrige Säure, indem man entweder den Schwefel vor dem Verbrennen mit 8 Proc. Salpeter vermischt, oder indem man ausserhalb der Bleikammer aus rohem Zuckersyrup und Salpetersäure, salpetrige Säure entwickelt und in die Bleikammer leitet. Die sich hierbei bildende Schwefelsäure schlägt sich mit den Wasserdämpfen als verdünnte Schwefelsäure nieder, wird zuerst in Blei- und später in Platinkesseln so weit abgedampft, bis sich keine Wasserdämpfe mehr entwickeln und die Säure das nöthige spec. Gew. erlangt hat.

Erklärung. Die beim Verbrennen des Schwefels in atmosphärischer Luft sich bildende schweflige Säure geht zwar schon von selbst, aber nur langsam bei Luftzutritt in Schwefelsäure über; man wendet daher die Salpetersäure oder salpetrige Säure als Beschleunigungsmittel dieses Processes an. Wenn schweflige Säure SO_2 mit Salpetersäuredampf NO^5 in Berührung kommt, so bildet sich eine niedere Oxydationsstufe des Stickstoffs NO^2 = Stickoxyd und eine höhere Oxydationsstufe des Schwefels, die Schwefelsäure = SO^3.

$$3(SO^2) + NO^5 = 3(SO^3) + NO^2.$$

Wenn Stickoxyd $= NO^2$ mit atmosphärischer Luft in Berührung kommt, so gibt diese Sauerstoff an das erstere ab und es bildet sich Untersalpetersäure $= NO^4$. Untersalpetersaures Gas und schwefligsaures Gas können im trockenen Zustande vermischt werden, ohne dass sie eine Wirkung auf einander ausüben. Wenn aber Wasserdampf, wie in den Bleikammern, dabei ins Spiel tritt, so gibt die Untersalpetersäure so viel Sauerstoff an die schweflige Säure ab, dass sich Stickoxyd und Schwefelsäure bilden.

$$2HO + 2SO^2 + NO^4 = 2(HO,SO^3) + NO^2.$$

Stickoxyd und Schwefelsäure gehen mit einer bestimmten Menge Wasser sogleich eine Verbindung ein, die sich krystallinisch niederschlägt. Wenn diese Verbindung mit noch mehr Wasser in Berührung tritt, wie es am Boden der Bleikammer der Fall ist, so zersetzt sie sich augenblicklich, indem unter Aufbrausen Stickoxydgas entweicht und die Schwefelsäure im Wasser aufgelöst zurückbleibt. Das entweichende Stickoxydgas findet in der Bleikammer wieder atmosphärische Luft, wodurch es gleich wieder zu Untersalpetersäure oxydirt wird; diese tritt neuerdings mit Wasserdampf und schwefliger Säure zusammen, wobei abermals Stickoxyd und Schwefelsäure entstehen u. s. w. Das Stickoxyd ist also der Ueberträger des Sauerstoffs und braucht, einmal vorhanden, nicht wieder erneuert zu werden, da es genannten Kreislauf so oft macht, als ihm frische schweflige Säure, atmosphärische Luft und Wasserdampf geboten werden.

Eigenschaften. Die so gewonnene Schwefelsäure ist eine wasserhelle Flüssigkeit von öliger Consistenz, ohne Geruch, ätzend sauer und noch im Stande, die meisten organischen Substanzen bei gewöhnlicher Temperatur zu verkohlen. Ihr spec. Gew. ist gleich 1,843 bei 15°. Sie siedet bei 327° C. (Dalton). Diese Schwefelsäure enthält 18½ Procent Wasser, welches nicht durch Verdunsten von ihr getrennt werden kann, denn bei angegebener Temperatur destillirt sie unverändert über. Sie ist demnach einfach Schwefelsäure-Hydrat $= HO,SO^3$ und zeichnet sich wie auch die wasserfreie Schwefelsäure, durch grosse Neigung aus, noch mehr Wasser anzuziehen.

Wenn man 100 Theile englische Schwefelsäure mit noch 18½ Theilen Wasser vermischt, so erhält man ein zweites Hydrat, das Bihydrat der Schwefelsäure, welches auf 1 Aeq. wasserfreie Schwefelsäure 2 Aeq. Wasser enthält $= 2HO,SO^3$. Das spec. Gew. dieses

Hydrates ist = 1,78. Es krystallisirt schon bei 8° C. Zwischen 205 und 210° C. verliert dieses Hydrat 1 Aeq. Wasser und hinterlässt zuletzt unter fortwährend steigendem Siedpunkt HO,SO^3.

Wenn man 100 Th. englische Schwefelsäure mit 37 Th. Wasser vermischt, so entsteht das Trihydrat der Schwefelsäure = $3HO,SO^3$. Es hat ein spec. Gew. = 1,63 und zersetzt sich bei 163—199° C., indem Wasser so lange verdampft, bis die Verhältnisse des Bihydrats eingetreten sind.

Verunreinigungen. Die in Fabriken bereitete Schwefelsäure ist nie völlig rein und selten von der Stärke des einfachen Hydrates, indem die Verdampfung nicht lange genug fortgesetzt wurde; dieses erkennt man durch das niedere spec. Gew., welches dann geringer als 1,843 ist. Ausserdem enthält sie gewöhnlich arsenige Säure und Arsensäure und nicht selten Salze, als schwefelsaures Bleioxyd, — Eisenoxyd, — Thonerde u. s. w. In neuerer Zeit ist fast alle Schwefelsäure des Handels mit Stickoxydverbindungen verunreinigt, welche theils bei der Bereitung hinein kamen, theils indem man eine durch organische Stoffe braungewordene Säure durch Kochen mit Salpetersäure entfärbte. Auch Salzsäure, Fluorwasserstoff und schweflige Säure sind oft in der käuflichen HO,SO^3 vorhanden.

Prüfung.

Eine reine Schwefelsäure darf beim Verdunsten im Platinlöffel keinen Rückstand hinterlassen. Ein solcher kann schwefelsaures PbO, Fe^2O^3, KO, CaO, MgO enthalten.

Beim Vermischen mit Wasser oder Weingeist darf sie sich nicht trüben; eine weisse Trübung würde schwefelsaures Bleioxyd, eine rothe Selen anzeigen.

Die mit 5 Th. Wasser verdünnte Schwefelsäure darf durch längere Zeit hineingeleitetes Schwefelwasserstoffgas und Stehenlassen keinen in Aetzammoniak löslichen gelben Niederschlag geben, der einen Arsenikgehalt anzeigen würde.

Beim Sättigen mit Aetzammoniak darf die Schwefelsäure nicht getrübt werden. Ein rothbrauner Niederschlag würde Eisenoxyd, ein weisser Thonerde andeuten.

Die conc. Schwefelsäure darf durch eine Lösung von Eisenvitriol nicht gebräunt werden; es würde dieses auf einen Gehalt an

Salpetersäure, Untersalpetersäure, salpetriger Säure oder Stickoxyd schliessen lassen. Die 3 letzten Verunreinigungen lassen sich erkennen durch Erwärmung mit einer Lösung von chromsaurem Kali, wobei eine so verunreinigte Schwefelsäure sich grün färbt, während eine salpetersäurehaltige unverändert bleibt. Die Stickstoffverbindungen werden in der Schwefelsäure auch durch ein wenig Indigsolution angezeigt, welche durch jene ihre blaue Farbe beim Erwärmen verliert.

Anwendung. Die englische Schwefelsäure findet in der Pharmacie vielfache Anwendung, besonders zum Zersetzen der Salze und zur Darstellung von Säuren und Aetherarten, wozu in vielen Fällen die gewöhnliche Säure des Handels hinreichend rein und stark genug ist. Um sie vollständig zu reinigen verfährt man wie auf S. 347 angegeben.

Tabelle

des spec. Gewichts der Schwefelsäure bei verschiedenem Gehalte an Säurehydrat HO,SO^3 und wasserfreier Schwefelsäure (SO^3) bei 15° C. Nach Bineau. (Die Originaltabelle in L. Gmelin's Handb. der Chem. 5. Aufl. Bd. I. S. 634, aber nur auf HO,SO^3 bei 0° C. berechnet.)

Spec. Gew.	HO,SO^3.	SO^3.	Spec. Gew.	HO,SO^3.	SO^3.
1,8426	100	81,6	1,777	84	68,6
1,842	99	80,8	1,767	83	67,7
1,8406	98	80,0	1,756	82	66,9
1,840	97	79,2	1,745	81	66,1
1,8384	96	78,4	1,734	80	65,3
1,8376	95	77,6	1,722	79	64,5
1,8356	94	76,7	1,710	78	63,7
1,834	93	75,9	1,698	77	62,8
1,831	92	75,1	1,686	76	62,0
1,827	91	74,3	1,675	75	61,2
1,822	90	73,5	1,663	74	60,4
1,816	89	72,6	1,651	73	59,6
1,809	88	71,8	1,639	72	58,8
1,802	87	71,0	1,637	71	58,0
1,794	86	70,1	1,615	70	57,1
1,786	85	69,4	1,604	69	56,3

Spec. Gew.	HO,SO^3.	SO^3.	Spec. Gew.	HO,SO^3.	SO^3.
1,592	68	55,6	1,256	34	27,8
1,580	67	54,7	1,248	33	26,9
1,578	66	53,9	1,239	32	26,1
1,557	65	53,1	1,231	31	25,3
1,545	64	52,2	1,223	30	24,5
1,534	63	51,4	1,215	29	23,7
1,523	62	50,6	1,207	28	22,8
1,512	61	49,8	1,198	27	22,0
1,501	60	49,0	1,190	26	21,2
1,490	59	48,2	1,182	25	20,4
1,480	58	47,3	1,174	24	19,6
1,469	57	46,5	1,167	23	18,8
1,459	56	45,7	1,159	22	17,9
1,448	55	44,9	1,152	21	17,1
1,438	54	44,1	1,144	20	16,3
1,428	53	43,3	1,136	19	15,5
1,418	52	42,5	1,129	18	14,7
1,408	51	41,6	1,121	17	13,9
1,398	50	40,8	1,114	16	13,1
1,389	49	40,0	1,106	15	12,2
1,379	48	39,2	1,098	14	11,4
1,370	47	38,4	1,091	13	10,6
1,361	46	37,6	1,083	12	9,8
1,351	45	36,7	1,076	11	9,0
1,342	44	35,8	1,068	10	8,2
1,333	43	35,1	1,061	9	7,3
1,324	42	34,3	1,054	8	6,5
1,315	41	33,5	1,046	7	5,7
1,306	40	32,7	1,039	6	4,9
1,298	39	31,8	1,032	5	4,1
1,289	38	31,0	1,026	4	3,3
1,281	37	30,2	1,019	3	2,5
1,272	36	29,4	1,013	2	1,6
1,264	35	28,6	1,0064	1	0,816

(Pharmakopöe für das Königreich Hannover 1861. S. 740.)

Das specifische Gewicht des Schwefelsäurehydrats = HO,SO^3 bei 0°Cels. ist = 1,857 (Bineau).

Gereinigte Schwefelsäure.

Acidum sulfuricum depuratum.

Syn.: Rectificirte Schwefelsäure. Acidum sulfuricum rectificatum.

Darstellung. In eine nicht zu grosse Retorte von gut gekühltem Glase gibt man 3—4 Pfd. Schwefelsäure, so dass ohngefähr $^1/_4$ des Retorten-Raumes leer bleibt, legt dieselbe in eine möglichst hohe Sandkapelle und umschüttet die Retorte so weit mit Sand, dass nur der Hals frei bleibt, dem man zugleich eine möglichst geneigte Lage gibt. Man verstärkt das Feuer allmählig bis zum Sieden des Retorten-Inhalts und wechselt die angelegte Vorlage, nachdem einige Unzen überdestillirt sind, mit einer anderen trockenen, die ohne Lutum angefügt dem Retortenhals möglichst anpassen muss. Die Destillation wird fortgesetzt, bis noch einige Unzen Flüssigkeit in der Retorte zurückgeblieben sind. Sollte man ein Stossen der Flüssigkeit in der Retorte befürchten, so gibt man in dieselbe einen gewundenen Platindraht und trifft die Destillations-Einrichtung so, dass die Retorte mehr von der Seite als vom Boden her erhitzt wird. Bei dem hohen Siedpunkte der Schwefelsäure ist jeder Luftzug, der die Retorte treffen könnte, vorsichtig zu vermeiden und daher eine irdene oder eine Metallkappe zum Bedecken der Sandkapelle und der Retorte sehr zweckmässig.

Eine nur mit Stickoxyd verunreinigte Schwefelsäure wird hiervon gereinigt, indem man sie mit $^1/_{1000}$ ihres Gewichtes schwefelsaurem Ammoniak erwärmt, oder indem man sie mit Wasser verdünnt zum Sieden bringt, so lange noch rothe Dämpfe entweichen und das zugesetzte Wasser durch Verdampfen wieder entfernt. Durch Einleiten von salzsaurem Gas in die auf wenigstens 130—140° C. erhitzte conc. SO^3 kann man dieselbe von einem Arsengehalte befreien. Etwa vorhandene Arsensäure ist vorher durch Behandlung mit SO^2 in der Wärme zu AsO^3 zu reduciren, darauf die SO^2 durch Kochen zu entfernen, dann das HCl wie angegeben durchzuleiten (A. Buchner).

Erklärung. Bei der Rectification der Schwefelsäure sind die zuerst übergehenden Antheile gewöhnlich sehr wasserhaltig und enthalten zugleich die schweflige Säure, wenn die Schwefelsäure damit verunreinigt war; sie werden daher nicht benutzt. In den letzten Antheilen, die in der Retorte bleiben, findet sich die Ver-

bindung von Schwefelsäure und Stickoxyd, wenn diese vorhanden war und aus diesem Grunde lässt man auch diese unbenutzt. Man erkennt die Gegenwart dieser Verbindung im Rückstande, wenn derselbe in Wasser gegossen, rothe Dämpfe als Folge der Zersetzung entbindet. Die Reinigung einer stickoxydhaltigen Säure durch Erwärmen mit schwefelsaurem Ammoniak beruht darauf, dass der Sauerstoff des Stickoxyds sich mit dem Wasserstoff des Ammoniaks zu Wasser verbindet und das Stickgas des letzteren mit dem des NO^2 entweicht.

Eigenschaften. Die rectificirte Schwefelsäure muss eine vollkommen farblos durchsichtige Flüssigkeit von den Eigenschaften der englischen Schwefelsäure sein, aber alle dort erwähnten möglichen Verunreinigungen nicht zeigen.

Prüfung. Wie S. 344 bei der englischen Schwefelsäure.

Anwendung. Im verdünnten Zustande zum innerlichen und äusserlichen Gebrauche und in allen den Fällen, wo die möglichen Verunreinigungen der englischen Schwefelsäure vermieden werden müssen.

Verdünnte Schwefelsäure.

Acidum sulfuricum dilutum. Acide sulfurique affaibli. Diluted Sulphuric Acid.

Syn.: Spiritus vitrioli. Vitriolgeist.

Darstellung. Reine Schwefelsäure und destillirtes Wasser werden in dem Verhältnisse zusammengemischt, wie die Landespharmacopöe es vorschreibt; gewöhnlich 5 Th. dest. Wasser und 1 Theil reine Schwefelsäure. Bei'm Vermischen beider wird die Schwefelsäure zum Wasser unter den pag. 154 angegebenen Vorsichtsmassregeln gegossen, oder tropfenweise unter beständigem Schütteln des Glases zugemischt.

Eigenschaften. Eine saure, farblos-durchsichtige Flüssigkeit von den chemischen Eigenschaften der Schwefelsäure, aber nicht mehr ätzend und organische Stoffe nicht verkohlend.

Anwendung. Noch weiter mit Wasser etc. verdünnt, innerlich. Sodann zur Entwickelung von Wasserstoffgas mit Zink, von HS mit FeS etc.

Die Schwefelsäure zeichnet sich durch ihre grosse Verwandtschaft zu den Basen aus, in deren Folge sie die meisten Salze zu

zerlegen vermag; in der Glühhitze steht sie der Borsäure und Phosphorsäure in der Zerlegungsfähigkeit nach, weil diese Säuren feuerbeständig sind, die Schwefelsäure aber flüchtig ist. Mit den Basen bildet sie die schwefelsauren Salze; in den neutralen (normalen) schwefelsauren Salzen verhält sich der Sauerstoff der Säure zum Sauerstoff der Basis wie 3 : 1. Beispiel:

schwefelsaures Kali = KO,SO^3.

Die meisten organischen Körper werden durch conc. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur zerstört, indem die Schwefelsäure denselben ihr Wasser entzieht, oder auch, wenn sie kein gebildetes Wasser enthalten, es aus ihren Bestandtheilen bildet und den Kohlenstoff des Körpers bloslegt. Aus diesem Grunde ist die concentrirte Schwefelsäure ein heftiges Gift, wenn sie innerlich oder äusserlich mit dem menschlichen Körper in Berührung kommt.

Man erkennt die Schwefelsäure, sowohl in ihrem freien Zustande als die an Basen gebundene, an dem weissen, in Salpetersäure unlöslichen Niederschlage, den die Lösung eines Barytsalzes in den zu untersuchenden Flüssigkeiten hervorbringt.

Von den schwefelsauren Salzen anorganischer Basen sind als officinell zu betrachten: die Verbindungen der SO^3 mit KO, NaO, CaO, BaO, MgO, ZnO, CdO und CuO, so wie das schwefelsaure Thonerdekali (der Kalialaun).

Schweflige Säure.

Acidum sulfurosum.

Syn.: Flüchtiger Schwefelgeist. Spiritus sulphuris per campanam.

Formel. SO^2. Aeq. 32.

Entdecker. Priestley stellte sie 1777 zuerst rein dar.

Vorkommen. Findet sich bei Vulcanen, sowohl als Gas, als auch in Quellen; entsteht immer, wenn Schwefel an der Luft oder im Sauerstoffgas verbrennt.

Darstellung. Man erhitzt in einer Retorte 1 Theil metallisches Kupfer mit 3 Theilen concentrirter Schwefelsäure und fängt das Gas entweder über Quecksilber in der pneumatischen Wanne

auf, oder leitet dasselbe zuerst durch eine 2halsige Waschflasche, um die anhängende Schwefelsäure zurückzuhalten, dann in eine mit reinem Wasser theilweise gefüllte Absorptionsflasche. Ausserdem kann man die schweflige Säure auch entbinden durch Erhitzen von gleichen Theilen metallischem Quecksilber und conc. Schwefelsäure oder durch Erhitzen einer steifen Mischung von Kohlenpulver oder Sägespähnen mit conc. Schwefelsäure.

Erklärung. Wird Kupfer oder Quecksilber mit concentr. Schwefelsäure erhitzt, so oxydiren sich die Metalle auf Kosten eines Aequivalents Sauerstoff der Schwefelsäure, während schweflige Säure entweicht und das gebildete Metalloxyd sich mit einem unzersetzten Aequivalent Schwefelsäure vereinigt.

$$Cu + 2SO^3 = CuO,SO^3 + SO^2.$$

Wird Kohlenpulver oder werden Sägespähne mit conc. Schwefelsäure erhitzt, so verbindet sich ein Theil des Sauerstoffs der SO^3 mit dem Kohlenstoff zu Kohlensäure, welche gleichzeitig mit der schwefligen Säure entweicht, daher bei Reindarstellung des schwefligsauren Gases diese Methode nicht anwendbar ist, wohl aber in vielen Fällen, wo die Anwesenheit der CO^2 nicht schadet.

$$C + 2SO^3 = CO^2 + 2SO^2.$$

Eigenschaften. Die gasförmige schweflige Säure ist farblos, hat ein spec. Gew. = 2,247, ist nicht brennbar, riecht unangenehm stechend erstickend nach brennendem Schwefel und kann weder das Athmen noch das Brennen unterhalten. In Verbindung mit Wasser röthet das Gas Lackmuspapier und bleicht mehrere organische Farben. Durch Druck und Kälte lässt sich das Gas zu einer wasserhellen, sehr dünnen Flüssigkeit von 1,42 spec. Gew. condensiren, welche bei — 10° C. siedet und durch ihre Verdunstung eine so grosse Kälte erzeugt, dass, wenn jene unter der Luftpumpe rasch vor sich geht, die SO^2 selbst bei — 79° C. zu einer weissen, flokkigen Masse erstarrt. Wasser absorbirt bei 15° C. 44 Volumen, bei 0° C. aber 69 Volumen schwefligsaures Gas zu einer Flüssigkeit, welche die Form abgerechnet, in ihren Eigenschaften mit dem Gase übereinstimmt. Bei 0° C. krystallisirt das Hydrat der schwefligen Säure = $10HO + SO^2$ aus der gesättigten wässrigen Lösung. Die SO^2 ist ein ausgezeichnetes Reduc-

tionsmittel, so fällt sie z. B. das Gold aus der Lösung des Chlorgolds, das Quecksilber aus der des salpetersauren Quecksilberoxyduls, das Selen aus der selenigen Säure. Sie reducirt Fe^2O^3 Salze zu FeO Salzen u. s. w. Bei'm Aufbewahren zieht sie nach und nach Sauerstoff an und geht in Schwefelsäure über; durch Salpetersäure, NO^4, NO^3 und $NO^2 + O$ geht diese Umwandlung rasch vor sich.

Prüfung. Die wässerige, schweflige Säure gibt mit Barytsalzen einen Niederschlag, der sich in Salzsäure auflöst; ein in letzterer unlöslicher Niederschlag würde einen durch Oxydation herbeigeführten Gehalt an Schwefelsäure erkennen lassen. Sie muss sich in der Hitze völlig verflüchtigen.

Anwendung. Die schweflige Säure wird in Gasform zu Bädern benutzt und dient in der Technik zum Bleichen von Seide, Wolle, Stroh u. s. w. Die Farben werden dureh dieselbe nicht zerstört, sondern lassen sich durch eine stärkere Säure oder Alkalien wieder herstellen.

Ausser diesen beiden Oxydationsstufen des Schwefels, in denen auf 1 Aeq. Schwefel 2 Aeq. oder 3 Aeq. Sauerstoff kommen (Monothionsäuren), kennt man noch 4 weitere, in denen mehr als ein Aeq. Schwefel auf 2 oder 5 Aeq. Sauerstoff vorhanden ist (Polythionsäuren), nämlich

die unterschweflige Säure S^2O^2 (dithionige Säure), die Unterschwefelsäure S^2O^5 (Dithionsäure), die Trithionsäure S^3O^5, die Tetrathionsäure S^4O^5 und die Pentathionsäure S^5O^5.

Pharm. Anwendung finden diese Säuren nicht.

Die unterschweflige Säure $= S^2O^2$, Aequivalent $= 48$.

ist bis jetzt nur in Verbindung mit Basen bekannt, so z. B. bildet sie mit Natron das in rhombischen Säulen krystallisirende Salz $NaO, S^2O^2 + 5HO$.

Unterschwefligsaure Salze entstehen auf mannigfache Weise; so z. B. entsteht unterschwefligsaures Kali, wenn Schwefelkalium in wässeriger Lösung der Luft ausgesetzt wird. $KS^2 + 3O = KO, S^2O^2$.

Das Schwefelammonium zersetzt sich bei Aufbewahrung in lufthaltigen Gefässen und bildet unterschwefligsaures Ammoniak.

$$H^4NS^2 + 3O = H^4NO, S^2O^2.$$

Kocht man Schwefelnatrium mit schwefliger Säure, oder schwefligsaures Natron mit Schwefelwasserstoff, oder mit Schwefel, oder Schwefelnatrium, so entsteht ebenfalls unterschwefligsaures Natron.

$$KO,SO^2 + S = KO,S^2O^2.$$

Bei'm Auflösen von Zink in wässriger schwefliger Säure entsteht neben schwefligsaurem auch unterschwefligsaures Zinkoxyd.

$$3SO^2 + 2Zn = ZnO,S^2O^2 + ZnO,SO^2.$$

Schmilzt man Schwefel gelinde mit einem Alkalihydrat oder kohlensaurem Alkali, oder kocht man Schwefel mit einer alkalischen Lauge, so entsteht neben Schwefelmetall auch unterschwefligs. Alkali.

$$3KO + 12S = 2KS^5 + KO,S^2O^2.$$

Versetzt man die Lösung eines unterschwefligsauren Salzes mit Salzsäure, so bleibt die Mischung einige Augenblicke klar, dann trübt sie sich durch Abscheidung von Schwefel und nimmt den Geruch des verbrennenden Schwefels (schwefligsauren Geruch) an.

$$NaO,S^2O^2 + HCl = NaCl + HO + S + SO^2.$$

Salpetersaures Quecksilberoxydul fällt die unterschwefligsauren Salze schwarz (während die schwefligsauren Salze grau, die schwefelsauren Salze, durch dieses Reagens weiss gefällt werden).

Chlorbaryum fällt die unterschwefligsauren Salze weiss; der Niederschlag löst sich in vielem Wasser. Das unterschwefligsaure Natron wird technisch angewendet.

Die Unterschwefelsäure $= S^2O^5$, Aequivalent $= 72$.

entsteht bei Einwirkung von gepulvertem Braunstein (Manganhyperoxyd) auf wässrige schweflige Säure.

$$2SO^2 + MnO^2 = MnO,S^2O^5.$$

Als Nebenprodukt entsteht dabei auch etwas Schwefelsäure.

Durch Barytwasser fällt man das Manganoxydul und die Schwefelsäure, während die Unterschwefelsäure mit dem Baryt ein leichtlösliches Salz bildet, aus dessen Lösung der Baryt durch die genau nöthige Menge verdünnter Schwefelsäure ausgefällt wird.

$$MnO,S^2O^5 + BaO,HO = MnO,HO + BaO,S^2O^5 \text{ und}$$
$$BaO,S^2O^5 + HO,SO^3 = BaO,SO^3 + HO,S^2O^5.$$

Durch Abdampfen bei gelinder Wärme oder unter dem Recipienten der Luftpumpe wird die wässrige Säure concentrirt. Sie stellt dann eine farblose, geruchlose, rein und stark sauer schmeckende Flüssigkeit dar, welche weder durch Barytsalze, noch durch Bleisalze, noch durch salpetersaures Quecksilberoxydul gefällt wird. Die Säure zieht an der Luft Sauerstoff an und verwandelt sich dabei in Schwefelsäure.

Bei'm Sieden zersetzt sie sich in schweflige Säure und Schwefelsäure.

Die Trithionsäure $= S^3O^5$, Aequivalent $= 88$.

entsteht bei'm Einleiten von schwefliger Säure in eine wässerige Lösung von unterschwefligsaurem Kali, oder bei'm Kochen von saurem schwefligsauren Kali mit Schwefel.

$$3(KO,2SO^2) + 2S = KO,S^2O^2 + 2(KO,S^3O^5).$$

Aus der Lösung der Krystalle des trithionsauren Kali's fällt man das Kali durch Weinsäure und verdunstet das Filtrat im leeren Raum über concentrirte Schwefelsäure. Das so erhaltene Hydrat der Trithionsäure ist eine wasserhelle syrupartige Flüssigkeit, geruchlos, nicht sehr ätzend, von saurem etwas herben und bitteren Geschmack. Nur die verdünnte Säure ist haltbar. Die concentrirte Säure zerfällt bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei 80° C. schnell in Schwefel, verdunstende schweflige Säure und gelöst bleibende Schwefelsäure.

Mit Kalilauge gekocht liefert sie unterschwefligsaures und schwefelsaures Kali, aber kein Schwefelkalium. (Unterschied von der Tetrathionsäure.)

$$2KO + S^3O^5 = KO,S^2O^2 + KO,SO^3.$$

Trithionsaures Kali wird weder durch kalte Lösungen des Baryts, noch durch solche der Bleioxydsalze gefällt.

Salpetersaures Quecksilberoxydul bewirkt darin sogleich einen schwarzen Niederschlag von Schwefelquecksilber.

Die Tetrathionsäure $= S^4O^5$. Aeq. $= 104$,

entsteht bei Einwirkung von Jod auf unterschwefligsaures Natron:

$$2(NaO,S^2O^2) + J = NaJ + NaO,S^4O^5,$$

sodann bei Zersetzung der Pentathionsäure:

$$S^5O^5 = S^4O^5 + S.$$

Zu ihrer Isolirung behandelt man eine concentrirte wässerige Lösung von unterschwefligsaurem Baryt mit Jod. Aus der gebildeten Lösung von Jodbaryum und tetrathionsaurem Baryt setzt sich der letztere in Flocken ab, die durch Waschen mit Weingeist von Jod und Jodbaryum gereinigt werden. Aus dem durch Umkrystallisiren aus wässriger Lösung gereinigten tetrathionsauren Baryt scheidet man durch eben genügende verdünnte Schwefelsäure den Baryt ab und concentrirt die Flüssigkeit. Das conc. Hydrat der Tetrathionsäure ist eine geruchlose, farblose Flüssigkeit von scharf saurem Geschmack. Beim Kochen zerfällt sie in Schwefel, schweflige Säure und Schwefelsäurehydrat. Salzsäure und Schwefelsäure zersetzen sie nicht, aber Salpetersäure scheidet daraus Schwefel ab. Sie fällt nicht die Barytsalze, ebensowenig die Bleisalze, Salpetersaures Quecksilberoxydul bewirkt in derselben einen gelben, bald schwarz werdenden Niederschlag.

Die Pentathionsäure $= S^5O^5$, Aeq. $= 120$,

entsteht bei Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases auf wässrige schweflige Säure:

$$5SO^2 + 5HS + HO = (HO,S^5O^5) + 5S + 5HO.$$

Der abgeschiedene Schwefel lässt sich wegen seiner öligen Beschaffenheit erst nach längerem Kochen der Flüssigkeit durch Filtration trennen; durch Schütteln der sauren milchigen Flüssigkeit mit metallischem Kupfer oder Quecksilber verliert sie den Schwefel und erscheint nach dem Filtriren wasserklar. Durch Abdunsten über freiem Feuer lässt sich dieselbe ohne auffallende Zersetzung bis zu einem spec. Gew. von 1,25 bis 1,30 concentriren, im Vacuum bis zu 1,60 spec. Gew. bei 22° C.

Das Hydrat der Pentathionsäure ist im concentrirtesten Zustande syrupartig, farblos, von bitterlichem, zusammenziehenden und sauren Geschmack, ohne Geruch. Bei gewöhnlicher Temperatur lässt es sich unzersetzt aufbewahren. Bei'm Erhitzen zerfällt dasselbe in Schwefel, Schwefelsäurehydrat, schweflige Säure und Schwefelwasserstoffgas, welche letzteren bei'm Entweichen wieder auf einander wirken und eine Milch von Schwefel und regenerirter Pentathionsäure bilden, deren Menge jedoch gering ist.

$$3(HO,S^5O^5) = 7S + 2(HO,SO^3) + 5SO^2 + HS.$$

Mit concentrirter Salpetersäure vermischt, gibt sie augenblicklich einen dicken Niederschlag von Schwefel. Barytlösungen und Bleioxydsalze bewirken in Pentathionsäure keine Niederschläge. Salpetersaures Quecksilberoxydul gibt darin einen gelben Niederschlag, der sich bei'm Stehen nicht schwärzt. (Unterschied von allen übrigen Säuren des Schwefels.)

Mit Kali, Natron oder Baryt im Ueberschuss versetzt und zum Sieden erhitzt, zerlegt sie sich vollständig in unterschweflige Säure, die mit dem Alkali verbunden bleibt.

$$2S^5O^5 + 6BaO = 5(BaO,S^2O^2) + BaO.$$

Nur theilweise durch Alkalien abgestumpft, so dass ihre Lösung noch sauer reagirt, lässt sie sich unzersetzt erhitzen.

Bei'm Verdampfen der Lösung erhält man aber Zersetzungsprodukte, unter denen sich tetrathionsaure Salze befinden; ein Theil des pentathionsauren Salzes bleibt denselben beigemengt.

Vergleichung der Sauerstoffsäuren des Schwefels untereinander.

Salpetersaures Quecksilberoxydul fällt SO^2 grau, SO^3 weiss, S^2O^5 nicht, S^2O^2 und S^3O^5 schwarz, S^4O^5 erst gelb dann schwarz, S^5O^5 nur gelb. Salzsäure scheidet nur aus S^2O^2 Schwefel ab. Mit Kalilauge gekocht erleiden SO^2, SO^3, S^2O^2 und S^2O^5 keine Zerzetzung, S^5O^5 bildet dabei S^2O^2; S^4O^5 liefert $KO,SO^3 + KO,S^2O^2$ und KS; endlich S^3O^5 nur KO,S^2O^2 und KO,SO^3.

Salpetersäure.

Acidum nitricum. Acide nitrique. Nitric Acid.

Syn.: Salpetergeist. Scheidewasser. Spiritus Nitri acidus. Aqua fortis. Aqua valens (Georg Agricola).

Formel. NO^5. Aequivalent = 54.

Geschichtliches. Sie war schon im 8. Jahrhundert den Arabern bekannt. Rudolph Glauber lehrte ihre Abscheidung aus Salpeter durch Vitriolöl; vor ihm destillirte man Salpeter mit Eisenvitriol oder Alaun oder Kieselsäure. 1776 lehrte Lavoisier ihre Zusammensetzung kennen. Deville isolirte zuerst (1849) die wasserfreie Säure NO^5.

Vorkommen. Die Salpetersäure kommt in der Natur nur an Basen gebunden vor, z. B. als salpetersaures Kali in Ostindien und als salpetersaures Natron in Chili; als salpetersaures Ammoniak im Gewitterregenwasser; als salpetersaurer Kalk und MgO, NO^5 im Mauersalpeter. Sie entsteht gewöhnlich, indem stickstoffhaltige Substanzen bei Gegenwart alkalischer Basen unter Luft- und Wassereinfluss sich zersetzen.

Darstellung. Die wasserfreie Salpetersäure = NO^5 wird erhalten durch Einwirkung des trockenen Chlorgases auf trocknes salpetersaures Silberoxyd bei 58 bis 68° C. Es entsteht Chlorsilber, Sauerstoffgas und wasserfreie NO^5, welche farblose Krystalle bildet, die bei 29,5 C. schmelzen, bei 45° C. sieden und bei einer wenig höheren Temperatur in Untersalpetersäure und Sauerstoff zerfallen. Im Wasser gelöst liefert die NO^5 gewöhnliches Salpetersäurehydrat.

Das Salpetersäurehydrat = HO,NO^5 (Aeq. = 63) darzustellen werden 101 Th. vollkommen trocknes und durch Staubtheile und KCl nicht verunreinigtes salpetersaures Kali mit 98—101 Th. englischer Schwefelsäure in einer trockenen Retorte übergossen, an welche eine

trockene Vorlage ohne allen Kitt vorgelegt ist. Bei gelinder Wärme wird die Destillation aus dem Sandbade vorgenommen und so lange fortgesetzt, als noch Säure übergeht, während der Arbeit die Vorlage aber durch kaltes Wasser oder Eis möglichst kühl gehalten.

Erklärung. Die Schwefelsäure als eine sehr starke Säure treibt die Salpetersäure aus ihren Verbindungen mit den Basen aus und bildet schwefelsaure Salze. Zur Zersetzung von einem Aeq. salpetersauren Kalis ist zwar schon ein Aeq. Schwefelsäurehydrat hinreichend, bei Anwendung dieses Verhältnisses wird aber eine so hohe Temperatur zum Austreiben der letzten Antheile Salpetersäure erfordert, dass diese sich zersetzt und in Sauerstoff und Untersalpetersäure zerfällt. Zur Vermeidung dieser Zersetzung wendet man die doppelte Menge Schwefelsäure, also 2 Aeq. derselben zur Zersetzung eines Aeq. salpetersauren Kalis an, wie sie in obigen Verhältnissen enthalten sind.

$$KO,NO^5 + 2(HO,SO^3) = HO,NO^5 + KO,HO,\ 2SO^3.$$

Die Destillation erfordert bei diesen Verhältnissen nur eine geringe Erhitzung und das in der Retorte bleibende saure schwefelsaure Kali ist leichter löslich, als das neutrale schwefelsaure Salz, daher die Reinigung der Retorte leichter zu bewerkstelligen ist. Um dieses ohne alle Mühe auszuführen, giesst man hier und bei allen ähnlichen späteren Fällen in die Retorte, so lange sie noch warm ist, nach beendigter Destillation siedendes Wasser, wodurch ein Erstarren des Rückstandes verhindert wird. Das salpetersaure Kali des Handels ist nie völlig rein und gewöhnlich mit Chlorkalium mehr oder minder verunreinigt. Bei der Destillation eines solchen Salzes wird stets eine chlorhaltige Salpetersäure erhalten, welche zuerst überdestillirt. Man pflegt daher wohl die ersten Antheile der übergegangenen Säure für sich abzunehmen, indem man die Vorlage mit einer reinen vertauscht, sobald in der übergehenden Säure durch salpetersaure Silberlösung kein Niederschlag von Chlorsilber mehr erzeugt wird. Wenn der Salpeter mit Staub organischer Körper verunreinigt war, so entbindet sich ebenfalls Untersalpetersäure und die erhaltene Säure wird nicht farblos, sondern gelb.

Eigenschaften. Die auf diese Weise gewonnene, concentrirte Salpetersäure ist das erste Hydrat der Salpetersäure und stellt eine farblose Flüssigkeit dar; gewöhnlich ist sie etwas gelblich gefärbt durch einen Gehalt an Untersalpetersäure NO^4,

welche durch gelindes Erwärmen ausgetrieben werden kann. Die NO^4 erzeugt sich, wenn entweder die Destillation zu weit bei vermehrtem Feuer fortgesetzt wurde, oder wenn der Salpeter mit organischen Theilen verunreinigt war oder auch wenn die Salpetersäure dem Sonnenlichte ausgesetzt wurde. Im ersten und letzten Falle zerfällt die Salpetersäure in Untersalpetersäure und Sauerstoff; im mittleren Falle oxydiren sich die organischen Körper auf Kosten der Salpetersäure. An feuchter Luft bildet sie weisse Nebel, in Folge der Verbindung ihres Dampfes mit Wasserdunst; die Säure selbst zieht auch mit Begierde Wasser an. Das stärkste Salpetersäurehydrat hat ein spec. Gew. = 1,552 bei 20° C. (Millon). Das einatomige Hydrat = HO,NO^5 hat nur 1,522 spec. Gew. Sie erstarrt bei — 54° C. und siedet unter 100° C. Der unangenehme Geruch der Salpetersäure rührt meist von einem Gehalte an Untersalpetersäure her; über ihren Geschmack lässt sich nicht urtheilen, da sie alle organischen Körper rasch zerstört und besonders die stickstoffhaltigen gelb färbt. Die mit Wasser verdünnte Säure schmeckt stark sauer.

Prüfung. Das Salpetersäurehydrat muss die angegebenen Eigenschaften haben und frei von Salz- und Schwefelsäure, sowie frei von Kalisalpeter und jodfrei sein. Weil die Schwefelsäure des Handels gewöhnlich mehr Wasser enthält, als zur Bildung des ersten Hydrates erfordert wird, so ist auch die hiermit destillirte Salpetersäure wasserhaltiger, als sie sein sollte. Mit dem Wassergehalte sinkt auch ihr spec. Gew., wie nachstehende Tabelle zeigt. Die Salzsäure wird durch eine weisse Trübung angezeigt, welche salpetersaure Silberlösung mit der Salpetersäure hervorbringt und die Schwefelsäure, welche sie enthält, erkennt man durch einen weissen Niederschlag, den die Lösung von salpetersaurem Baryt in der fraglichen, vorher mit der 10fachen Wassermenge verdünnten Säure erzeugt.

In der Platinschale verdampft darf sie keinen Rückstand (von KO oder NaO-salz) lassen. Zur Prüfung auf Chlorgehalt wendet man wenigstens einige Drachmen der Säure an, die man mit Wasser verdünnt. — Das Jod kann theils als solches, theils als JO^5 vorhanden sein; in letzterem Fall erscheint die Bläuung des Stärkekleisters oder die violette Färbung des Chloroforms erst nach Zusatz von HS, oder SO^2, oder nach Behandlung der Säure mit Zinn oder Zink. Auf Untersalpetersäure prüft man mit KJ (woraus Jod frei wird), mit HS (welcher S liefert), mit KO, Mn^2O^7,

(welches entfärbt wird). Auch auf einen etwaigen Silbergehalt ist die Salpetersäure zu prüfen (nämlich dann, wenn sie vom Chlorgehalt durch AgO,NO^5 befreit und rectificirt worden ist).

Anwendung. Zum medicinischen Gebrauche wird die conc. Salpetersäure selten benutzt, vielmehr hierzu erst durch Verdünnen mit destillirtem Wasser auf das verlangte spec. Gewicht gebracht Je nach der Stärke nennt man in der Technik eine solche Säure einfaches oder doppeltes Scheidewasser, welches höchstens ein spec. Gew. = 1,300 hat und in diesem Falle 59,4 Proc. Wasser enthält.

Eine Säure von 1,54 spec. Gew. hält 88,82 Proc. NO^5 (ist also $= 3HO + 4NO^5$), eine Säure von 1,522 spec. Gew. hält 86,2 Proc. NO^5 und kocht bei 86° C., eine solche von 1,40 spec. Gew. hält 56 Proc. NO^5 und siedet bei 121° C. (Mitscherlich).

Tabelle

des specifischen Gewichts der wässrigen Salpetersäure bei verschiedenem Gehalt an wasserfreier Säure NO^5 bei 16°,5 C. Nach Ure (L. Gmelin's Handb. d. Chem. 5. Aufl. Bd. I. S. 823).

Spec. Gew.	Procent NO^5.	Spec. Gew.	Procent NO^5.
1,500	79,70	1,289	39,05
1,494	77,30	1,271	36,66
1,485	74,92	1,252	34,27
1,476	72,53	1,234	31,88
1,467	70,14	1,215	29,49
1,457	67,75	1,196	27,10
1,446	65,35	1,177	24,71
1,435	62,94	1,159	22,32
1,423	60,57	1,140	19,93
1,411	58,18	1,123	17,53
1,398	55,79	1.105	15,15
1,383	53,40	1,088	12,75
1,368	51,06	1,071	10,36
1,353	48,62	1,054	7,97
1,338	46,23	1,038	5,58
1,322	43,83	1,021	3,19
1,306	41,44	1,005	0,80

Medicinische Salpetersäure.

Acidum nitricum purum.

Die Darstellung der medicinischen Salpetersäure wird zuweilen so angegeben, dass reiner Salpeter mit verdünnter Schwefelsäure destillirt, also gleich eine verdünnte Salpetersäure gewonnen werden soll. Die mit Wasser verdünnte Salpetersäure ist aber minder flüchtig als das einfache Hydrat, dessen Siedepunkt niedriger als der des reinen Wassers liegt. Man bereitet daher am besten das Hydrat HO,NO^5 und verdünnt dasselbe so weit, dass es das bestimmte spec. Gew. der Landespharmacopöe hat; dieses ist häufig = 1,200 angenommen (z. B. in der Hann. Pharm. v. 1861) und eine solche Säure enthält ohngefähr 27 Proc. wasserfreie Säure, während das einfache Hydrat 86,2 Proc. NO^5 hält. Die 7. Ausg. d. Pharm. boruss. verlangt eine Säure von 1,180 spec. Gew., worin 25 Proc. NO^5. Diese medicinische Salpetersäure muss eine farblose, schwach riechende Flüssigkeit sein, welche sehr sauer schmeckt, noch ätzend ist und die übrigen Eigenschaften der Salpetersäure zeigt. Sollte man es vorziehen, aus dem Scheidewasser des Handels, welches gewöhnlich etwas Salz- und Schwefelsäure enthält, sich die nöthige reine Säure darzustellen, so verdünnt man dieselbe bis zum gehörigen spec. Gewichte und versetzt sie so lange mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, als hierdurch noch ein Niederschlag entsteht. Nachdem derselbe sich abgesetzt hat, giesst man die Säure behutsam von dem Niederschlag ab in eine Retorte, legt eine Vorlage an, zieht einen kleinen Antheil Säure über und vertauscht die Vorlage dann mit einer anderen, die vorsichtig mit destillirtem Wasser ausgespült worden ist. Bei gehörig verklebten Fugen geht die Säure leicht und ohne Zersetzung vollkommen rein über. — Eine von Schwefelsäure freie und nur Salzsäure haltende Salpetersäure kann durch Erhitzen in einer Retorte gereinigt werden, wenn man von Zeit zu Zeit prüft, ob das Uebergehende mit Silbersolution noch Chlorgehalt zu erkennen gibt. So bald dieses nicht mehr der Fall ist, ist die in der Retorte gebliebene Säure als rein anzunehmen.

Die Salpetersäure ist eine kräftige Säure, welche sich besonders durch ihre leichte Zersetzbarkeit auszeichnet. Sie wird sowohl in der Hitze für sich zerlegt, als auch schon im Sonnenlichte. Ebenso wird sie durch alle verbrennlichen Körper in gewöhnlicher oder höherer Temperatur zerlegt, indem sich Stickoxyd entwickelt.

Fast alle Metalle (Au und Pt ausgenommen) werden durch Salpetersäure oxydirt, während sich das Oxyd meistens in unzersetzter Salpetersäure löst. Mit den Basen bildet sie neutrale (oder normale) Salze, in welchen der Sauerstoff der Säure sich zu dem der Base wie 5 : 1 verhält. Die neutralen salpetersauren Salze sind alle im Wasser löslich; alle verpuffen, wenn sie mit organischen Körpern oder mit Kohle bis zum Glühen erhitzt werden. Sie werden durch Schwefelsäure und Phosphorsäure zerlegt, indem sich Salpetersäurehydrat entwickelt.

Die Salpetersäure im freien Zustande erkennt man: durch eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul, welche die Säure je nach der Stärke rothbraun oder fast schwarz färbt; ferner an den rothen Dämpfen, welche sie bei Berührung mit Kupferfeile erzeugt und an der Entfärbung, welche eine Lösung von Indigo in Schwefelsäure durch Salpetersäure erleidet. Will man die Säure in einem salpetersauren Salze nachweisen, so gibt man vor der Anwendung genannter Reagentien etwas concentrirte Schwefelsäure zur Salzlösung, um die Salpetersäure in Freiheit zu setzen.

Von den Salzen, welche die Salpetersäure mit Metalloxyden bildet, sind als pharmaceutisch wichtig zu erwähnen, die Verbindungen derselben mit KO, NaO, BaO, BiO^3, Hg^2O, HgO und AgO.

Untersalpetersäure.

Acidum hyponitricum.

Syn.: Radicae der Salpetersäure.

Formel. NO^4 (in organischen Verbindungen häufig mit X bezeichnet). Aequivalent = 46.

Entdecker. Scheele 1774.

Darstellung. Sie bildet sich, wenn 2 Volumen Stickoxydgas (s. w. u.) und 1 Volumen Sauerstoffgas, in vollkommen trockenem Zustande zusammentreten; diese vereinigen sich zu 1 Volumen Untersalpetersäuredampf. Sie entsteht ferner, wenn concentrirte Salpetersäure dem Sonnenlicht oder einer hohen Temperatur ausgesetzt wird. Am einfachsten erhält man sie, wenn man getrocknetes und zerstossenes salpetersaures Bleioxyd in einer Porzellanretorte bis zum Rothglühen erhitzt und die Dämpfe in eine Vorlage treten lässt, welche durch eine Kältemischung sehr kalt gehalten wird, um die NO^4 zu einer Flüssigkeit zu verdichten.

Erklärung. Die Salpetersäure des salpetersauren Bleioxyds zerfällt in der Glühhitze in Sauerstoff und Untersalpetersäure, welche beide gasförmig auftreten; dem gasförmig bleibenden Sauerstoffe muss bei der Arbeit ein Ausweg gelassen werden.

$$PbO,NO^5 = PbO + NO^4 + O.$$

Eigenschaften. Bei gewöhnlicher Temperatur stellt sie eine rothe, höchst flüchtige Flüssigkeit dar, die bei — 20° C. farblos ist und bei starker Erkältung zu einer weissen Masse erstarrt. Sie hat ein spec. Gew. = 1,45 und siedet bei 26° C.; ihr Dampf ist bei niedriger Temperatur blasser, in höherer fast undurchsichtig dunkelroth und riecht höchst erstickend unangenehm. Sie selbst ist sehr ätzend und färbt wie die Salpetersäure organische Körper gelb. Mit Wasser gemischt zerlegt sie sich in entweichendes Stickoxydgas und in Salpetersäure. Bei dieser Verdünnung färbt die rothe Säure sich erst gelb, dann grün, später blau und wird endlich farblos.

Die Untersalpetersäure tritt als zusammengesetztes Radikal auf; sie bildet mit Basen keine untersalpetersauren Salze, sondern zersetzt sich in diesem Falle ähnlich wie bei'm Verdünnen mit Wasser, daher Berzelius sie als eine Verbindung von Salpetersäure mit salpetriger Säure ansah.

Für sich ist die Untersalpetersäure nicht officinell; wir kennen sie aber in Verbindung mit Salpetersäure als

Rothe rauchende Salpetersäure.

Acidum nitricum fumans.

Syn.: Rauchender Salpetergeist. Spiritus Nitri fumans.

Darstellung. Man gewinnt sie, indem man 1 Aeq. salpetersaures Kali (101 Gew. Th.) mit 1 Aeq. Schwefelsäurehydrat (49 Gew. Th.) zersetzt, oder wenn man statt Schwefelsäurehydrat rauchende Schwefelsäure zur Zersetzung anwendet. Die Destillation wird bis zum Glühen des Kapellenbodens fortgesetzt.

Erklärung. Nach der ersten Einwirkung findet sich in der Retorte doppelt schwefelsaures Kali neben unzersetztem Salpeter und es geht einfach Salpetersäurehydrat über; bei gesteigerter Temperatur wirkt aber auch das doppelt schwefelsaure Kali auf den Salpeter, indem sich einfach schwefelsaures Kali erzeugt. Die bei dieser Temperatur entwickelte Salpetersäure wird durch die

Hitze in Untersalpetersäure und Sauerstoff zersetzt, die erstere verbindet sich mit dem schon übergegangenen Salpetersäurehydrat zu rauchender Salpetersäure und der Sauerstoff entweicht, dem also bei der Bereitung ein Ausweg gelassen werden muss, damit nicht Explosion entstehe.

Nach Brunner erhält man dieselbe durch Destillation von 100 Th. Kalisalpeter, 3½ Th. Stärkemehl und 100 Th. engl. Schwefelsäure aus einer nur zu ⅓ angefüllten Retorte; man gewinnt 60 Th. rothe rauchende Salpetersäure.

Eigenschaften. Die rauchende Salpetersäure stellt eine dunkelorangerothe Flüssigkeit dar, welche an der Luft rothe Dämpfe von Untersalpetersäure ausstösst. Bei'm Destilliren derselben geht die Untersalpetersäure zuerst als Dampf über und in der Retorte bleibt farblose Salpetersäure zurück. Spec. Gew. = 1,536.

Prüfung. Wie bei der Salpetersäure. Gegen Wasser verhält sie sich wie bei der Untersalpetersäure angegeben.

Salpetrige Säure = NO^3, Aeq. = 38,

bildet sich, wenn 4 Volumen Stickoxyd und 1 Vol. Sauerstoff gemischt und einer starken Kälte ausgesetzt werden. Sie vereinigen sich dann zu einer indigblauen Flüssigkeit, welche rothe Dämpfe bildet und bei'm Vermischen mit Wasser sich in Stickoxyd und Salpetersäure zersetzt. Sie bildet sich ferner bei'm Glühen salpetersaurer Salze; wenn Stickoxyd mit Sauerstoff und Aetzkali in Berührung kommt und wenn Stärke in Salpetersäure von 1,25 specifischem Gewicht aufgelöst wird. Das sich hierbei entwickelnde Gas trocknet man über Chlorcalcium und erkältes es dann in einem trockenen Glase. Salpetrige Säure ist ein Reagenz auf HJ; letztere gibt damit Jod, HO und NO^2.

Stickoxyd = NO^2, Aeq. = 30, Syn. Salpetergas, Radical der salpetrigen Säure,

bildet sich, wenn Metalle, z. B. Kupfer, in mässig starker Salpetersäure gelöst werden und das Gas in der pneumatischen Wanne über Wasser aufgefangen wird. Es ist farblos, nicht brennbar, unathembar und erstickend; das Brennen organischer Körper kann es nicht unterhalten; einige Metalle brennen darin fort. An der Luft oder mit Sauerstoff in Berührung färbt es sich gelbroth, indem sich Untersalpetersäure erzeugt. Von Eisenoxydulsalzen wird es reichlich absorbirt und stellt damit eine grünbraune Flüssigkeit dar. Hierauf gründet sich die Anwendbarkeit des Eisenvitriols als Reagens auf Salpetersäure, indem die letztere den ersteren unter Entwickelung von Stickoxydgas höher oxydirt und dieses mit unzersetztem Eisenvitriol die braune oder rothe Färbung der Flüssigkeit erzeugt. Spec. Gew. = 1,04 (Luft = 1,00).

Stickoxydul = NO, Aeq. = 22, oder NO^2N, Aeq. = 44, Lustgas, Nitril des Stickoxyds.

wird erhalten, wenn man salpetersaures Ammoniak in einer Retorte erhitzt. Letzteres zerfällt hierbei in Wasser und Stickoxydul, welches über warmem Wasser aufgefangen wird. Es ist ein farbloses, angenehm riechendes und süsslich

schmeckendes Gas, welches nicht brennbar ist, aber das Brennen vieler Körper, ähnlich wie Sauerstoffgas unterhalten kann. Es ist ganz neutral und wird durch Luftzutritt nicht verändert. Spec. Gew. = 1,525 (wenn Luft = 1,000).

Chlorsäure.

Acidum chloricum.

Syn.: Ueberoxydirte Salzsäure. Acidum muriaticum hyperoxygenatum.

Formel. ClO^5. Aequivalent = 75,5.

Entdecker. Gay-Lussac, 1814.

Vorkommen. Sie bildet sich, wenn Chlorgas mit einer concentrirten Lösung von Aetzkali oder Aetznatron in Berührung kommt und die Mischung erhitzt wird.

$$6KO + 6Cl = 5KCl + KO,ClO^5.$$

Darstellung. Chlorsaurer Baryt wird in Wasser gelöst und vorsichtig so lange Schwefelsäure zugetröpfelt, als noch ein Niederschlag entsteht. Die von diesem abgegossene klare Flüssigkeit wird in ganz gelinder Wärme bis zur Syrupsdicke verdunstet.

Erklärung. Wenn der aus Chlorsäure und Baryumoxyd bestehende chlorsaure Baryt mit Schwefelsäure zusammen kommt, so bildet sich durch einfache Wahlverwandtschaft schwefelsaurer Baryt, welcher als völlig unlöslich niederfällt, während die freigewordene Chlorsäure sich in der Flüssigkeit auflöst. Chlor und Sauerstoff als electronegative Elemente gehen eine leicht trennbare Verbindung mit einander ein, daher bei'm Abdampfen der erhaltenen Säure sehr vorsichtig verfahren werden muss.

Eigenschaften. Die Chlorsäure kann nicht wasserfrei existiren; ihr Hydrat ist geruchlos, farblos bis gelblich, schmeckt sehr sauer, röthet Lacmuspapier und bleicht es nachher. Ueber 40° C. erhitzt, zersetzt sie sich, indem sie in Wasser, Chlorgas, Sauerstoffgas und Ueberchlorsäure zerfällt. Die meisten brennbaren Körper und Oxyde, welche einer höheren Oxydation fähig sind, entziehen ihr den Sauerstoff, wobei öfters heftige Explosionen stattfinden.

Anwendung. Im reinen Zustande ist sie nicht officinell; wohl aber das eine oder andere ihrer Salze. In diesen verhält sich

der Sauerstoff der Base zu dem der Säure wie 1 : 5. Die chlorsauren Salze sind in Wasser löslich. In der Hitze zerfallen sie in Sauerstoffgas und Chlormetall. Mit brennbaren Körpern erhitzt oder gestossen verpuffen sie heftig.

Als pharmaceutisch wichtige Salze sind zu erwähnen: Chlorsaures Kali = KO,ClO^5 und chlorsaures Natron = NaO,ClO^5.

Ueberchlorsäure = ClO^7, Aeq. = 91,5,
entsteht bei'm Kochen der wässrigen Chlorsäure, welche dabei in diese Säure und chlorige Säure zerfällt. Bei'm Erhitzen des chlorsauren Kalis entweicht Sauerstoffgas und es bleibt anfangs überchlorsaures Kali, später Chlorkalium. Das Hydrat der Ueberchlorsäure ist eine farblose saure Flüssigkeit, beständiger als die Chlorsäure.

Unterchlorige Säure.

Acidum hypochlorosum.

Formel. ClO. Aequivalent = 43,5.

Entdecker. Balard, 1835.

Bildung. Sie entsteht, wenn Chlor mit verdünnter wässriger Auflösung von Alkalien oder alkalischen Erden bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung gebracht wird. Z. B.

$$2KO + 2Cl = KCl + KO,ClO.$$

Darstellung. Eine Maasflasche von starkem Glase füllt man mit Chlorgas und bringt in dieselbe eine Mischung von 1½ Unzen Wasser und 6 Drachmen feingepulvertem rothen Quecksilberoxyd. Bei'm Umschütteln wird das Chlor rasch absorbirt. Die Flüssigkeit enthält eine Mischung von unterchloriger Säure und Wasser. Löst man in dieser Flüssigkeit Stücke von salpetersaurem Kalk, so entbindet sich die Säure als Gas und kann über einer gesättigten Lösung von salpetersaurem Kalk in einem pneumatischen Apparate aufgefangen werden.

Erklärung. $2HgO + 2Cl = (HgO,HgCl) + ClO$.

Die Säure ist mit Wasser verbunden aufgelöst und kann von der unlöslichen schwarzbraunen Verbindung des Quecksilberoxyds mit dem Quecksilberchloride abgegossen werden. Indem das Wasser derselben trockenen salpetersauren Kalk auflöst, lässt es ClO-gas fahren, welches nicht über Quecksilber aufgefangen werden kann und deshalb über wässriger Lösung des CaO,NO^5 aufgefangen wird.

Eigenschaften. Die reine unterchlorige Säure ist ein gelbes durchdringend riechendes Gas, in welchem sich manche organische Körper entzünden, und welches oxydirbare Körper: Metalle, Phosphor, Schwefel u. s. w. oxydirt. Die wässrige Säure ist blassgelb gefärbt, riecht dem Gas ähnlich, schmeckt nicht sauer, sondern schrumpfend, bräunt die Haut und zersetzt sich bei'm Aufbewahren in Chlorgas und Chlorsäure. Sie bleicht wie das Chlor und ist ein kräftiges Oxydationsmittel.

Anwendung. Für sich ist sie nicht officinell, aber als Bestandtheil der sogenannten Bleichsalze (vergl. den Artikel Chlorkalk), in welchem sie mit Chlormetallen gemengt ist, für den Apotheker wichtig.

Die chlorige Säure $= ClO^3$, Aeq $= 59,5$,
entsteht bei Einwirkung von arseniger Säure auf ein Gemisch von KO,ClO^5 und Salpetersäure; sie ist ein grünlichgelbes Gas, welches erhitzt explodirt.

Die Unterchlorsäure $= ClO^4$, Aeq. $= 67,5$,
entwickelt sich bei'm Uebergiessen des chlorsauren Kalis mit concentrirter Schwefelsäure; sie ist eine heftig explodirende rothe Flüssigkeit, welche rothe Dämpfe liefert.

Jodsäure $= JO^5$, Aeq. $= 167$. Das Hydrat $= HO,JO^5$, Aeq. $= 176$,
entsteht bei Auflösung von Jod in höchst concentrirter Salpetersäure. Krystallisirt in farblosen Tafeln, die bei'm Erhitzen in der Glasröhre in Jod und Sauerstoffgas zerfallen. Leicht löslich in Wasser, von sehr saurem und herben Geschmack. Reagens auf schweflige Säure ($JO^5 + 5SO^2 = J + 5SO^3$), auf Morphin etc.

Phosphorsäure.

Acidum phosphoricum. Acide phosphorique. Phosphoric Acid.

Syn.: Knochensäure.

Formel. PO^5. Aequivalent $= 71$.

Entdecker. Marggraf, 1740.

Vorkommen. Die Phosphorsäure kommt in der Natur nicht frei vor, aber häufig an Basen gebunden. Vergl. oben bei'm Phosphor.

Reine Phosphorsäure.

Acidum phosphoricum purum.

Darstellung. Zwei Theile gereinigten Phosphors übergiesst man in einem langhalsigen Kolben mit 24 Theilen reiner Salpeter-

säure von 1,180 bis 1,200 spec. Gew. Der Kolben kommt in das Sandbad 2—3 Zoll tief zu stehen und wird mit einem Glashelme bedeckt, an dessen Schnabel ein Kolben ohne Lutum vorgelegt ist. Man erhitzt gelinde bis zum Sieden, bis der Phosphor aufgelöst oder ⅓ der Flüssigkeit überdestillirt ist. Sollte der Phosphor sich dann noch nicht gelöst haben, so giesst man die übergegangene Säure in den Kolben zurück und erhitzt auf's Neue bis der Phosphor gänzlich verschwunden ist.*) Die erhaltene Auflösung wird in einer Porzellanschale zum Sieden erhitzt und von Zeit zu Zeit mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzt, wenn sich auf den Zusatz derselben noch rothe Dämpfe entwickeln sollten. Hört diese Erscheinung auf, so verdunstet man die Säure so lange, als sich noch saure, Lacmuspapier röthende Dämpfe entwickeln und vermischt nach diesem Zeitpunkte die Säure mit so viel destillirtem Wasser, dass das Ganze ohngefähr 32 Theile beträgt. Nachdem sie erkaltet, lässt man einige Zeit einen Strom gewaschenen Schwefelwasserstoffgases durchstreichen, setzt sie bedeckt an einen mässig warmen Ort und befreit sie nach 24 Stunden von dem vielleicht entstandenen Niederschlage von gelben Schwefelarsen. Die Behandlung mit HS-gas wird nöthigenfalls wiederholt, bis alle AsO^5 reducirt und das Arsen als AsS^3 gefällt ist. Die Flüssigkeit wird dann so lange erwärmt, bis sie geruchlos ist und concentrirt, bis sie ein spec. Gew. = 1,130 erlangt hat.

Phosphorsäure aus Knochen.

Acidum phosphoricum ex ossibus.

Zur Weisse gebrannte gepulverte Knochen, 10—12 Theile, übergiesst man in einem geräumigen irdenen Gefässe mit 30—40 Theilen Wasser, dem man 9—10 Theile Schwefelsäurehydrat nach und nach zugemischt hat. Die Mischung wird unter häufigem Umrühren mit einem Porzellanspatel der Digestionswärme 24—36 Stunden ausgesetzt und nach dieser Zeit mit 60 Theilen Wasser gut gemischt. Vermittelst eines leinenen Spitzbeutels trennt man die Flüssigkeit vom pulvrigen Rückstande, rührt letzteren, nachdem das Abtröpfeln

*) Nimmt man grössere Mengen Phosphors in Arbeit, so ist es besser, denselben nach und nach in kleinen Stücken in die NO^5 einzutragen und zwar das nächste Stück P erst dann, wenn das vorhergehende aufgelöst ist.

aufgehört, abermals mit 10—15 Th. Wasser in einer Schale an und gibt das Gemisch auf den Spitzbeutel zurück. Durch Pressen zwischen reinen Holzplatten der Schraubenpresse lässt sich dann die nichtablaufende Flüssigkeit möglichst vollkommen gewinnen. Sämmtliche Flüssigkeiten verdampft man in einem zinnernen Kessel über freiem Feuer grösstentheils und bringt sie dann in einer Porzellanschale bis zur Syrupsdicke. Die so erhaltene Säure wird mit conc. Schwefelsäure so lange versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht, welcher dieselbe gewöhnlich in einen dicken Brei verwandelt, der abermals mit Wasser verdünnt und durch Leinwand colirt wird, wobei ein mässiges Auswaschen des Rückstandes Verlust vermeiden lässt. Die abermals zur Syrupsdicke verdunstete Säure wird geprüft, ob sie durch Zutröpfeln von conc. Schwefelsäure noch einen Niederschlag giebt; ist dieses der Fall, so verfährt man noch einmal wie vorher, ist es nicht der Fall, so dampft man zur Trockne und glüht die Säure in einem Platintiegel, so lange noch Dämpfe von Schwefelsäure entweichen, löst sie nachher in Wasser, behandelt sie mit Schwefelwasserstoff wie oben angegeben, und bringt die vom Niederschlage befreite Säure bis zu einem specifisches Gewicht = 1,130.

Nach manchen Pharmacopoen wird die aus den Knochen gewonnene rohe Phosphorsäure nach der Verdunstung zur Syrupsdicke mit dem doppelten Volumen starken Weingeistes vermischt, durch Filtration vom entstandenen Niederschlage befreit und nachdem von der klaren Flüssigkeit der Weingeist verdunstet, diese aufs vorgeschriebene spec. Gew. gebracht. Eine solche Säure enthält aber noch Aetherphosphorsäure.

Erklärung. Wenn Phosphor mit Salpetersäure von angegebenem Gewichte zum Sieden gebracht wird, so giebt die letztere 3 Aeq. Sauerstoff an den Phosphor ab und wird selbst zu Stickoxyd reducirt. Dieses oxydirt sich an der Luft augenblicklich zu Untersalpetersäure, daher der Kolben mit den rothen Dämpfen derselben angefüllt ist; der Phosphor oxydirt sich beim Auflösen selten gänzlich zu Phosphorsäure; ein Theil befindet sich darin gewöhnlich theilweise noch im Zustande der phosphorigen Säure, daher man beim Eindampfen der Säure in der Porzellanschale von Zeit zu Zeit so lange Salpetersäure zutröpfelt, als sich noch rothe Dämpfe von Untersalpetersäure zeigen, während die phosphorige Säure sich

höher zu Phosphorsäure oxydirt. Das Verdampfen bis zur Syrupsdicke bezweckt die völlige Verjagung aller nicht zersetzten Salpetersäure, welches man an dem Verschwinden der sauren Reaction der Dämpfe erkennt. Obgleich man gereinigten Phosphor zum Auflösen anwandte, erfordert es die Vorsicht, die gewonnene Säure noch mit Schwefelwasserstoffgas zu behandeln, um mit Sicherheit die Entfernung des Arsens zu bewirken. — Bei der Anwendung von gebrannten Knochen, welche der Hauptmasse nach aus phosphorsaurem Kalke bestehen, dem aber gewöhnlich etwas kohlensaurer Kalk und phosphorsaure Talkerde beigemischt sind, bezweckt man durch die erste Behandlung mit Schwefelsäure und Wasser, die Abscheidung des Kalks, welche unter gelindem Aufbrausen erfolgt, indem neben dem phosphorsauren auch der kohlensaure Kalk zerlegt wird. Jedoch wird durch diese Operation nur ein Theil des phosphorsauren Kalkes in schwefelsauren Kalk und freie Phosphorsäure zersetzt, während ein anderer unzersetzter Antheil sich in der Phosphorsäure auflöst, so dass die erhaltene Flüssigkeit eine Auflösung von saurem phosphorsauren Kalk ist. Wird sie zur Syrupsdicke verdampft und abermals mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, so scheidet sich aufs neue schwefelsaurer Kalk aus, von dem man die Säure trennt und diese wieder zur Syrupsdicke abdampft, um zu prüfen, ob sich durch Schwefelsäure noch Kalk niederschlagen lasse. Ist dieses nicht mehr der Fall, so erhitzt man die Säure in einem Platintiegel so lange, bis die Schwefelsäure vollkommen verflüchtigt ist. Die in Wasser gelöste Säure ist keineswegs absolut rein und soll es auch nicht sein; sie enthält gewöhnlich noch geringe Mengen phosphorsauren und schwefelsauren Kalk, auch etwas Natron neben dem ganzen Gehalte der Knochen an phosphorsaurer Talkerde. Will man sie von diesen trennen, so versetzt man die Säure vor dem Glühen mit ihrem doppeltem Gewichte höchstrektificirtem Weingeist, wodurch die genannten Beimischungen gefällt werden. Von dem Niederschlage getrennt, wird die Säure verdunstet und geglüht, abermals in Wasser gelöst und zur Sicherheit der mehrerwähnten Behandlung mit Schwefelwasserstoff unterworfen. Aber auch auf diese Weise ist nicht aller Kalkgehalt aus der Phosphorsäure zu entfernen, da sich ein Antheil Kalk als ätherphosphorsaurer und ätherschwefelsaurer Kalk gelöst hält, der zwar beim Glühen der Säure zu phosphorsaurem und

schwefelsaurem Kalk zersetzt wird, aber dann in der freien Säure sich wieder auflöst.*)

Sollte man es bezwecken, aus den Knochen eine möglichst reine Phosphorsäure zu gewinnen, so sättigt man den sauren phosphorsauren Kalk mit kohlensaurem Ammoniak, wodurch der sämmtliche Kalk gefällt wird, während in der Flüssigkeit phosphorsaures Ammoniak gelöst bleibt. Dampft man diese zur Trockne und erhitzt das phosphorsaure Ammoniak, so zersetzt sich dasselbe in Ammoniak, welches entweicht, und rückbleibende reine Phosphorsäure.

Auf keine der angegebenen Arten wird eine wasserfreie Phosphorsäure erhalten. Diese gewinnt man nur durch Verbrennen des Phosphors in atmosphärischer Luft unter einer Glasglocke.

Eigenschaften der Phosphorsäure. Durch Verbrennung dargestellt bildet die Phosphorsäure PO^5 dicke weisse Nebel, welche sich zu weissen, dem Schnee ähnlichen Flocken verdichten. Sie ist geruchlos, bei Rothgluht flüchtig, schmeckt sehr sauer und zieht die Feuchtigkeit der Luft mit Begierde an, wodurch sie zerfliesst und jetzt von dem Wasser durch Erhitzen nicht mehr zu befreien ist. Diese Säure ist einbasische Phosphorsäure = HO,PO^5 (sogenannte Metaphosphorsäure oder a-Phosphorsäure) (Aeq. = 80). Sie coagulirt die Eiweisslösung und gibt mit salpeters. Silberoxyd einen weissen Niederschlag von AgO,PO^5.

Die gewöhnliche Phosphorsäure ist ein Hydrat, welches sich nur schwierig durch Concentration und Erkälten zum Krystallisiren bringen lässt, in welchem Zustande es 3 Aeq. Wasser enthält und eine dreibasische Säure, Phosphorsäuretrihydrat = $3\ HO,PO^5$ (Aeq. = 98) darstellt. Die farblosen Krystalle zerfliessen sehr leicht und bilden wie die officinelle Phosphorsäure eine farb- und geruchlose, saure, nicht ätzende Flüssigkeit. Spec. Gew. des Phosphorsäuretrihydrats $3HO,PO^5$ bei 15°C = 1,88 (H. Schiff). Nachdem sie mit Ammoniak gesättigt worden, gibt sie mit salpetersaurem Silberoxzd einen gelben Niederschlag = $3AgO,PO^5$.

---

*) Zur Schonung des Platintiegels ist es rathsam, den Arsengehalt der PO^5 durch HS-gas vor dem Glühen der Phosphorsäure zu entfernen. Durch Glühen im Porzellantiegel wird sie Kieselerde- und Thonerde-haltig.

Tabelle

des specifischen Gewichts wässriger Phosphorsäure bei verschiedenem Gehalte an wasserfreier Säure PO^5 bei + 16° C.
(Pharmacopöe f. d. K. Hannover 1861. S. 744.)

Spec. Gew.	Procente PO^5.	Spec. Gew.	Procente PO^5.	Spec. Gew.	Procente PO^5.
1,810	68	1,468	46	1,208	24
1,794	67	1,455	45	1,198	23
1,777	66	1,441	44	1,189	22
1,760	65	1,426	43	1,179	21
1,742	64	1,412	42	1,170	20
1,725	63	1,398	41	1,161	19
1,708	62	1,384	40	1,151	18
1,692	61	1,372	39	1,141	17
1,678	60	1,361	38	1,131	16
1,662	59	1,350	37	1,122	15
1,646	58	1,338	36	1,114	14
1,630	57	1,327	35	1,106	13
1,615	56	1,316	34	1,097	12
1,599	55	1,305	33	1,088	11
1,584	54	1,293	32	1,080	10
1,568	53	1,283	31	1,072	9
1,553	52	1,272	30	1,063	8
1,538	51	1,261	29	1,055	7
1,523	50	1,250	28	1,046	6
1,509	49	1,239	27	1,038	5
1,496	48	1,228	26		
1,482	47	1,218	25		

Prüfung. Die reine Phosphorsäure muss das von der Landespharmacopöe vorgeschriebene spec. Gew. haben. Durch Vermischen mit Weingeist oder Sättigung mit kohlensaurem Ammoniak darf sie keine Trübung zeigen, wodurch ein Gehalt an Erdsalzen angezeigt würde. Die verdünnte Säure darf mit Schwefelwasserstoff auch nach mehrstündiger Einwirkung desselben weder einen gelben noch schwarzen Niederschlag geben; der erstere würde einen Gehalt von Arsen, der letzere einen solchen von Kupfer oder Blei anzeigen. Bringt salpetersaurer Baryt in der Phosphorsäure einen weisseu, in

Säure unlöslichen Niederschlag hervor, so ist sie schwefelsäurehaltig; erzeugt salpetersaures Silberoxyd einen weissen, in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag, so enthält sie Salzsäure. Entwickelt die Phosphorsäure mit einigen Tropfen Salpetersäure erwärmt rothe Dämpfe, so enthielt sie eine niedrigere Oxydationsstufe des Phosphors, phosphorige Säure; zeigen sich diese Dämpfe aber, wenn man die Phosphorsäure mit Quecksilber oder Kupferfeile erwärmt, so enthält sie freie Salpetersäure. Mit $AgO,NO^5 + H^3N$ darf sie nur einen gelben, in H^3N zu farbloser Flüssigkeit löslichen Niederschlag geben; bräunt sich das Gemisch, so deutet dies ebenfalls auf Gehalt an PO^3. Mit concentrirter Schwefelsäure vermischt, darf sie Eisenvitriol nicht bräunen, sonst enthält sie NO^5. — Die aus Knochen bereitete Phosphorsäure kann auf eine vollkommene Reinheit keine Ansprüche machen, muss jedoch frei von Arsen und Schwefelsäure sein und darf durch Weingeist eine nur geringe weisse Trübung zeigen.

Anwendung. Die Phosphorsäure wird für sich innerlich und äusserlich angewandt und dient zur Darstellung des phosphorsauren Natrons, zu welchem Zwecke auch ein von Schwefelsäure freier saurer phosphorsaurer Kalk anwendbar ist.

Die Phosphorsäure kennt man noch in zwei andern Verhältnissen mit Wasser verbunden.

Wenn man das gewöhnliche dreibasische Phosphorsäurehydrat $3HO,PO^5$ bis auf 213° C. eine Zeitlang erhitzt, so bleibt eine Phosphorsäure zurück, welche nur zwei Aeq. Wasser enthält, eine zweibasische Säure ist $= 2HO, PO^5$ (Aeq. = 89) und Phosphorsäurebihydrat, auch b-Phosphorsäure, Pyrophosphorsäure, Paraphosphorsäure genannt wird. Ihre Auflösung gibt, nachdem sie mit H^3N neutralisirt worden, mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen Niederschlag und bringt in einer Auflösung von Eiweiss keinen Niederschlag hervor. Wenn man die Auflösung der Pyrophosphorsäure längere Zeit erhitzt, so geht sie in die dreibasische gemeine oder c-Phosphorsäure zurück.

Setzt man die Pyrophosphorsäure der Rothglühhitze aus, so schmilzt sie zu einer glasartigen, durchsichtigen, hygroscopischen Masse, wechle nur noch 1 Aeq. Wasser enthält und eine einbasische Säure ist; man nennt sie Phosphorsäuremonohydrat, Metaphosphorsäure oder auch a-Phosphorsäure und findet sie in den Apotheken unter dem Namen Acidum phosphoricum glaciale.

Ihre mit H^3N neutralisirte Lösung schlägt, wie die der Pyrophosphorsäure, salpetersaures Silberoxyd weiss nieder; sie unterscheidet sich von dieser aber dadurch, dass ihre Auflösung das Eiweiss zu dicken weissen Flocken coagulirt. Die Auflösung geht nach einiger Zeit, schneller durch Erhitzen in gewöhnliche Phosphorsäure über, worauf Rücksicht zu nehmen ist, wenn etwa durch Auflösung aus der eisartigen Phosphorsäure, die gewöhnliche Phosphorsäure der Apotheken, bereitet worden wäre.

Die Salze, welche die verschiedenen Phosphorsäuren mit den Basen bilden, sind verschieden von einander durch die Anzahl der Basenaequivalente, welche sie sättigen. Die gewöhnliche Phosphorsäure $= 3HO, PO^5$ erfordert unter allen Umständen 3 Aeq. Basis zur Sättigung; diese können sein:

a. 3 Aeq. fixer Basis (z. B. $3AgO,PO^5$). b. 2 Aeq. fixer Basis (Alkali) und 1 Aeq. Wasser (z. B. $2NaO, HO, PO^5$) und c. 1 Aeq. fixer Basis (Alkali) und 2 Aeq. Wasser (z. B. $CaO, 2HO, PO^5$). Diese letzteren Verbindungsverhältnisse haben die sauren phosphorsauren Salze.

In allen verhält sich demnach der Sauerstoff der Basen zu dem der Phosphorsäure wie 3 : 5. Die phosphorsauren Salze mit 3 Aeq. fixer Basis bleiben beim Glühen unverändert, die mit 2 Aeq. fixer Basis verlieren hierbei das 1 Aeq. Wasser und werden zu pyrophosphorsauren Salzen, die mit 1 Aeq. fixer Basis und 2 Aeq. Wasser werden zu metaphosphorsauren Salzen umgewandelt.

Die neutralen pyrophosphorsauren Salze enthalten unter allen Umständen 2 Aeq. fixer Basis; die sauren Salze 1 Aeq. fixer Basis und 1 Aeq. Wasser. Durch Glühen der letzteren werden metaphosphorsaure Salze gebildet, welche nur 1 Aeq. Basis auf 1 Aeq. PO^5 enthalten. (Fleitmann's und Henneberg's mono-, di-, tri-, tetra- und hexametaphosphorsaure Salze $= MO,PO^5$ — $2MO,2PO^5$ — $3MO,3PO^5$ — $4MO,4PO^5$ — $6MO,6PO^5$.)

Die gewöhnliche Phosphorsäure oder dreibasische Phosphorsäure ist als die officinelle zu betrachten. Man erkennt sie daran, dass sie nach dem Sättigen mit Ammoniak

1) mit salpetersaurem Silberoxyd einen in NO^5 löslichen gelben Niederschlag giebt,
2) mit salpetersaurem Bleioxyd einen weissen Niederschlag, der getrocknet auf Kohle geschmolzen zu krystallinischer Perle erstarrt,

3) mit Chlorcalcium einen weissen schleimigen Niederschlag, löslich in Salzsäure und aus dieser Lösung durch Ammoniak wieder fällbar,
4) mit Bittersalz, H^3N und H^4NCl einen weissen krystallinischen Niederschlag = $2MgO, H^4NO, PO^5 + 12HO$,
5) mit molybdänsaurem Ammoniak in NO^5-lösung einen gelben Niederschlag von phosph. MoO^3-Ammoniak und
6) mit essigsaurem Eisenoxyd einen gelblich-weissen Niederschlag selbst bei Gegenwart von freier Essigsäure.

Phosphorige Säure = PO^3; Aeq. = 55,
entsteht bei langsamer Verbrennung des Phosphors. Wasserfrei ein knoblauchartig riechendes Pulver, wasserhaltig ein saurer Syrup, der bei'm Erhitzen H^3P-gas entwickelt. Mit H^3N gesättigt reducirt sie aus AgO,NO^5 metallisches Silber. Die phosphorige Säure ist ein Bestandtheil der durch Aussetzen des Phosphors an die Luft gebildeten Phosphorsäure, der früher sogenannten phosphatischen Säure.

Unterphosphorige Säure = PO; Aeq. = 39,
entsteht neben H^3P und PO^5 bei'm Kochen des Phosphors mit Kali- oder Natronlauge, Baryt- oder Kalkhydrat. Ihr Hydrat = HO,PO ist ein saurer Syrup, der bei'm Erhitzen H^3P-gas und PO^5-hydrat gibt.

Kohlensäure.

Acidum carbonicum. Acide carbonique. Carbonic acid.

Syn.: Luftsäure, fixe Luft. Air fixe.

Formel. CO^2. Aeq. = 22, verdoppelt C^2O^4 = 44.

Entdecker. Black unterschied sie zuerst genauer von der gemeinen Luft (1757); doch stellte schon van Helmont (gest. 1644) mit der von ihm Gas sylvestre genannten Säure Versuche an.

Vorkommen. Die Kohlensäure findet sich frei in der Natur; in Folge der Lebens- und Verbrennungsprocesse ist sie der Atmosphäre stets beigemischt; in der Nähe von erloschenen und noch thätigen Vulkanen strömt sie aus Spalten und Rissen der Erde und kommt auch im Wasser aufgelöst zu Tage. Mit Basen verbunden findet sie sich nicht weniger häufig und bildet mit Kalk und Talkerde verbunden ganze Berge; ausserdem finden sich auch natürliche kohlensaure Salze des Natrons, Baryts, Strontians, Eisenoxyduls, Manganoxyduls, Bleioxyds und Kupferoxyds.

Darstellung.

1) Kohlensaurer Kalk, Kreide, Marmor, wird im gepulverten Zustande in einem Gasentwickelungsapparate mit verdünnter Salzsäure übergossen und das sich entwickelnde Gas mit Wasser gewaschen über Wasser in Flaschen aufgefangen.

$$CaO,CO^2 + HCl = CaCl + HO + CO^2$$

2) Es entwickelt sich eine sehr reichliche Menge Kohlensäure aus allen Flüssigkeiten, welche der geistigen Gährung unterworfen werden. Dieses Gas ist besonders rein und lässt sich ebenfalls sammeln, wenn man die Gährung in verschlossenen Gefässen vor sich gehen lässt.

3) Kohlensaure Talkerde (Magnesit) wird mit verdünnter Schwefelsäure in einem Gasentwickelungsapparate behandelt, wobei sie Kohlensäuregas und schwefelsaure Talkerde (Bittersalz) liefert.

$$MgO,CO^2 + HO,SO^3 = MgO,SO^3 + HO + CO^2.$$

Die in Freiheit gesetzte Kohlensäure, ein gasförmiger Körper, entweicht unter Aufbrausen. Die bei der gewöhnlichen Verbrennung sich bildende Kohlensäure entsteht aus dem Kohlenstoffe der verbrennlichen Körper und dem Sauerstoffe der Luft, welcher zu jedem solchen Verbrennungsprocesse erfordert wird. Ueber die Ursache der Kohlensäure-Entwickelung bei der Gährung, vergl. d. Art. Weingeist.

Den bituminösen Geruch entzieht man der aus kohlensaurer Kalk- oder Talkerde abgeschiedenen CO^2 durch Waschen mit Wasser oder durch Hindurchleiten durch Röhren die mit frischgeglühter Holzkohle erfüllt sind (Stenhouse).

Eigenschaften. Die Kohlensäure ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, farblos, von prickelndem Geruche und schwach säuerlichem Geschmack. Das Gas röthet feuchtes Lackmuspapier. Das spec. Gew. desselben ist = 1,529; ein Kubikzoll wiegt etwas mehr als ½ Gran. 1 Liter CO^2 Gas wiegt bei 0° C. und 0,760 Meter Druck 1,9675 Gramme. Das Gas ist nicht brennbar und kann das Brennen nicht unterhalten; im Gegentheil erlischt ein in dasselbe getauchtes Licht augenblicklich und lebende Wesen sterben darin sehr bald. Das ist um so mehr zu beachten, als sich kohlensaures Gas an tiefer gelegenen Orten seiner spec. Schwere wegen, in beträchtlicher Menge sammelt z. B. in Gährkellern, Brunnen, in Höhlen nahe bei Vulkanen u. s. w. Das Wasser absorbirt bei gewöhnlichem Luftdrucke sein gleiches Volumen Kohlensäuregas; bei vermehrtem

Luftdrucke und hinreichender Abkühlung lassen sich mehrere Volumen Kohlensäure mit dem Wasser verbinden.

Kohlensaures Wasser mit gleichem Volumen Kohlensäure zu erfüllen, bedarf es keiner besondern Vorrichtungen; nur ist es nöthig, das Wasser durch Auskochen von aller atmosphärischen Luft zu befreien und in das sehr kalte Wasser Kohlensäuregas zu leiten oder das Wasser einige Zeit mit einer Kohlensäure-Atmosphäre in Berührung zu lassen. Dies erreicht man z. B., wenn man in eine mit Wasser gefüllte Flasche so lange kohlensaures Gas strömen lässt, bis $^2/_3$ des Wassers herausgetreten sind; in der verstopften Flasche geht dann die Absorption leicht vor sich. Ein solches Wasser perlt beim Schütteln, röthet Lakmuspapier vorübergehend, indem die blaue Farbe durchs Trocknen wieder hervortritt, schmeckt angenehm prickelnd säuerlich und verliert die aufgenommene Kohlensäure leicht.

Sollen mehr als ein Volumen Kohlensäure im Wasser gelöst werden, so muss man hierzu besondere Vorrichtungen anschaffen, durch welche das Gas comprimirt mit dem Wasser in Berührung tritt. Bei 7 Atmosphären Druck absorbirt das Wasser 5 Volumen CO^2.

Die Kohlensäure ist kein permanentes Gas, sondern durch Druck und Kälte in den flüssigen und festen Zustand überzuführen. Bei 0° C. auf $^1/_{36}$ ihres Volumens zusammengepresst stellt sie eine durchsichtige farblose Flüssigkeit von 0,83 spec. Gew. bei 0° C. dar, welche sich mit Wasser nicht mischen lässt. Wenn man diese flüssige Kohlensäure aus einer engen Röhre hervortreibt, so verdunstet ein Theil derselben, wodurch ein so hoher Kältegrad erzeugt wird, dass ein anderer Theil der Kohlensäure gefriert, als weisser Nebel auftritt und in trockenen Gefässen aufgefangen werden kann, an deren Wände sie sich als eine weisse, weiche, schneeartige Masse anlegt. Der Gefrierpunkt der Kohlensäure liegt bei — 65° C.

Prüfung. Kohlensaures Gas muss von einer Mischung aus Chlorbaryum und Aetzammoniak oder von Natronlauge vollkommen absorbirt werden. Die Güte des kohlensauren Wassers erkennt man am Geschmack, derselbe darf nicht bituminös sein, sondern rein säuerlich, prickelnd.

Anwendung. Die Kohlensäure bildet einen Bestandtheil vieler officinellen Salze; auch im freien Zustande ist sie Arzneimittel

Sie wird gewöhnlich in Form von Brausepulvern gegeben (siehe den Artikel doppelt kohlensaures Natron) oder als CO^2haltiges natürliches oder künstliches Mineralwasser. Kohlensäuregasbäder.

Die Kohlensäure bildet mit den Basen einfach- und doppeltkohlensaure Salze. Von den erstern sind nur die Verbindungen der Säure mit den Oxyden der Alkali-Metalle im Wasser löslich. Die Auflösung derselben reagirt alkalisch; alle übrigen kohlensauren Salze sind in Wasser unlöslich. In kohlensaurem Wasser lösen sich viele kohlensaure Salze auf und bilden doppeltkohlensaure Salze. Alle kohlensauren Salze werden durch die gewöhnlichen stärkeren Säuren, als: Schwefelsäure, Salpetersäure u. s. w. zersetzt, wobei die Kohlensäure unter Aufbrausen entweicht.

Das kohlensaure Gas im freien Zustande erkennt man an dem weissen Niederschlage, welchen es im Kalkwasser erzeugt, wenn man dasselbe damit schüttelt; auch Barytwasser und Bleiessig werden durch Kohlensäure weiss gefällt.

Borsäure.

Acidum boracicum. Acide boracique.

Syn.: Boraxsäure. Sedativ Salz. Sal sedativum Hombergii. Sedative Salt.

Formel. BO^3. Aeq. = 35. Die krystallisirte = $3HO,BO^3$. Aeq. = 62.

Entdecker. Homberg, im Jahre 1702.

Vorkommen. Die Borsäure findet sich frei in der Natur gebildet im Toscanischen, wo sie in kleinen heissen Seeen, welche mit Vulkanen in Beziehung stehen, aufgelöst vorkommt. Die am Rande derselben durch Verdunsten des Wassers abgesetzte feste Säure ist unter dem Namen Sassolin bekannt. Ausserdem kommt sie an Basen gebunden vor, z. B. an Natron als Tinkal, an Talkerde im Boracit, auch im Datolith, Botryolith u. s. w.

Darstellung. Sie bildet sich, wenn Bor bis zu 300° C. an der Luft erhitzt wird. Man gewinnt die Borsäure entweder durch Zersetzung des Borax mit einer starken Säure oder durch Reinigung der natürlich vorkommenden Borsäure. — 40 Theile Borax werden in 100 Theilen kochenden Wassers gelöst und der noch heissen Lösung 25 Theile Salzsäure von gewöhnlicher Stärke zugemischt. Nach dem Erkalten ist die Borsäure grösstentheils krystallinisch

abgeschieden. Die hiervon erhaltene Mutterlauge wird bis auf die Hälfte verdampft, wodurch noch ein Antheil Säure gewonnen wird, welchen man zugleich mit dem ersten in so viel (5 Th.) kochenden Wasser löst, als zur Lösung erforderlich ist. Die nach dem langsamen Erkalten krystallisirte, auf einem Seihetuche gesammelte und mit kaltem destillirten Wasser gewaschene Säure wird getrocknet. Die hiervon abgelaufene Flüssigkeit enthält noch Säure aufgelöst, welche durch ferneres Abdampfen gewonnen werden kann. Die zweite Operation kann man mit der im Handel vorkommenden rohen Säure vornehmen, unter der Vorsicht, dass man die heisse Auflösung vor dem Erkalten filtrirt.

Erklärung. Der Borax ist zweifaches borsaures Natron mit Krystallwasser $= NaO, 2BO^3 + 10HO$. Bei'm Vermischen einer Auflösung desselben mit Chlorwasserstoffsäure bildet sich Chlornatrium und Wasser und die mit dem Natron verbundene Borsäure wird abgeschieden. Anfangs bleibt die heisse Flüssigkeit unverändert; bei'm Erkalten scheidet sich die schwerlösliche Borsäure in Form krystallinischer Blättchen aus.

$$NaO, 2BO^3 + HCl = NaCl + HO + 2BO^3.$$

Eigenschaften. Das Hydrat der Borsäure $= HO,BO^3 + 2HO$ krystallisirt aus seiner Auflösung in weissen, perlmutterglänzenden, durchscheinenden, biegsamen, sich fettig anfühlenden Blättchen, welche sechsseitige Tafeln darstellen, ist ohne Geruch, schmeckt mehr bitterlich-kühlend als säuerlich und röthet das blaue Lakmuspapier sehr schwach. Es enthält 44 Procent Wasser, von dem es bei 100° C. einen Theil verliert, so dass eine Verbindung $= 3HO,2BO^3$ zurückbleibt, welche noch 27 Procent Wasser enthält. Bei 160—180° C. getrocknet bleibt $HO,2BO^3$ (entsprechend dem wasserfreien Borax $NaO,2BO^3$). Das letzte Hydratwasser verliert die Borsäure bei der Glühhitze und stellt dann ein durchsichtiges, sprödes und sehr hartes feuerbeständiges Glas dar, während das Borsäurehydrat mit den Wasserdämpfen sich verflüchtigt. 1 Theil krystallisirte Borsäure erfordert bei 19° C. 25,66 Th. Wasser zur Auflösung, bei der Siedhitze aber wird 1 Theil von 2,97 Theilen Wasser gelöst. Die Auflösung färbt das Curcumapapier braun, die braune Färbung bleibt selbst nach dem Eintauchen in Säuren. Auch in Weingeist und Oelen ist sie ziemlich leicht löslich; die weingeistige Auflösung brennt mit einer schönen gelbgrünen Flamme.

Prüfung. Die Borsäure muss sich in Weingeist völlig lösen. Die Niederschläge, welche durch Baryt- und Silberlösung in ihrer Auflösung entstehen, müssen in Salpetersäure löslich sein, sonst zeigt das erste Reagens eine Verunreinigung mit Schwefelsäure, das zweite eine solche durch HCl an.

Anwendung. Die Borsäure wird für sich innerlich als Arzneimittel gebraucht. Dochte zu Lichtern in ihre Auflösung getaucht, zeichnen sich durch vollständige Verbrennlichkeit aus. Sie ist ferner ein Bestandtheil des officinellen Borax.

Mit den Basen bildet sie die borsauren Salze, in denen sich der Sauerstoff der Basis zu dem der Säure wie 1 : 3 verhält, wenn die Salze normal sind. Alle sind, mit Ausnahme der Alkalisalze, in Wasser schwer löslich oder unauflöslich, leicht löslich in Säuren. In den wässerigen Auflösungen ist die Verwandtschaft der Borsäure zu den Basen sehr gering, da die Salze durch die meisten Säuren, ja manche derselben schon durch das Wasser zersetzt werden. In der Glühhitze zersetzt die Borsäure aber alle Salze mit flüchtigen Säuren.

Man erkennt die freie Borsäure leicht an der grünen Farbe, welche sie der Weingeistflamme ertheilt; ist sie mit Basen verbunden, so müssen diese vor dem Anzünden des Weingeistes an Schwefelsäure gebunden werden, um BO^3 in Freiheit zu setzen.

Kieselsäure oder Kieselerde.

Acidum silicicum. Terra silicea. Silicia.

Formel. SiO^2. Aequivalent = 30.

Geschichtliches. Pott nahm zuerst 1746 die Kieselerde als eigenthümliche Erde an, deren Verschiedenheit von Thonerde und Kalk Cartheuser, Scheele und Bergman bewiesen. Smithson betrachtete 1811 diese Erde zuerst als eine schwache Säure. Berzelius gab ihr die Formel SiO^3; L. Gmelin u. A. die Formel SiO^2.

Vorkommen. In solcher Menge, dass sie den grössten Theil der bekannten Erdrinde bildet. Im reinsten Zustande im Bergkrystall, weniger rein im Quarz, Feuerstein, Chalcedon, Hornstein, Achat, Carneol, Jaspis, Opal u. s. w. Mit Basen verbunden bildet sie die sogenannten Silicate, die auf der Erde in zahlreichen Arten, häufig massenhaft vorkommen z. B. die Feldspäthe. Vergl. bei Silicium.

Sie findet sich in 2 Modificationen:

a) als krystallisirte Kieselerde, Krystallkieselerde, zu welcher Bergkrystall, Quarz, Amethyst, Kascholong, Eisenkiesel, Jaspis, Kieselschiefer und Hornstein gehören und

b) als amorphe Kieselerde, die sich namentlich in den Opalen, Kieselsintern, Infusorienkieselpanzern und den verkieselten Hölzern findet.

Der Chalzedon und Feuerstein sind Gemenge von amorpher mit krystallisirter Kieselerde.

Alle auf nassem Wege chemisch abgeschiedene Kieselerde gehört zur amorphen Modification.

Beide Kieselerdemodificationen sind im reinsten Zustande farblos, geschmack- und geruchlos, ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, erst in der durch Sauerstoffgas angefachten Weingeistflamme oder im Knallgasgebläse zu einer klaren Glasperle schmelzbar, in gewöhnlichem Feuer aber unschmelzbar. Die krystallisirte Modification erscheint in Formen des 3 und 3gliedrigen Systems (hexagonal).

Der Bergkrystall bildet wasserklar durchsichtige sechsseitige Säulen mit 6 Flächen zugespitzt; die Grundform derselben ist ein stumpfes Rhomboëder.

Selten findet sich die Kieselerde triklinometrisch krystallisirt (Vestan der Mineralogen). Die Krystallkieselerde ist sehr hart, jedoch weicher als Diamant, Sapphir und Topas. Spec. Gew. des Bergkrystalls = 2,652 bei 4° C. im luftleeren Raume (Leroyer und Dumas).

Chemisch unterscheidet sich die Krystallkieselerde von der amorphen durch ihre Unlöslichkeit in wässerigen Alkalien, daher man sie auch als unlösliche Modification von der löslichen amorphen unterscheidet.

Die amorphe Kieselerdemodification ist halbdurchsichtig oder durchscheinend, zeigt einfache Strahlenbrechung, ist viel weicher als Quarz und hat nur ein spec. Gewicht = 2,1. Sie löst sich in kochender Kalilauge oder Natronlauge leicht auf und wird aus dieser Lösung durch überschüssigen Salmiak in weissen Flocken, als Kieselerdehydrat wieder abgeschieden.

Wird feingepulverte Krystallkieselerde mit kohlensaurem Kali oder kohlensaurem Natron im Platintiegel bis zum Schmelzen erhitzt, so hinterbleibt kieselsaures Kali (Kaliwasserglas) oder kieselsaures Natron (Natronwasserglas), welche sich in kochendem Wasser lösen und sich nun wie Lösungen der amorphen Kieselerde verhalten. Vollständig wird die Kieselerde aus diesen alkalischen Lösungen durch Ansäuern mit Salzsäure, Abdampfen zur staubigen Trockne. Auskochen des Rückstandes mit wässeriger Salzsäure und Auswaschen mit Wasser geschieden. So bleibt sie als ein weisses, rauh anzufühlendes Pulver zurück, löslich in kochender Kalilauge, unlöslich in Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure. Alle mit der Kieselsäure verbunden gewesenen Basen (Kali, Natron, Kalk, Talkerde, Thonerde, Eisenoxyd, Manganoxydul u. s. w.) bleiben bei dieser Behandlung in der Salzsäure gelöst zurück. Diese Operation führt in der chemischen Analyse den Namen der Aufschliessung der Silicate; Feldspathe, Glimmer, Hornblenden, Augite, Thone, Meerschaum, Serpentin, Porcellan, Gläser, Schlacken u. s. w. bringt man auf diese Weise zur Auflösung. Wegen der Auflöslichkeit der amorphen Kieselerde in Alkalien dürfen concentrirte Laugen des Kalis oder Natrons nicht in Glas- und Porzellangefässen gekocht, nicht mit Glasstäben oder Porzellanspateln umgerührt werden. Verdünnte alkalische Laugen greifen gutes Porzellan nicht mehr an, aber das Glas der Kochflaschen. Aus diesem Grunde werden Kalilauge, Natronlauge, ja selbst Aetzammoniakflüssigkeit bei'm Aufbewahren in Glasgefässen kieselerdehaltig.

Die Gläser sind nicht reine Kali- oder Natronsilicate, sondern Doppelsilicate aus kiesels. Kali mit kiesels. Kalk (Kalkkaliglas), kiesels. Natron mit kiesels. Kalk (Kalknatronglas) oder aus kiesels. Kali mit kiesels. Bleioxyd (Bleioxydkaliglas) oder kieselsaurem Natron mit kieselsaurem Bleioxyd (Bleioxyd-Natronglas), kiesels. Alkali mit kiesels.

Zinkoxyd (Zinkoxydalkaliglas), kiesels. Alkali mit kiesels. Kobaltoxyd (Smalteglas) u. s. w.

Die amorphe Kieselerde kann sich auch in Salzsäure lösen, sobald sie aus ihrer Lösung in verdünnter Kali- oder Natronlauge durch einen Ueberschuss verdünnter Salzsäure vom Alkali getrennt wird. Aus einer solchen Lösung von salzsaurer Kieselerde wird durch überschüssiges Ammoniak die Kieselerde in hydratischen weissen Flocken gefällt; eine kleine Menge Kieselerde, etwa $^1/_{10000}$, bleibt in der salzhaltigen Flüssigkeit gelöst.

Kalkwasser trübt diese Lösung nach einiger Zeit, wegen Bildung von unlöslichem kieselsauren Kalk. Ist die durch Abdampfen mit Salzsäure abgeschiedene Kieselerde getrocknet und schwach geglüht worden, so löst sie sich kaum noch in Wasser (etwa $^1/_{25000}$) und dies nur in Folge einer hartnäckig anhängenden kleinen Menge von Alkali (überkieselsaurem Alkali).

Eine gesättigte Kieselerdelösung erhält man bei'm Auflösen des Schwefelsiliciums in kaltem Wasser. Es entwickelt sich dabei unter Zischen Schwefelwasserstoffgas und die durch Kochen davon befreite filtrirte Lösung ist eine neutral reagirende geschmacklose Auflösung von Kieselerde in Wasser.

$$SiS^2 + 2HO = SiO^2 + 2HS$$
$$\text{und } SiO^2 + xHO = \text{Aqua silicata.*)}$$

Die meisten gemeinen Quellwässer enthalten eine kleine Menge Kieselerde gelöst, etwa 0,060 Gramme SiO^2 im Liter.

Fluorwasserstoffsäure, auf Kieselerde gegossen, gibt Fluorsiliciumgas SiF^2 und Wasser: $2HF + SiO^2 = 2HO + SiF^2$.

Trifft letzteres mit grösseren Mengen von Wasser zusammen, so erzeugt sich Kieselflusssäure unter Abscheidung eines Theils der Kieselerde in Gallertflocken. Anstatt des Fluorwasserstoffs kann man auch eine Mischung von Fluorcalcium, concentrirter Schwefelsäure und Kieselerde erhitzen, um Fluorsiliciumgas zu entwickeln.

Arsenige Säure.

Acidum arsenicosum. Acide arsenieux. Arsenious Acid.

Syn.: Weisser Arsenik. Arsenicum album. Oxydum arsenii. Giftmehl. Hüttenrauch.

Formel. AsO^3. Aequivalent = 99.

Geschichtliches. Erst seit dem 11. Jahrhundert n. Chr. bekannt.

Vorkommen. Die freie arsenige Säure findet sich in der Natur als Arsenikblüthe.

---

*) Das hierzu nöthige Schwefelsilicium erhält man durch Erhitzen eines Gemenges von amorpher Kieselerde und $^1/_2$ Theil Kienruss unter Schwefelkohlenstoffdampf bei Hellrothgluht in der Porzellanröhre. Das sublimirte SiS^2 bildet asbestartige weisse Krystalle.

Darstellung. Wenn Arsen an der Luft so weit erhitzt wird, dass es sich verflüchtigt, zieht es den Sauerstoff derselben an und bildet arsenige Säure, welche in weissen Dämpfen auftritt und sich als ein weisses Pulver an kalte Gegenstände anlegt. Auf diese Weise wird arsenige Säure im Grossen erhalten, wenn arsenikhaltige Erze geröstet werden und man die Arbeit in eigenen Oefen mit langen Rauchfängen, den sogenannten Giftfängen, vornimmt. Die auf diese Weise erhaltene unreine Säure wird durch Sublimation in eisernen Gefässen gereinigt.

Eigenschaften. Die arsenige Säure stellt entweder ein weisses Pulver dar, oder eine spröde glasartige Masse, welche mit der Zeit undurchsichtig porzellanartig wird. Die glasartig durchsichtige Säure nennt man amorphe arsenige Säure; das Undurchsichtigwerden hängt mit einer Krystallisation der AsO^3 zusammen. Die arsenige Säure krystallisirt in zwei verschiedenen Formen, entweder als 6seitige Tafeln (rhombisch) oder als regelmässige Oktaëder und Tetraëder. Das spec. Gew. der oktaëdrischen arsenigen Säure ist = 3,7202, das der amorphen, glasartig durchsichtigen = 3,7026 (Karsten). Sie verflüchtigt sich bei'm Erhitzen in weissen geruchlosen Dämpfen, wenn diese mit keinem Körper in Berührung kommen, der ihnen Sauerstoff entzieht. Auf glühenden Kohlen verflüchtigt, verbreitet sie einen knoblauchartigen Geruch. In Wasser löst sie sich schwierig auf und zwar die glasartige schwieriger, als die porzellanartige. Erstere bleibt unter Wasser aufbewahrt glasartig durchsichtig. Eine bei mittlerer Temperatur gesättigte wässerige Auflösung, welche man dadurch erhält, dass man Wasser mit überschüssiger feingepulverter Säure längere Zeit kocht, dann auf gewöhnliche Temperatur erkalten lässt, enthält in 50 Theilen Wasser 1 Theil arsenige Säure gelöst; bei'm Siedepunkte wird 1 Theil AsO^3 von 12 Theilen Wasser gelöst. Die Auflösung schmeckt herb und schwach metallisch, hintennach süsslich und röthet sehr schwach Lakmuspapier. Die arsenige Säure ist eines der heftigsten scharfen Gifte.

Prüfung. Die glasartige arsenige Säure ist gewöhnlich als rein zu betrachten; der im Handel vorkommende gemahlene weisse Arsenik aber ist fast immer mit Gyps oder Schwerspath vermischt, welche zurückbleiben, wenn man eine Probe der Säure in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt. Mitunter ist die arsenige Säure des Handels antimonoxydhaltig.

Anwendung. Die arsenige Säure wird als Arzneimittel, sowohl innerlich als äusserlich angewandt. Sie gehört zu den direkten Giften und muss, den Landesgesetzen gemäss, höchst vorsichtig und noch besonders von anderen Giften getrennt aufbewahrt werden. Ihr Verkauf zum Vertilgen von Ratten und Mäusen (als Rattengift) ist ebenfalls bestimmten Gesetzen unterworfen und zu diesem Zwecke wohl ganz zu verdrängen, da man in der Phosphorlatwerge ein gutes Ersatzmittel besitzt.

Mit den Basen bildet die arsenige Säure Salze, in welchen der Sauerstoff der Base zu dem der Säure sich wie 1 : 3 bis 2 : 3 verhält. Sie wird schon durch schwache Säuren aus ihren Salzen abgeschieden. Diese sind, bis auf die alkalischen Salze, in Wasser unlöslich und zeichnen sich dadurch aus, dass sie auf glühende Kohlen geworfen, den eigenthümlichen knoblauchartigen Geruch entwickeln.

Die Auffindung der arsenigen Säure ist in gerichtlicher Hinsicht sehr wichtig. Man erkennt die AsO^3 in ihrer Auflösung durch Schwefelwasserstoffwasser, welches sie gelb färbt, und in welcher ein gelber Niederschlag entsteht, wenn man sie vor oder nachher mit einer anderen Mineralsäure, am besten mit HCl vermischt. Schwefelsaures Kupferoxydammoniak bringt in ihrer Auflösung einen gelbgrünen Niederschlag hervor und salpetersaures Silberoxyd-Ammoniak schlägt sie gelb nieder. Ausser diesen charakteristischen Kennzeichen ist der knoblauchartige Geruch sehr zu beachten, den sowohl die freie Säure, als ihre Salze auf glühenden Kohlen erzeugen. Um aber mit Bestimmtheit die Anwesenheit der arsenigen Säure nachzuweisen, ist es nöthig, sie zu Arsen zu reduciren, welches auf folgende Weise ausgeführt wird.

1) Wenn man die arsenige Säure in Substanz zur Untersuchung hat, gibt man die Probe in ein enges, trockenes, an einer Seite zugeschmolzenes, oder auch mit einer kleinen Glaskugel versehenes Röhrchen und bedeckt sie mit einer Lage einzelner gut ausgeglühter Holzkohlensplitterchen, so, dass die Dämpfe der Probe dieselben berühren müssen. Nachdem man die Kohlensplitterchen über der Spirituslampe mit dem Löthrohre zum Glühen gebracht hat, erhitzt man die Probe; die Dämpfe der arsenigen Säure kommen mit der glühenden Kohle in Berührung und werden reducirt; das Arsen legt sich etwas oberhalb der Kohle als ein metallglänzender Ring an, der sich durch Erhitzen weiter treiben lässt;

2) man reducirt die Probe oder die Flüssigkeit, welche auf Gehalt an arseniger Säure geprüft werden soll, in einem sogenannten Marsh-schen Apparate, welcher aus einem kleinen Gasentwickelungsgefässe besteht, in welchem man aus Zink und verdünnter Schwefelsäure, von deren Reinheit man sich vorher überzeugte, Wasserstoffgas entwickelt. Die Mündung des Gefässes wird durch einen Kork und eine rechtwinklig gebogene Glasröhre geschlossen, welche mit ihrer 2—3 Linien weiten Oeffnung eben in das Glas reicht und deren entgegengesetzte Mündung in eine enge Spitze ausgezogen ist Während der raschen Wasserstoffgasentwickelung gibt man die Probe in die Mischung, schliesst mit der Röhre und zündet bald nachher das ausströmende Gas an; die Flamme lässt man an eine kalte Porzellanplatte treten, an welche sich spiegelnde Arsenflecke legen werden, wenn die Probe Arsen enthielt. Das austretende Wasserstoffgas leitet man zweckmässig erst durch eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre, um die Feuchtigkeit zu entfernen; das Eingiessen der auf Arsenik zu prüfenden Flüssigkeit in den Apparat geschieht besser durch eine durch den Kork gesteckte Trichterröhre. Glüht man das aus der Chlorcalciumröhre in die mit enger Oeffnung versehene Glasröhre tretende Gas, so setzt es jenseits der glühenden Stelle einen Ring metallischen Arsens ab. Obgleich diese Methode sehr einfach ist, so hängt das Gelingen doch von einer gewissen Uebung ab und ausserdem tritt noch der Fall ein, dass Antimon und seine Verbindungen dem Arsen sehr ähnliche Flecken auf diese Weise erzeugen. Arsenflecken lösen sich in einer wässerigen Lösung des unterchlorigsauren Natrons; Antimonflecken sind darin unlöslich. Salpetersäure und Schwefelwasserstoff stören die Marsh'sche Arsenprobe.*)

Die Arsensäure = AsO^5, (Aeq. = 115)

erhält man, wenn man die arsenige Säure mit Königswasser behandelt, die Auflösung bis zur Trockne verdunstet und gelinde glüht. Sie stellt in diesem Zustande eine weisse, durchsichtige, stark sauer schmeckende, an der Luft zerfliessende, nicht flüchtige Masse dar, welche ebenfalls höchst giftig wirkt. Sie unterscheidet sich von der arsenigen Säure noch dadurch, dass ihre zuvor durch Aetzammoniak genau gesättigte Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd einen braunrothen Niederschlag gibt und der durch Schwefelwasserstoff in

*) Die verdächtigen organischen Massen geben, falls sie arsenige Säure enthalten, bei'm Destilliren mit starker Salzsäure flüchtiges Chlorarsen $AsCl^3$, welches im Destillate durch HS zersetzt wird. Aus dem gefällten AsS^3 lässt sich durch Schmelzen mit $NaO,NO^5 + NaO,CO^2$ arsensaures Natron darstellen, das, mit SO^3 gekocht von NO^5 befreit, in den Marsh'schen Apparat gebracht wird.

ihrer Lösung bewirkte Niederschlag heller gelb ist, als der mit arseniger Säure entstehende, auch zu seiner Bildung eine viel längere Einwirkung des HS erfordert. Auf Kohle geglüht verbreitet sie ebenfalls knoblauchartig riechende Dämpfe und in dem Marsh'schen Apparate gibt sie Arsenflecken und Arsenspiegel, wie die arsenige Säure. Für sich geglüht zerfällt sie in arsenige Säure und Sauerstoffgas. Mit Bittersalz und Ammoniak geben die arsensauren Salze einen weissen krystallinischen Niederschlag von arsensaurer Ammoniak-Talkerde = $2MgO, H^4NO, AsO^5 + 12HO$.

Antimonige Säure.

Acidum stibiosum.

Formel. SbO^4. Aequivalent = 154.

Geschichtliches. Die antimonige Säure in unreinem Zustande als Antimonasche (cinis Antimonii) ist schon in den ältesten Zeiten bekannt gewesen.

Darstellung. Durch starkes Glühen der Antimonsäure. Die unreine antimonige Säure, Spiesglanzasche, entsteht, wenn Schwefelantimon bei Luftzutritt unter beständigem Rühren so lange gelinde erhitzt, geröstet, wird, bis sich keine schweflige Säure mehr entwickelt. Zu diesem Zwecke muss das Schwefelantimon sehr fein gepulvert sein und auf einem möglichst flachen Gefässe nur so stark erhitzt werden, dass es nicht zusammenfliesst.

Erklärung. Die Antimonsäure = SbO^5 verliert durch starkes Glühen 1 Aeq. Sauerstoff und reducirt sich zu SbO^4. — Wenn man Schwefelantimon = SbS^3 an der Luft erhitzt, so verbindet sich der Sauerstoff derselben mit dem Schwefel zu schwefliger Sänre und mit dem Antimon zu Antimonoxyd = SbO^3. Dieses nimmt durch fortgesetztes Erhitzen noch mehr Sauerstoff auf und wandelt sich in antimonige Säure um.

Eigenschaften. Die reine antimonige Säure stellt ein blendend weisses Pulver dar, welches geschmack- und geruchlos, in Wasser und Säuren fast unlöslich ist und Lakmuspapier röthet. Spec. Gew. = 6,695. — Bei'm Erhitzen wird sie gelb, bei'm Erkalten wieder weiss; sie ist unschmelzbar und nicht flüchtig. — Die Spiesglanzasche ist aschgrau und enthält neben antimoniger Säure veränderliche Mengen von Schwefelantimon und Antimonoxyd.

Prüfung. Die antimonige Säure muss die angegebenen Eigenschaften haben und darf, mit verdünnter Salzsäure digerirt, an diese kein Antimonoxyd oder ein anderes Metalloxyd abgeben, was durch Schwefelwasserstoffgas oder Schwefelammonium in der abfiltrirten Säure erkannt wird.

Anwendung. Die antimonige Säure für sich ist nicht officinell; sie macht aber einen Bestandtheil des Stibium oxydatum album mancher Pharmacopöen aus.

Die antimonige Säure kann auch als antimonsaures Antimonoxyd = SbO^3, $SbO^5 = Sb^2O^8$ betrachtet werden. Schmelzt man nämlich antimonige Säure mit überschüssigem NaO,CO^2, so entzieht Wasser, in grosser Menge einwirkend, vorzüglich Antimonoxydnatron, mit wenig antimonsaurem Natron, während antimonsaures Natron mit wenig Antimonoxydnatron ungelöst bleibt (Mitscherlich). Wöhler nennt das Oxyd SbO^3 antimonige Säure. (Ueber dieses Antimonoxyd siehe später bei den basischen Oxyden).

Antimonsäure.

Acidum stibicum.

Formel. SbO^5. Aequivalent = 162.

Entdecker. Berzelius, im Jahre 1811.

Vorkommen. In der Natur findet sich die Antimonsäure fertig gebildet als Antimonocker.

Darstellung. 1 Theil feingepulvertes Antimon wird mit 5 Theilen feingepulvertem salpetersauren Kali innig gemengt und die Mischung nach und nach in einen glühenden hessischen Tiegel eingetragen. Die geglühte Masse wird mit destillirtem Wasser so lange gewaschen, als dieses noch etwas aufnimmt, der Rückstand dann mit Salpetersäure digerirt, wieder vollkommen ausgewaschen, getrocknet und gelinde geglüht.

Erklärung. Wenn Antimon mit salpetersaurem Kali in einen glühenden Tiegel getragen wird, so tritt Verpuffung ein, daher sowohl die Masse nur in kleinen Quantitäten in den Tiegel getragen werden, als der Rest vor umher fliegenden Funken geschützt wer-

den muss. Die Verpuffung ist Folge der Oxydation des Antimonmetalls, welche auf Kosten des Sauerstoffes der Salpetersäure und unter Entwickelung von Stickgas vor sich geht. Das Produkt der Oxydation, die Antimonsäure, verbindet sich mit dem freigewordenen Kali des Salpeters. Durch Auswaschen mit Wasser wird der überschüssige Salpeter, das gebildete salpetrigsaure Kali, so wie ein Theil antimonsaures Kali entfernt, während ein saures antimonsaures Kali zurückbleibt, welchem durch Digestion mit Salpetersäure der letzte Antheil Kali entzogen wird. Durch gelindes Glühen wird der letzte Antheil Wasser entfernt. Starkes Glühen ist zu vermeiden, weil hierdurch die SbO^5 in SbO^4 und O zerlegt wird.

Eigenschaften. Die Antimonsäure ist ein blassgelbes, geruch- und geschmackloses Pulver von 6,525 spec. Gewicht. In Wasser ist sie unlöslich, röthet dessenungeachtet feuchtes Lakmuspapier. Bei'm gelinden Erhitzen wird sie dunklergelb; bei stärkerem Erhitzen verliert sie ohne zu schmelzen ein Aequivalent Sauerstoff und reducirt sich zu antimoniger Säure.

Mit Wasser bildet sie eine Verbindung, das Antimonsäurehydrat = HO,SbO^5, welches man erhält, wenn die Flüssigkeit, welche bei'm Auslaugen der oben durch Verpuffung erhaltenen Masse klar filtrirt, mit Salpetersäure gesättigt und der erhaltene Niederschlag ausgewaschen und getrocknet wird. Die Auflösung enthält antimonsaures Kali, welches durch die Salpetersäure zersetzt wird unter Bildung von salpetersaurem Kali und Abscheidung von Antimonsäurehydrat. Dieses war in früheren Zeiten unter dem Namen Perlmaterie, Materia perlata Kerkringii officinell. Es ist ein weisses zartes geschmackloses Pulver, welches sich so viel in Wasser löslich zeigt, dass die Lösung Lakmuspapier schwach röthet. Bei'm Glühen verliert es das Wasser und wird gelb.

Prüfung auf Verunreinigungen wie bei der antimonigen Säure.

Die Salze, welche die Antimonsäure mit den Basen bildet, sind bis auf die neutralen Salze der Alkalien unlöslich in Wasser; die sauren sind sämmtlich unlöslich. In den neutralen verhält sich der Sauerstoff der Base zu dem der Säure wie 1 : 5. Das saure antimonsaure Kali macht einen Bestandtheil des Stibium oxydatum album (Kali stibicum) einiger Pharmacopöen aus.

Fremy unterscheidet eine gewöhnliche Antimonsäure und eine Metantimonsäure. Die letztere entsteht bei'm Verbrennen

des Sb im Chlorgas und Mischen des dabei gebildeten $SbCl^5$ mit Wasser; sodann bei'm Schmelzen der officinellen gewöhnlichen SbO^5 mit überschüssigem Aetzkali. Das Metantimonsäurehydrat $= SbO^5 + 4HO$ löst sich leicht in HCl, die gemeine SbO^5 nur schwierig. Metantimonsaures Kali $= 2KO,SbO^5$ fällt Natronlauge krystallisch.

Mangansäure $= MnO^3$, Aeq. $= 51,6$,
ist für sich nicht bekannt. Ihr mit grüner Farbe im Wasser lösliches Kalisalz KO,MnO^3 ist das sogenannte Chamaeleon minerale.

Uebermangansäure $= Mn^2O^7$, Aeq. $= 111,2$.
Ihr mit purpurrother Farbe im Wasser lösliches Kalisalz KO,Mn^2O^7 gibt mit HO,SO^3 behandelt diese Säure als flüchtige grünlichschwarze Flüssigkeit, welche violette Dämpfe gibt und höchst oxydirend wirkt. Sie ist das kräftigste Desinfectionsmittel. Das Kalisalz dient als Reagenz.

Chromsäure $= CrO^3$, Aeq. $= 50,1$.
Zinnoberrothe Prismen, an der Luft zerfliesslich. Zerfällt in der Hitze in Sauerstoffgas und grünes Chromoxyd. Erglüht im Alcoholdampf und wird hierbei ebenfalls in Cr^2O^3 verwandelt. Das saure chromsaure Kali $KO,2CrO^3$ dient als Reagenz.

Molybdänsäure $= MoO^3$, Aeq. $= 72$.
Farblos, schmelzbar, in Nadeln sublimirbar. Molybdänsaures Ammoniak dient als Reagenz auf Phosphorsäure.

c) Basische Oxyde.

Die basischen Oxyde oder Sauerstoffbasen sind meistens Metalloxyde, nur das Ammoniumoxyd ist die Verbindung des hypothetischen zusammengesetzten positiven Radicals Ammonium H^4N mit Sauerstoff. Sie bilden mit den Sauerstoffsäuren vereinigt die Sauerstoffsalze.

Die Basen, welche durch die Verbindung der Alkali- und Erdalkalimetalle mit Sauerstoff gebildet werden (die Alkalien und Erdalkalien) sind im Wasser mehr oder weniger löslich und stellen die blaue Farbe des durch Säure gerötheten Lakmuspapiers wieder her. Die basischen Oxyde der Erd- und Schwermetalle sind im Wasser unlöslich und bilden erst mit gewissen Säuren im Wasser lösliche Salze.

Ammoniumoxyd.

Ammonium oxydatum. Oxydum Ammonii.

Formel. H^4NO. Aequivalent $= 26$.

Geschichtliches. Berzelius stellte zuerst die Theorie auf, dass in den Verbindungen des Ammoniaks mit Sauerstoff-

säuren Ammoniumoxyd anzunehmen sei, entstanden durch innigeres Zusammentreten von Ammoniak H^3N mit Wasser HO zu H^4NO. Dieses sogenannte Ammoniumoxyd kennt man nur in Verbindung mit Säuren und es zerfällt bei'm Freiwerden in Ammoniak und Wasser.

Manche Chemiker, namentlich A. Geuther, betrachten das Ammoniak H^3N als die Basis der Ammoniaksalze und bezeichnen dasselbe als eine Wasserstoffbasis, die sich mit Wasserstoffsäuren direct, mit den Sauerstoffsäuren nur durch Vermittelung des sauerstoffhaltigen Wassers verbinden könne.

Ammoniak.

Ammoniacum. Ammoniaque. Ammonia.

Syn.: Aetzendes Ammonium. Ammonium causticum, flüchtiges Laugensalz. **Ammoniakgas.** Sal Alkali volatile. **Alcohol der Salpetersäure.**

Formel. H^3N. Aequiv. = 17.

Entdecker. Das reine Ammoniakgas entdeckte Priestley 1774, das wässerige Ammoniak kannten schon Kunkel (1716) und Black im Jahre 1756. Den Namen erhielt es von dem schon Geber bekannten Salmiak; bei Dioscorides und Plinius bedeutet sal ammoniacum nur eine Art des gewöhnlichen Steinsalzes (Kopp).

Vorkommen. Das Ammoniak findet sich nicht frei in der Natur; aber an Chlorwasserstoffsäure gebunden im vulkanischen Salmiak; als Salmiak und an Phosphorsäure gebunden in den meisten Flüssigkeiten und Secretionen des thierischen Körpers; als kohlensaures Ammoniak unter den Fäulnissproducten stickstoffhaltiger Körper; nach Reichardt enthalten die frischen Pflanzensäfte allgemein Ammoniak und Salpetersäure in Salzform gelöst.

Bildung. Es bildet sich bei der trockenen Destillation aller stickstoffhaltigen organischen Körper (auch der Steinkohlen) und tritt hier mit Kohlensäure verbunden auf. Es entsteht ferner beim Rosten des Eisens und findet sich fast allen natürlich vorkommenden Eisenoxyden und den eisenoxydhaltigen Thonarten beigesellt. Ammoniak entsteht bei Zersetzung von cyansauren

und blausauren Salzen (siehe bei diesen), so wie durch Reduction salpetersaurer Salze.

Darstellung. Man erhält das Ammoniakgas rein, wenn 1 Th. Chlorammonium (Salmiak) mit 1 Th. Aetzkalk, der mit $^1/_3$ seines Gewichts Wasser besprengt wird, damit er zu Pulver zerfällt, in einem Kolben von Gusseisen gut gemengt und das Gemisch der Destillation unterworfen wird. Der Kolben ist zu diesem Zwecke mit einem eisernen Rohre luftdicht verbunden und überhaupt luftdicht verschlossen. Durch ein Bleirohr setzt man mit dem eisernen Rohre eine zweihalsige Vorlage in Verbindung, deren zweiter Mündung ein Glasrohr eingekittet ist, welches das Gas durch eine mit trockenem Aetzkali gefüllte Röhre leitet, durch welche es in die mit Quecksilber gefüllte pneumatische Wanne tritt, wo es in mit Quecksilber gefüllten Glasflaschen aufgefangen wird. Die Gasentwickelung geht anfangs leicht von Statten, erfordert aber später eine bedeutende Erhitzung, die fast bis zum Glühen des im freien Feuer liegenden Kolbens gesteigert werden muss, um alles H^3N auszubeuten.

Erklärung. Salmiak ist Chlorammonium = H^4NCl oder chlorwasserstoffsaures Ammoniak = H^3N,HCl. Aetzkalk ist Calciumoxyd, welches durch Besprengen mit Wasser zu Calciumoxydhydrat CaO,HO zerfällt. Dieses Besprengen mit Wasser ist nicht durchaus erforderlich; man kann auch 1 Th. Salmiak für sich mit 2 Theilen feingepulverten ungelöschten Aetzkalk mischen; die vollkommene Zersetzung erfordert dann aber noch stärkere Erhitzung. Die Wechselzersetzung geschieht nach der Gleichung

$$H^4NCl + CaO = H^3N,HO + CaCl.$$

Die erste Vorlage ist bestimmt, den sich allenfalls unzersetzt verflüchtigenden Salmiak und einen Theil des Wassers aufzunehmen. In dem Rohre, welches mit Aetzkali gefüllt ist, giebt das noch feuchte Ammoniakgas den Rest des Wasserdampfs ab und es wird endlich über Quecksilber aufgefangen, weil es vom Wasser sehr begierig und in grosser Menge absorbirt wird. (Vergl. S. 392.)

Eigenschaften. Das Ammoniak ist bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas, welches aus 1 Volumen Stickgas und 3 Volumen Wasserstoffgas besteht, die sich zu 2 Volumen verdichtet haben. Es ist farblos, riecht höchst stechend eigenthümlich (ammoniakalisch), schmeckt laugenartig, ätzend und reagirt alkalisch. Sein spec. Gew. ist = 0,590 (wenn atmosphärische Luft = 1,000). Es ist nicht

fähig, das Athmen oder das Verbrennen zu unterhalten, lässt sich aber entzünden und verbrennt mit gelblicher Flamme zu Wasser und N-gas. Bei einer Kälte von — 40° C. verliert es seinen Gaszustand und wird flüssig; dasselbe geschieht schon bei geringeren Kältegraden bei starkem Druck. Das flüssige Ammoniak ist farblos, sehr beweglich, hat ein specifisches Gewicht = 0,76 (wenn Wasser = 1,000) und nimmt bei sehr geringer Temperaturerhöhung seinen Gaszustand wieder an.

Prüfung. Eine mit Ammoniakgas ganz gefüllte, an einem Ende verschlossene Glasröhre wird mit ihrer Mündung unter destillirtes Wasser gebracht, wobei dieselbe sich mit Wasser ganz füllen wird. In der so gebildeten Lösung darf Kalkwasser oder Barytwasser keinen weissen Niederschlag erzeugen, sonst enthielt das Ammoniak Kohlensäure; wurde die Röhre dabei nicht ganz vom Wasser erfüllt, so enthielt das Ammoniak atmosphärische Luft.

Anwendung. Das Ammoniakgas für sich ist als Arzneimittel zu betrachten, insofern es als Riechmittel benutzt wird. Man bereitet ein solches Riechsalz gewöhnlich dadurch, dass man in einem wohl zu verstopfenden Glase 1 Theil Salmiak mit 2 Theilen Kalkhydrat mischt und einige Tropfen wohlriechendes Oel hinzufügt. Ausserdem bildet das Ammoniak einen Bestandtheil mehrer pharmaceutischen Präparate.

Ammoniakflüssigkeit.

Liquor Ammonii caustici. Ammoniacum causticum solutum. Solution d'Ammoniaque. Solution of Ammonia.

Syn.: Aetzender Salmiakgeist. Spiritus Salis ammoniaci causticus seu cum calce viva paratus. Ammonia pura liquida. Aqua seu Liquor Ammoniae.

Geschichtliches. Siehe bei Ammoniak S. 386.

Darstellung der Ammoniakflüssigkeit. 1440 Gramme frischer Aetzkalk werden mit ebensoviel gewöhnlichem Wasser in einer flachen Eisenschale übergossen, wobei sie unter Erhitzung und Wasserdampfentwickelung zu nassem Kalkhydrat zerfallen. Unterdessen stellt man den Entwickelungsapparat zusammen. Die gusseiserne, mehr hohe als breite Entwickelungsblase mit eingezogenem

Halse und breitem Mündungsrande wird in den Ofen eingehängt; in den gusseisernen, mit einer Oeffnung versehenen Deckel wird mittelst eines durchbohrten Korkes eine zweimal im rechten Winkel gebogene Röhre aus starkem Glas befestigt. Vermittelst eines Kautschukrohres setzt man diese Zuleitungsröhre mit der dreihalsigen Woulfischen Waschflasche in Verbindung. Das so mit der Entwickelungsblase verbundene Glasrohr der Waschflasche mündet in der Mitte derselben; in die Waschflasche wird eine kleine Menge (etwa 170 Gramme) destillirtes Wasser gegeben. Durch den mittleren Hals der Waschflasche geht ein langes unten und oben in eine Spitze mit enger Oeffnung auslaufendes Sicherheitsrohr, dessen unteres Ende durch das Wasser der Waschflasche abgesperrt ist. Die dritte Oeffnung der Woulfischen Flasche nimmt das 2mal rechtwinkeliggebogene gläserne Gasableitungsrohr auf, dessen kürzerer in die Waschflasche gesteckter Schenkel dicht unterhalb des befestigenden Korkes schief abgeschnitten endigt, während der längere Schenkel in das vorgeschlagene Wasser der gut abzukühlenden Absorptionsflasche eben nur eintaucht. In diese bringt man 3840 Gramme reines destillirtes Wasser; durch dasselbe darf die Flasche nur zur Hälfte, höchstens zu $^2/_3$ gefüllt werden, indem durch das eintretende und absorbirte Ammoniak eine bedeutende Volumenvermehrung statt findet. Die Waschflasche wird nicht gekühlt. Ist der Apparat so hergestellt, auch der nöthige steife Kitt aus feinem weissen Thon und Leinöl angestossen, so bringt man das Kalkhydrat in die Entwickelungsblase, rührt 1440 Gramme gepulverten reinen sublimirten Salmiak mit ebensoviel gewöhnlichem Wasser an und trägt das Gemenge rasch in die Blase, in welcher man durch rasches Umrühren eine Mengung des Salmiaks mit dem Kalkhydrat bewirkt. Jetzt setzt man schleunigst den Deckel auf, verstreicht die Fugen zwischen demselben und dem Blasenrande mit Thon-Oelkitt und schraubt den Deckel fest. Durch einige glühende Kohlen wird nun die Ammoniakgasentwickelung in Gang gesetzt und durch nach und nach gesteigerte Hitze alles Ammoniak ausgetrieben, welches durch die Woulfische Flasche streichend gewaschen und in der Absorptionsflasche von dem Wasser begierig aufgenommen wird. Gegen Ende der Entwickelung geräth der Inhalt der Waschflasche in's Sieden und gibt den grössten Theil seines Aetzammoniaks an die Ammoniakflüssigkeit in der Absorptionsflasche ab. So erhält man in der Hauptflasche gegen 5000 Gramme Aetzammoniakflüssigkeit von 0,96 spec. Gew. und in der Waschflasche bleibt eine sehr schwache unreine Ammoniakflüssigkeit. Sollte der

Salmiakgeist etwas geringere als die vorgeschriebene Dichtigkeit zeigen, so wird er mit der nöthigen Menge destillirten Wassers auf das angegebene spec. Gew. verdünnt.

Der Rückstand in der Blase dient zweckmässig zur Bereitung eines reinen Chlorcalciums. Er braucht zu diesem Zwecke nur mit Wasser verdünnt, bis zum Austreiben des etwa noch vorhandenen Ammoniaks im gusseisernen Kessel gekocht, absetzen gelassen und durch Stehenlassen der klar abgegossenen Flüssigkeit an der Luft in flachen offenen Gefässen von dem gelösten Aetzkalk befreit zu werden. Alle fremden Oxyde, wie Talkerde, Thonerde, Eisenoxyd und Manganoxyd werden auf diese Weise entfernt und durch die Kohlensäure der Luft zuletzt auch der Aetzkalk. Die Chlorcalciumlösung wird dann zur Trockne verdampft.

Manche Pharmacopöen schreiben zur Einwirkung des Kalkes auf den Salmiak grössere Wassermengen vor, so die preussische Pharmacopöe auf 3 Theile Kalk und 3 Theile Salmiak 10 Theile Wasser; dieser Wasserüberschuss erschwert jedoch die Gasentwickelung bedeutend und ruft leichter ein Uebersteigen des Blaseninhalts hervor. Mohr gibt hingegen 3 Pfund Aetzkalk, ebensoviel Salmiak und ebensoviel Wasser in die Blase, ½ Pfund Wasser in die 2 Pfund Wasser fassende Waschflasche und 6 Pfund Wasser in die 10 Pfund Wasser fassende Absorptionsflasche.

Erklärung. Bei dieser Destillation, welche auch aus einem Glaskolben, jedoch weniger sicher, vorgenommen werden kann, dient das in der ersten Vorlage befindliche wenige Wasser zum Reinigen des Gases von übergehendem Chlorammonium u. s. w. Zugleich sammelt sich in dieser ersten Flasche das mit überdestillirende Wasser und die Waschflüssigkeit stellt nach Vollendung der Destillation einen sehr schwachen unreinen Salmiakgeist dar, der bei der nächsten Arbeit als Waschwasser vorgeschlagen werden kann. Die zweite, den reinen Salmiakgeist aufnehmende Flasche, wird mit kaltem Wasser umgeben, weil sich bei der Absorption des Ammoniakgases eine bedeutende Menge von Wärme entwickelt und das erwärmte Wasser eine geringere Menge Ammoniakgas zu absorbiren vermag, als kaltes. Die Absorption geht unter einem eigenthümlichen schlagenden Geräusche vor sich. Die Sicherheitsröhre wird angebracht, weil bei nachlassendem Feuer in der Blase ein leerer Raum entsteht und der gewonnene Ammoniakliquor bei fehlender Sicherheitsröhre in die Retorte zurückgedrängt werden würde.

Eigenschaften. Die Ammoniakflüssigkeit ist farblos, vom Geruch und den ätzenden Eigenschaften des Ammoniakgases, bräunt Curcumapapier und färbt das rothe Lakmuspapier blau. Bei — 40° C. erstarrt sie zu einer weissen, aus nadelförmigen Krystallen bestehenden, fast geruchlosen Masse; beim Erhitzen entweicht aus ihr alles Ammoniakgas.

1 Volum Wasser von 0° C. 5° C. 10° C. 15 C. 20° C. 25° C. absorbirt Volumen Ammoniak: 1050 — 918 — 813 — 727 — 654 — 586 bei 760 Mm. Druck (Carius).

Die officinelle Ammoniakflüssigkeit hat ein spec. Gewicht = 0.960 bei 15° C. und enthält dann gegen 10 Gew. Procent wasserfreies Ammoniak H^3N. Sie muss in wohl verschlossenen Flaschen im Keller aufbewahrt werden.

Tabelle

des specifischen Gewichts der Ammoniakflüssigkeit bei verschiedenem Gehalt an Ammoniak bei + 14° C. (Nach Carius.)

Spec. Gew.	Procente an Ammoniak H^3N.	Spec. Gew.	Procente an Ammoniak H^3N.
0,8844	36	0,9414	15
0,8976	30	0,9593	10
0,9106	25	0,9631	9
0,9251	20	0,9790	5

Prüfung. Eine gute Ammoniakflüssigkeit muss farblos sein und bei'm Verdampfen nichts Festes zurücklassen. Ein grösseres spec. Gew. als das von der Pharmacopöe angegebene zeigt einen zu geringen Ammoniakgehalt an. Mit Kalkwasser gemischt, darf sie keinen weissen Niederschlag von kohlensaurem Kalk bilden; mit Salpetersäure gesättigt, darf salpetersaures Silber keinen weissen Niederschlag von Chlorsilber erzeugen, sonst enthält sie Salmiak. Gypsgehalt und Kalkgehalt erkennt man an den Trübungen durch BaCl und oxalsaures Kali. Wenn der benutzte Salmiak nicht ganz rein war oder die Erhitzung zu weit getrieben wurde, riecht der Salmiakgeist brenzlich, besonders nach Neutralisation einer Probe mit verdünnter SO^3. Weingeistgehalt erkennt

man durch Destillation des mit SO^3 neutralisirten Salmiakgeistes. Wenn Schwefelwasserstoffgas einen Niederschlag in der unveränderten oder der mit HCl angesäuerten Ammoniakflüssigkeit hervorbringt, enthält sie Metalle. Mancher käufliche Salmiakgeist (ein Nebenproduct der Steinkohlengasbereitung) hält Anilin, Pyrrhol u. a. Bestandtheile des Steinkohlentheers. Solcher Salmiakgeist röthet sich bei'm Abdampfen mit überschüssiger Salpetersäure.

Anwendung. Die Ammoniakflüssigkeit ist ein sehr wichtiges, sowohl äusserlich als innerlich, hier sehr verdünnt und mit Vorsicht anzuwendendes Arzneimittel; ausserdem sowohl zur Darstellung chemischer Präparate, als in der analytischen Chemie unentbehrlich.

Das Ammoniak bildet mit den Sauerstoffsäuren Salze, welche nicht ohne einen Gehalt an Wasser existiren können. Alle Ammoniaksalze mit farblosen Säuren sind farblos, in Wasser löslich und entweder unzersetzt flüchtig oder durch Hitze zersetzbar, wenn die Säure feuerbeständig. Mit einer starken Basis zusammengerieben entwickeln sie Ammoniak.

Constitution der Ammoniaksalze. Nach Berzelius betrachtet man die wasserhaltigen Sauerstoffsalze des Ammoniaks als Ammoniumoxydsalze z. B. das schwefelsaure Ammoniak H^3N, HO, SO^3 = schwefelsaurem Ammoniumoxyd H^4NO, SO^3; die Verbindungen der Wasserstoffsäuren mit Ammoniak als Verbindungen der Halogene mit dem hypothetischen Ammonium H^4N, z. B. salzsaures Ammoniak H^3N, HCl = Chlorammonium H^4NCl.

Zur Erkennung des Ammoniaks im freien Zustande benutzt man theils den Geruch desselben, theils die alkalische Reaction, indem ein Streifen feuchtes rothes Lakmuspapier oder gelbes Curcumapapier über die Oberfläche der Flüssigkeit gehalten gebläuet resp. gebräunt wird; ferner ein mit Salzsäure befeuchtetes Glasstäbchen, welches in die Nähe der zu untersuchenden Flüssigkeit gebracht wird und durch weisse Nebel (von H^4NCl), welche sich um dasselbe bilden, die Gegenwart des freien Ammoniaks anzeigt. Quecksilberchlorid wird durch H^3N weiss gefällt (weisser Präcipitat, Quecksilberchloridamid). Kupfersalzlösungen werden durch freies Ammoniak tief blau gefärbt, unter Auflösung des Kupferoxyds. Ist das Ammoniak an Säuren gebunden, so muss es vorher durch eine stärkere Base von denselben getrennt werden, um obige Eigenschaften zu zeigen. Mit Chlorplatin erzeugt sich in der salzsauren Ammo-

niaklösung (Chlorammoniumlösung) ein gelber krystallinischer Niederschlag von Platinchlorid-Chlorammonium $H^4NCl, PtCl^2$ (sogenannter Platinsalmiak), der bei'm Glühen reines Platin hinterlässt. (Methylamin, Aethylamin etc. verhalten sich ähnlich. Siehe später bei diesen.)

Eine zweite hypothetische Verbindung zwischen Stickstoff und Wasserstoff ist das Amid $= H^2N$. Man kennt es z. B. in Verbindung mit Kalium, und erhält diese olivengrüne Verbindung KH^2N durch Erhitzen von Kaliummetall in trockenem Ammoniakgase, wobei sich $^1/_3$ des Wasserstoffs vom Ammoniak trennt.

Kaliumoxyd oder Kali.

Kalium oxydatum. Oxyde de Potassium. Oxyd of Potass.

Oxydum kalicum.

Formel. KO. Aequivalent = 47,1.

Entdecker. Davy, im Jahre 1806.

Vorkommen. Ist ein Bestandtheil aller Kalisalze.

Darstellung. Gleiche Aequivalente Kaliumoxydhydrat (sogen. Aetzkali) und Kalium werden gemischt und erhitzt. Es wird ferner erhalten, wenn man Kalium in dünne Scheiben schneidet und in trockene Luft bringt. Wenn Kalium in trockener Luft lebhaft verbrennt, bildet sich orangegelbes Kaliumhyperoxyd $= KO^3$. Bei'm Erhitzen dieses Hyperoxydes bis zum Weissglühen hinterbleibt ebenfalls Kaliumoxyd.

Erklärung. Wenn Kaliumoxydhydrat und Kaliummetall erhitzt werden, so oxydirt letzteres sich auf Kosten des Hydratwassers des ersteren unter Entwickelung von Wasserstoffgas.

$$K + KO,HO = 2KO + H.$$

Wird Kalium in trockener Luft sich selbst überlassen, so oxydirt es sich langsam auf Kosten des Sauerstoffs derselben; wird es dagegen in derselben entzündet, so verbindet es sich mit mehr Sauerstoff zu Hyperoxyd, welche Verbindung in der Weissglühhitze 2 Atom Sauerstoff verliert.

Eigenschaften. Das Kaliumoxyd stellt eine grauweisse, feste, geruchlose und sehr ätzende Masse dar, von 2,656 spec. Gew., welche in der Rothglühhitze schmilzt und sich bei Weissglühhitze verflüchtigt. Es hat besondere Neigung, sich mit Wasser zu ver-

binden, welche Vereinigung unter Feuererscheinung und Explosion vor sich geht. Für sich ist das Kaliumoxyd nicht officinell.

Kaliumoxydhydrat oder Kalihydrat (Aetzkali).

Kalium oxydatum hydricum. Hydrate de Potasse.

Syn.: Trockenes Aetzkali. Kali hydricum. Kali causticum siccum. Aetzendes Pflanzenlaugensalz. Alkali vegetabile siccum. Hydras kalicus siccus. Hydras Potassae. Potassa pura. Caustic Kali.

Formel. KO,HO. Aequivalent = 56,1.

Entdecker. Die Pottasche von Kohlensäure zu befreien vermochte schon Geber im 8. Jahrhundert. Die Natur des Kalihydrates lehrte erst Davy kennen.

Darstellung. 1 Theil kohlensaures Kali (zum pharmaceutischen Gebrauche gereinigte Pottasche) löse man in 12 Theilen Wasser und gebe die Mischung in einen sehr blankgescheuerten, ziemlich hohen Kessel von Eisen, auf welchen ein eiserner Deckel möglichst genau passt. Man erwärmt zum Sieden und setzt nach und nach einen frischbereiteten Kalkbrei hinzu, durch Uebergiessen von $^2/_3$ Theilen gebranntem Kalk mit der 3fachen Menge warmen Wasser und Hinstellen in einem bedeckten Gefässe, bis er zu einer zarten Masse zergangen ist, bereitet. Das Zusetzen der Kalkmilch geschieht in kleinen Portionen und nach jedem Zusatze lässt man die Mischung einige Minuten sieden. Wenn man guten reinen Kalk zum Gebrauche hat, reichen schon $^4/_{10}$ des letzteren hin; von gewöhnlichem unreinen Aetzkalk braucht man die Hälfte bis $^2/_3$ des Gewichtes der Pottasche, um die Kohlensäure völlig zu binden. Wenn eine abfiltrirte Probe der Flüssigkeit in verdünnte Salzsäure gegossen nicht mehr braust, oder mit Kalkwasser vermischt sich nicht mehr trübt, bedeckt man den Kessel und lässt so weit erkalten, dass man die klar gewordene Flüssigkeit mittelst eines Glashebers auf Flaschen abziehen kann. Die Flüssigkeit ist ätzend, daher ein Ansaugen des Hebers mit dem Munde gefährlich ist; am einfachsten füllt man den Heber vorher mit destillirtem Wasser und verschliesst ihn mit den Fingern an beiden Enden so lange, bis man den kürzeren Schenkel in die Flüssigkeit getaucht hat. In der verstopften Flasche klärt sich die Flüssigkeit bald vollständig durch Absetzen der etwa mit übergerissenen Theilchen kohlensauren Kalks. Den Rest im Kessel rührt man alsbald mit einer

neuen Menge kochenden Wassers an und lässt die wohlbedeckte Flüssigkeit zum Klären stehen. Die völlig klar gewordenen Flüssigkeiten werden in einem reinen eisernen, zuletzt im silbernen Kessel unter heftigem Sieden so weit verdampft, bis die trocken gewordene Masse endlich bei Glühhitze wie ein Oel fliesst. Die auf eine reine eiserne oder eine Marmorplatte ausgegossene und erkaltete Masse wird noch warm in trockene, wohl zu verschliessende Gefässe gegeben und darin gegen Luftzutritt wohl geschützt aufbewahrt.

Erklärung. Die Abscheidung des Kalihydrats aus kohlensaurem Kali durch Aetzkalk geschieht nach der Gleichung

$$KO,CO^2 + CaO,HO = KO,HO + CaO,CO^2.$$

Diese Zersetzung wird zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur bewirkt, aber in der Siedhitze nimmt der gebildete kohlensaure Kalk eine körnige Form an und setzt sich leichter ab; daher man nach jedem Kalkzusatze sieden lässt. Die in der Pottasche vorhandene Kieselerde setzt sich erst bei'm Kochen als kieselsaurer Kalk ab. Das kohlensaure Kali ist schon in geringerer Wassermenge löslich, aber eine concentrirte Lösung desselben wird vom Aetzkalk entweder gar nicht, oder nur schwierig entkohlensäuert. Daher das Verhältniss von 1 Theil KO,CO^2 auf 12 Theile Wasser nothwendig erscheint, um alle CO^2 zu fällen. Auch vor einem zu grossen Ueberschuss an Kalkhydrat muss man sich hüten, weil die unlösliche Masse hierdurch vermehrt wird und das Kalkhydrat sich nur schwierig absetzt. Das Kalihydrat zieht die Kohlensäure mit Begierde wieder an, daher man die Flüssigkeit möglichst bald in zu verstopfende Flaschen bringen muss. Eine Trennung der Flüssigkeit vom kohlensauren Kalk durch Coliren oder Filtriren geht nicht an, weil das Aetzkali auf das Papier oder die Colirtücher lösend einwirken und sich färben oder doch bei Berührung mit der Luft derselben die Kohlensäure entziehen würde. Das Aetzkali wird nach dem Verdunsten des Wassers trocken und schmilzt bei vermehrter Hitze, ohne das letzte Aequivalent Wasser zu verlieren. Alle diese Operationen werden in reinen eisernen Kesseln ausgeführt, weil die übrigen gewöhnlichen Metalle mehr oder weniger das Kali verunreinigen würden. Wem aber silberne Gefässe nicht zu theuer sind, arbeitet in diesen weit reinlicher und sicherer.

Eigenschaften. Das reine Kalihydrat stellt eine weisse, trockene, harte und undurchsichtige Masse von faseriger Structur

dar. Gewöhnlich aber, besonders im eisernen Kessel bereitet, ist es mehr oder weniger grau oder gelblich gefärbt. Es ist ohne Geruch, schmeckt sehr brennend scharf und wirkt höchst ätzend; ist deshalb sehr giftig. Es schmilzt in der Rothglühhitze und stellt dann, wenn es mittelst der Höllensteinform cylinderförmig gestaltet worden, den Aetzstein, Lapis causticus Chirurgorum, Pierre à cautères oder das Kali causticum fusum der Apotheken dar. Es löst sich schon in der Hälfte seines Gewichtes Wasser auf und zerfliesst an der Luft; auch in Weingeist ist es löslich. Manche Pharmacopöen lassen die Lösung des Aetzkalis nur so weit abdampfen, bis ein Tropfen auf ein kaltes Blech getröpfelt, erstarrt. Dieses Kali causticum siccum ist meistens weisser als der Aetzstein, grossblätterig im Bruch, schmilzt schon vor der Glühhitze und ist ein Hydrat mit 22,29 Procent Wasser, welches ohngefähr 3 Aequivalenten HO entspricht. Die Auflösung des Kalihydrats in Wasser ist unter demNamen Aetzkaliflüssigkeit, Liquor Kali caustici, Kali hydricum solutum, Solution de Potasse caustique, Solution of Potass officinell und wird bereitet, indem die oben gewonnene Flüssigkeit statt zur Trockne unter denselben Vorsichtsmassregeln bis zu dem von der Landespharmacopöe bestimmten spec. Gewicht verdunstet wird, welches in vielen Fällen = 1,335 ist. Man nannte solche Lauge früher Meisterlauge. Sie kann auch erhalten werden durch Auflösen von 1 Theil Kalihydrat in 2 Theilen Wasser, welche Lösung unter bedeutender Wärmeentwickelung vor sich geht. Wenn die Meisterlauge noch weiter concentrirt wird und in einer verschlossenen Flasche erkaltet, so krystallisirt ein Kalihydrat in 4seitigen Tafeln und Oktaëdern heraus, welches 5 Aequivalente Wasser enthält = KO,5HO = KO,HO + 4HO. Die Kalilauge hat im Allgemeinen die chemischen Eigenschaften des Kalihydrats, ist in concentrirter Gestalt von ölartiger Consistenz, farblos und zeichnet sich ausserdem durch einen Geruch aus, der allen ätzenden Alkalien eigenthümlich ist. Den Gehalt an Aetzkali in Lauge von verschiedenem spec. Gew. lehrt folgende Tabelle kennen.

Tabelle

des specifischen Gewichts der Kalilauge bei verschiedenem Gehalte an trockenem Kalihydrat KO,HO bei + 15° C.
(Nach Tünnermann.)

Spec. Gew.	Procente an KO,HO.	Spec. Gew.	Procente an KO,HO.
1,330	28,29	1,106	10,75
1,280	24,89	1,094	9,62
1,212	19,80	1,048	5,00
1,157	15,28	1,037	3,96

Prüfung. Das Kalihydrat sowohl, als die Aetzkalilauge können mannigfach verunreinigt sein. Man hat auf kohlensauren Kalk, Eisenoxyd, Kaliumhyperoxyd = KO^3, kohlensaures Kali, schwefelsaures Kali, Chlorkalium, salpetersaures Kali, Kieselerde, Thonerde, Phosphorsäure, Essigsäure, Kupfer, Blei, Zinn, Zink etc. zu prüfen, so wie auf organische Substanzen. Das geschmolzen gewesene Aetzkali muss sich unter bedeutender Erhitzung in 2 Theilen Wasser völlig lösen, sonst enthält es mehr Wasser als der Formel KO,HO entspricht. Der Wassergehalt des Kalihydrats wird aus dem Gewichtsverluste erkannt, den es beim Glühen mit verglaster Borsäure oder mit Kieselerde erleidet, oder durch Umwandlung in schwefelsaures Kali. Die Auflösung desselben wird denselben Prüfungen, wie die Aetzkaliflüssigkeit unterworfen. Beim Sättigen mit verdünnter Salpetersäure darf nur ein gelindes Brausen entstehen; wenn die Flüssigkeit völlig frei von Kohlensäure ist, was sehr selten der Fall, entsteht gar kein Aufbrausen. Beim Sättigen mit der genannten Säure darf kein flockiger Niederschlag entstehen, welcher auf einen Gehalt an Kieselerde deutet, die vom Schmelzen in irdenen oder in Porzellantiegeln herrührt. Wenn die mit Salpetersäure übersättigte Flüssigkeit einen weissen Niederschlag durch salpetersaures Silberoxyd fallen lässt, so zeigt dieses einen Gehalt an Chlorkalium an, von dem die aus gereinigter Pottasche bereitete Aetzkalilauge nicht frei sein kann. Durch salpetersauren Baryt wird in dieser Flüssigkeit auch gewöhnlich ein geringer Gehalt von Schwefelsäure angezeigt, der bei der pharma-

ceutischen Aetzkalilauge selten fehlt. Die Erfahrung lehrt sehr bald, wie weit diese Verunreinigungen gehen können, während das chemisch-reine Kalihydrat und seine Lösungen von diesen fremden Stoffen völlig frei sein müssen. Kohlens. Kalk und Eisenoxyd bleiben beim Lösen in Wasser zurück. Bei Gehalt an salpetersaurem Kali verpufft das Aetzkali auf glühenden Kohlen.

Anwendung. Das Kalihydrat und seine Auflösung wird für sich zu Bädern benutzt. Das Kali hydricum fusum dient zum Aetzen.

Das Kali ist eine der stärksten Basen und scheidet fast alle übrigen Basen aus ihren Verbindungen mit Säuren ab; manche derselben z. B. Al^2O^3, ZnO, PbO löst es wieder auf. Die Kalisalze sind farblos, wenn die darin befindlichen Säuren es sind, in Wasser und manche auch in Weingeist löslich.

Man erkennt die Kalisalze an der violetten Flamme, welche sie dem verdünnten Weingeiste ertheilen, den man mit denselben in einem flachen Gefässe kocht und anzündet. Ihre concentrirten Lösungen geben mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag, ähnlich wie die Ammoniaksalze, aus Kaliumplatinchlorid $KCl,PtCl^2$ bestehend und Weinsäure bringt einen weissen körnig-krystallinischen Niederschlag von doppelt-weinsaurem Kali hervor.

Natriumoxyd oder Natron.

Natrium oxydatum. Oxyde de Sodium. Oxyd of Sodium.

Oxydum natricum.

Formel. NaO. Aequivalent = 31.

Entdecker. Davy, 1807.

Vorkommen. Bestandtheil aller Natronsalze.

Darstellung. Aus Natrium und Natronhydrat.

$$NaO,HO + Na = 2NaO + H.$$

Eigenschaften. Dem Kali sehr ähnlich. Spec. Gew. des NaO = 2,805. Für sich nicht officinell.

Natriumoxydhydrat oder **Natronhydrat** (**Aetznatron**).

Natrium oxydatum hydricum. Hydrate de Soude.

Syn.: Natrum hydricum. Natrum causticum siccum. Mineralalkali. Alkali minerale siccum. Hydras natricus siccus. Soda pura.

Formel: NaO,HO. Aequivalent = 40.

Entdecker. Die Verschiedenheit des Natrons vom Kali wurde von Duhamel 1736 und von Marggraf 1758 dargethan.

Darstellung. Wie die des Aetzkalis, nur wird hier krystall. kohlensaures Natron = $NaO,CO^2 + 10\,HO$ genommen, welches seines bedeutenden Gehalts an Krystallwasser wegen nur halb so viel Kalk zur Zersetzung braucht, als das kohlensaure Kali.

$$\left.\begin{array}{l} KO,CO^2 : CaO = 1 : x \\ 69 \quad : \ 28 = 1 : x \end{array}\right\} x = \frac{28}{69} = \left\{\begin{array}{l} 0{,}4 \text{ Theile Kalk auf} \\ 1{,}0 \text{ Theile kohlens. Kali.} \end{array}\right.$$

$$\left.\begin{array}{l} (NaO,CO^2 + 10HO) : CaO = 1 : x \\ 143 \qquad\qquad : 28 = 1 : x \end{array}\right\} x = \frac{28}{143} = \left\{\begin{array}{l} 0{,}2 \text{ Th. Kalk auf} \\ 1{,}0 \text{ Th. kryst. Soda.} \end{array}\right.$$

Auf 576 Gramme bestes käufliches krystallisirtes kohlensaures Natron nimmt man 2340 Gramme Wasser zur Auflösung. Dann löscht man 270 Gramme guten frischen Aetzkalk mit 140 Grammen Wasser und kocht unter löffelweisem Eintragen des Kalkhydratpulvers bis eine abfiltrirte Probe sich kohlensäurefrei zeigt. Die durch Absetzen bei Abschluss der Luft geklärte Lauge wird vom Bodensatze abgegossen, und der letztere mit 1170 Grammen Wasser noch einmal aufgekocht, dann absetzen gelassen. Beide Laugen im eisernen Kessel bis auf etwa 400 Gramme rasch eingekocht, geben eine Natronlauge von 1,34 spec. Gew., die man nicht in Flaschen von weissem, sondern in solchen von grünem Glas aufbewahren muss, weil die ersteren wegen Einwirkung der Lauge leichter springen als die letzteren. Durch Eindampfen in einer Silberschale erhält man das trockne Natronhydrat. (H. Wackenroder.)

In neuerer Zeit gewinnt man aus dem Kryolith von Grönland, dessen Formel = $3\,Na\,F,\,Al^2\,F^3$ ist, Natronlauge.

Nach H. Schwarz werden 100 Theile Kryolithpulver mit 127 Th. gepulvertem Kalkstein gemengt, im Flammenofen unter Umrühren geglüht; die geglühte Masse gibt an heisses Wasser

Thonerdenatron ab, aus welchem durch CO^2-gas die Al^2O^3 gefällt wird. Das NaO,CO^2 wird mit CaO ätzend gemacht.

$$3NaF,Al^2F^3 + 6(CaO,CO^2) = 3NaO,Al^2O^3 + 6CaF + 6CO^2.$$

Eigenschaften des Natronhydrats. Weisse, undurchsichtige, spröde Masse von 2,00 spec. Gew., die bei Rothgluht schmilzt und bei starker Hellrothgluht verdampft, jedoch schwieriger als Kalihydrat. Aus wässriger concentrirter Lösung krystallisiren in der Kälte farblose monoklinische, leichtschmelzbare Tafeln von gewässertem Aetznatron = NaO,HO + 7HO (O. Hermes).

Natronlauge. Eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte wässrige Lösung des Natronhydrats enthält nach Dalton 36,8 Procent Natron NaO, hat ein spec. Gew. von 1,500 und siedet bei 130° C. Eine Natronlauge von 1,34 spec. Gewicht enthält auch Tünnermann 24 Procent Natronhydrat NaO,HO.

Gehalt der Natronlauge an Natronhydrat NaO,HO bei 15°C. nach Tünnermann.

Spec. Gew.	Procente NaO,HO	Spec. Gew.	Procente NaO,HO
1,428	30,22	1,153	10,28
1,359	25,38	1,076	5,44
1,291	19,95	1,041	3,02
1,239	15,11	1,025	1,81

Prüfung des Aetznatrons und der Natronlauge. Sie muss sich auf beigemengten Kalk, kohlensaures Natron, schwefelsaures Natron, Chlornatrium, unterschwefeligs. Natron, Schwefelnatrium, organische Substanz, Kieselerde, Thonerde und Schwermetalle richten. Die meisten dieser Prüfungen sind wie bei der Kalilauge auszuführen. Beim Ansäuern entwickelt sich SO^2 und Schwefel fällt nieder, falls NaO,S^2O^2 zugegen war; es entweicht HS wenn NaS vorhanden war.

Anwendung. In der Pharmacie zur Darstellung der medicinischen Seife. Als Reagenz kann es meistens die Kalilauge ersetzen, nur nicht bei Antimonpräparaten, da antimonsaures Kali leicht löslich, antimonsaures Natron schwerlöslich in Wasser ist.

Das Natron steht dem Kali in seiner Stärke als Basis nur wenig nach. Wie die Kalisalze, sind auch die Natronsalze farblos,

falls die Säuren dieser Salze es sind; gewöhnlich noch leichter löslich als diese. Sie zerfallen häufig an der Luft wegen ihres reichen Gehaltes an Krystallwasser. Sie färben die Flamme gelb. Ihre Lösungen werden durch Weinsäure nicht gefällt, ebenso wenig durch Platinchlorid, aber durch antimonsaures Kali.

Lithiumoxyd oder Lithion.

Lithium oxydatum.

Formel. LiO. Aequivalent = 15.

Geschichtliches und Vorkommen. Siehe bei Lithium.

Darstellung des Lithionhydrats LiO,HO.

a. Aus Lithionsilicaten (Petalit, Spodumen, Lepidolith).

Sie werden zuerst aufgeschlossen (in Säuren löslich gemacht) durch eine der folgenden Methoden. Durch Glühen des feingeriebenen Minerals:

1) mit der vierfachen Menge kohlensauren oder salpetersauren Baryts (Arfvedson und Berzelius);
2) mit der doppelten Menge und mehr gebrannten Kalks (Arfvedson, Berzelius, Fuchs, Mitscherlich, Werner, Mallet);
3) mit der doppelten Menge Bleiglätte (Quesneville);
4) mit Kohlenpulver unter wasserfreiem Chlorgas (Setterberg);
5) mit dem halben Gewicht calcinirten Eisenvitriols (Fuchs);
6) mit schwefelsaurem Baryt (L. Troost);
7) mit Gyps (von Hauer);
8) durch Kochen des feinsten Mineralpulvers mit concentrirter Schwefelsäure (Berzelius, C. G. Gmelin).

Abscheidung des Lithions:

I. aus der mit kohlensaurem oder salpetersaurem Baryt aufgeschlossenen Masse. Man entfernt die Kieselerde durch Auflösung der Masse in Salzsäure, Abdampfen zur staubigen Trockne und Wiederauflösen in heissem salzsäurehaltigen Wasser, wobei die Kieselerde ungelöst zurückbleibt; fällt den Baryt durch verdünnte Schwefelsäure, die Thonerde und das Eisenoxyd durch kohlensaures Ammoniak, das Mangan durch Schwefelammonium, den Kalk durch oxalsaures Ammoniak und verjagt die Ammoniaksalze durch Glühen des Abdampfrückstandes.

Es hinterbleiben die schwefelsauren Salze von Kali, Natron, Lithion und Talkerde. Ihre wässerige Lösung kocht man (nach Ebelmen) mit kohlensaurem Baryt, filtrirt, leitet Kohlensäure durch die Flüssigkeit, dampft ein und kocht den Rückstand mit Wasser aus. Der Auszug wird auf ein kleines Volumen eingedampft und erkalten gelassen, wo er das erst in 100 Theilen kaltem Wasser lösliche kohlensaure Lithion absetzt, während kohlensaures Kali und Natron in der Mutterlauge bleiben. Mit Kalkhydrat und Wasser gekocht, gibt das kohlensaure Lithion seine Kohlensäure an den Kalk ab; beim Verdampfen der filtrirten alkalischen Flüssigkeit und Schmelzen des Rückstandes im Silbertiegel hinterbleibt das reine Lithionhydrat (Arfvedson; Ch. Gmelin).

II. Aus der mit Kalk aufgeschlossenen Masse.

1) Man kocht den feinzerriebenen Glührückstand mit Wasser aus, neutralisirt das Filtrat mit Salzsäure, fällt aus der Lösung durch kohlen-

saures Ammoniak den Kalk, durch Schwefelammonium Spuren von Metallen, dampft ein, glüht, neutralisirt mit Salzsäure, trocknet abermals ein und zieht die Salzmasse mit Alcohol aus, der das gebildete Chlorlithium aufnimmt (Mitscherlich).*)

2) Werner kocht die Masse mit verdünnter Schwefelsäure aus, fällt die Auszüge mit kohlensaurem Natron, concentrirt das Filtrat und mischt es auf's Neue mit kohlensaurem Natron, wodurch kohlensaures Lithion gefällt wird.

3) Fuchs kocht die feinzerriebene Masse mit Wasser aus, leitet Kohlensäuregas durch den Auszug, dampft ein und kocht den Rückstand mit Wasser aus, welches die kohlensauren Salze des Kalis, Natrons und Lithions aufnimmt.

III. Aus der mit Bleioxyd aufgeschlossenen feinzerriebener Masse wird durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure und Zufügung von verdünnter Schwefelsäure das Bleioxyd entfernt; die Flüssigkeit wird eingedampft, der Rückstand wieder in Wasser gelöst, die Lösung mit kohlensaurem Ammoniak vermischt, die filtrirte Flüssigkeit eingedampft und geglüht. Der Rückstand (schwefelsaures Lithion, mit schwefelsaurem Kali und Natron) wird in wenig heissem Wasser gelöst und durch kohlensaures Natron das kohlensaure Lithion gefällt (Quesneville).

IV. Aus der mit Chlorgas und Kohle aufgeschlossenen Masse zieht reines Wasser alles Lithium als Chlorlithium aus, gemengt mit Chlorkalium und Chlornatrium, durch Alcohol zu trennen (Setterberg).

V. Die Gewinnung des Lithions aus der mit Eisenvitriol geglühten Masse geschieht in ähnlicher Weise wie die aus der durch concentrirte Schwefelsäure aufgeschlossenen. Nach C. G. Gmelin wird die Masse mit Wasser verdünnt, durch kohlensaures Ammoniak und Schwefelammonium gefällt, die Schwefelsäure durch essigsauren Baryt entfernt, die filtrirte Flüssigkeit eingetrocknet, der Rückstand geglüht, die Masse mit Wasser ausgekocht, das Filtrat eingetrocknet und das trockne Salz mit kaltem Wasser behandelt; es lösen sich kohlensaures Kali und Natron, während kohlensaures Lithion zurückbleibt. Man neutralisirt letzteres mit verdünnter Schwefelsäure, fällt letztere genau mit Barytwasser, destillirt von dem Filtrate in einer Retorte das Wasser ab und schmelzt die niederfallenden Krystalle; es hinterbleibt Lithionhydrat.

VI. Nach Troost erhitzt man Lepidolithpulver mit kohlensaurem Baryt und schwefelsaurem Baryt einige Zeit im Windofen, wobei sich die Masse in eine untere zähflüssige glasartig erstarrende und eine obere leichtflüssige krystallinisch erstarrende Schicht sondert. Letztere besteht aus den schwefels. Salzen des Kalis, Lithions und Baryts. Sie wird mit Wasser ausgekocht, an welches sie schwefelsaures Kali und schwefelsaures Lithion abgibt.

VII. Von Hauer mischt den feingepulverten Lepidolith mit seinem halben Gewicht Gypspulver, glüht im hessischen Tiegel zwei Stunden lang, laugt die nicht geschmolzene, nur zusammengebackene Masse mit heissem Wasser aus, dampft ein, trennt die lithionhaltige Mutterlauge vom ausgeschiedenen Gyps und krystallisirten schwefelsauren Kali, mischt sie mit Ammoniak, etwas Schwefelammonium und oxalsaurem Ammoniak, filtrirt vom Niederschlag ab, concentrirt das Filtrat und vermischt es heiss mit kohlensaurem Ammoniak, wodurch kohlensaures Lithion gefällt wird.

---

*) Anstatt des Alcohols wendet man nach Mallet besser ein Gemisch aus gleichen Volumen Aether und absolutem Alcohol zum Ausziehen des Chlorlithiums an.

VIII. A. Müller empfiehlt zur Lithiongewinnung den Lithionglimmer in einem Windofen zu schmelzen, die erkaltete Masse fein gepulvert mit concentrirter Schwefelsäure zu dickem Brei anzurühren, diesen zur Entfernung der freien Schwefelsäure zu glühen, den Glührückstand mit Wasser auszukochen, die Abkochung noch heiss mit Kalkmilch zu versetzen, das Filtrat einzudampfen, den abgeschiedenen Gyps und die Krystalle des KO, SO^3 zu entfernen, und die Flüssigkeit mit überschüssigem kohlensauren Natron versetzt fast bis zur Bildung einer Krystallhaut einzukochen. Das kohlensaure Lithion scheidet sich ab.

b. Gewinnung des Lithions aus dem Triphylin (phosphorsaurem FeO-MnO-LiO-NaO) nach H. Müller. Das gepulverte Mineral wird in concentrirter Salzsäure gelöst, die Lösung mit Salpetersäure erhitzt, mit noch etwas Eisenchlorid vermischt und eingetrocknet. Der gepulverte Rückstand wird mit Wasser ausgekocht, welches Chlorlithium, Chlornatrium und Chlormangan löst, während phosphorsaures Eisenoxyd zurückbleibt. Man mischt die Lösung mit etwas Schwefelbaryum, um Mangan zu fällen, entfernt den Baryt durch verdünnte Schwefelsäure, dampft zur Trockne etc.

Oder man kocht das Gemisch der Chlormetalle mit Salpetersäure bis das Chlor entfernt ist, dampft zur Trockne und glüht das salpetersaure Salz mit Kupferspähnen; kochendes Wasser zieht aus dem Glührückstande ätzendes Lithion aus; man sättigt mit Kohlensäure, erhitzt zum Sieden und erhält so kohlensaures Lithion.

Eigenschaften des Lithionhydrats LiO, HO. Weisse Masse von krystallischem Bruch; schmilzt unterhalb der Rothglühhitze. Vom Geschmack, der Aetzkraft und der alkalischen Wirkung auf Pflanzenfarben wie Kali nnd Natron. Viel weniger in Wasser löslich als diese; zerfliesst nicht an der Luft. Wenig löslich im Weingeist. Es hat manche Aehnlichkeit mit der Talkerde und steht in seinen Eigenschaften zwischen dieser und dem Natron.

Es gibt kein Lithiumhyperoxyd. Die Lithionsalze sind farblos, wenn die Säuren derselben es sind; sie schmelzen leichter als die entsprechenden Kali- und Natronsalze und färben die Flamme carminroth. Schwer löslich sind phosphorsaures Lithion = 3 LiO, PO^5 + HO (in 2539 Th. reinem und in 3920 Th. ammoniakhaltigem Wasser löslich nach Mayer) und kohlensaures Lithion LiO,CO^2; letzteres ist leichter löslich in kohlensaurem Wasser.

Es gibt nur neutrales schwefelsaures Lithion LiO, SO^3, kein saures Salz, auch keinen Lithionalaun. Salpetersaures Lithion und Chlorlithium krystallisiren mit Wassergehalt und sind zerfliesslich.

Chlorlithium verliert beim Schmelzen sein Chlor theilweise und wird alkalisch. Bei Gegenwart von Ammoniaksalzen werden die Lithionsalze durch kohlensaures Ammoniak nicht gefällt.

Das Aequivalent des Lithions ist sehr niedrig (LiO = 15). In allen diesen Stücken ähnelt das Lithion der Magnesia (Troost).

Baryumoxyd oder Baryt.

Baryum oxydatum. Oxyde de Baryum. Oxyde of Barytes.

Syn.: Oxydum baryticum. Baryterde. Baryta. Schwererde. Terra ponderosa.

Formel. BaO. Aequivalent = 76,5.

Entdecker. Scheele, im Jahre 1774.

Vorkommen. Nicht frei in der Natur, bildet aber einen Bestandtheil aller Barytsalze.

Darstellung, Man erhält das Baryumoxyd, wenn man kohlensauren Baryt mit $^1/_{10}$ seines Gewichtes Kohlenpulver mengt und die Mischung zur Weissglühhitze bringt.

Erklärung. Die Kohle entzieht der Kohlensäure des Salzes ein Aeq. Sauerstoff und bildet Kohlenoxydgas, welches entweicht.

$$BaO,CO^2 + C = BaO + C^2O^2$$

Auch durch Glühen des salpetersauren Baryts lässt sich Baryumoxyd gewinnen, indem die Salpetersäure in Stickoxyd und Sauerstoff zerfällt, welche gasförmig entweichen. Das Glühen muss in Porzellan- oder Silber-, nicht in Platin-Gefässen vorgenommen werden, wobei die Masse schmilzt und sich sehr aufbläht.

Eigenschaften. Das Baryumoxyd ist ein graues Pulver von 4,00 spec. Gew., welches nur in der stärksten Hitze schmelzbar ist, alkalisch reagirt, ätzend schmeckt und innerlich genommen giftig wirkt. Es hat grosse Verwandsehaft zum Wasser und bildet damit das

Baryumoxydhydrat oder **Barythydrat.**

Baryum oxydatum hydricum. Hydras baryticus.

Formel: BaO,HO. Aequivalent = 85,5, in krystallisirtem Zustande BaO,HO + 8HO. Aequivalent = 157,5.

Darstellung. Wird Baryumoxyd mit Wasser besprengt, so erhitzt es sich bedeutend und bildet Barythydrat.

Eigenschaften. Ein weisses Pulver, welches in der Rothglühhitze zu einer weissen Masse schmilzt, das letzte Aeq. Wasser hierbei aber nicht fahren lässt und mit grosser Begierde die Kohlensäure anzieht. Es löst sich in zwei Theilen kochendem und 20 Theilen kaltem Wasser. Aus der heiss bereiteten Auflösung krystallisirt beim Erkalten das Hydrat in farblos durchsichtigen, tafelartigen, 4- und 6seitigen Säulen.

Man stellt dasselbe auch dar, indem man Schwefelbaryum in heissem Wasser löst, die Lösung heiss filtrirt und mit Kupferoxyd (Kupferhammerschlag) erhitzt, bis etwas derselben abfiltrirt, die Lösung des salpetersauren Bleioxyds weiss fällt. Die noch heisse

Flüssigkeit wird in eine zu verstopfende Flasche filtrirt und liefert nach dem Erkalten krystallisirtes Baryumoxydhydrat.

Die Auflösung des Baryumoxydhydrats, als Barytwasser, Aqua Barytae, bekannt, ist farblos, von schrumpfend ätzendem Geschmack und wohl verschlossen aufzubewahren, da sie die Kohlensäure der Luft begierig anzieht und sich durch den entstehenden kohlensauren Baryt weiss trübt. Das Barythydrat wirkt giftig.

Prüfung. Es muss sich in Wasser völlig lösen. Die Lösung darf, mit Schwefelsäure versetzt, bis sie sauer reagirt, nach dem Filtriren und Verdunsten keinen festen Rückstand hinterlassen.

Anwendung. Das Bayrumoxydhydrat ist für sich nicht officinell. Das Barytwasser wird aber häufig zur Ausmittelung der Kohlensäure und quantitativen Bestimmung derselben benutzt.

Die Barytsalze sind farblos, meist in Wasser unlöslich. Alle löslichen Barytsalze, sowie die Auflösung des Baryts, sind daran zu erkennen, dass sie mit der Lösung des schwefelsauren Kalks sogleich einen weissen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt bilden; auch durch Schwefelsäure entsteht derselbe, selbst wenn die Lösung der Barytsalze sehr verdünnt ist. Kohlensaure, phosphorsaure, chromsaure und viele andere Salze bringen ebenfalls Niederschläge in derselben hervor, welche aber in verdünnter Salzsäure wieder löslich sind. Der schwefelsaure Baryt ist in Wasser und Säuren unlöslich und daher nicht, wie die übrigen Barytsalze, giftig.

Das Strontiumoxyd, SrO oder der Strontian, verhält sich in allen Beziehungen dem Baryumoxyd sehr ähnlich. Die Strontiansalze sind meist etwas löslicher als die Barytsalze, namentlich gilt dieses vom schwefelsauren Strontian, dessen Lösung in Wasser die Lösung der Barytsalze weiss trübt. Die löslichen Strontiansalze ertheilen der Weingeistflamme eine schöne rothe Farbe, welches sie mit den Kalksalzen gemein haben, von denen sie sich aber durch den weissen Niederschlag unterscheiden, den Gypslösung in den Lösungen der Strontiansalze hervorbringt. Sie sind nicht officinell; dienen zur Buntfeuerwerkerei, namentlich SrCl und SrO,NO^5.

Calciumoxyd oder Kalk.

Calcium oxydatum. Chaux. Lime.

Syn.: Calcaria. Gebrannter Kalk. Calcaria usta. Oxydum calcicum. Aetzkalk. Lebendiger Kalk. Calx viva. Kalkerde. Quick Lime.

Formel. CaO. Aequivalent = 28.

Entdecker. Unbekannt. Der Kalk ist seit uralten Zeiten bekannt. Black erkannte zuerst den Unterschied zwischen ätzendem und milden Kalk.

Vorkommen. Siehe bei Calcium.

Darstellung. Kohlensaurer Kalk, der in der Natur sehr rein vorkommt, verliert seine Kohlensäure in der Rothglühhitze und hinterlässt Kalk; diese Operation wird gewöhnlich in eigenen Oefen, den Kalköfen, vorgenommen und heisst das Kalkbrennen, daher der Name des entkohlensäuerten Kalkes, gebrannter Kalk. Im Kleinen, in Tiegeln, lässt sie sich weniger gut ausführen, da hierbei der Luftwechsel nicht gehörig von Statten geht, während die Gegenwart von Wasserdämpfen und Gasen bei'm Brennen im Kalkofen die Entweichung der Kohlensäure befördert. Will man reinen Kalk im Kleinen gewinnen, so setzt man einen Tiegel mit Stücken weissen Marmors der Hitze eines Porzellan- oder Fayence-Ofens aus, oder man schichtet die Marmorstücken mit Kohlen in einen gutziehenden Windofen, und glüht sie mehrere Stunden lang.

$$(CaO,CO^2) = CaO + CO^2.$$

Eigenschaften. Das reine Calciumoxyd ist eine weisse Masse von 2,3 spec. Gew., welche feuerbeständig ist, alkalisch reagirt und schrumpfend schmeckt. An der Luft zerfällt es bald in Folge der Anziehung von Wasser und Kohlensäure zu Pulver. Es muss daher in wohl verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden.

Prüfung. Der gewöhnliche Aetzkalk ist selten oder nie ganz rein, wie schon die graue oder gelbliche Farbe desselben anzeigt. Mit Wasser übergossen muss er sich stark erhitzen und sich gut löschen. Wenn der Kalk, besonders thonhaltiger, beim Brennen zu rasch einer starken Hitze ausgesetzt wird, so erleidet er eine Art Schmelzung, welche das Löschen mit Wasser sehr beeinträchtigt; ein solches Produkt heisst todt gebrannter Kalk. (Thonreiche Kalksteine dienen zum Brennen von Cämenten oder hydraulischen Kalken, d. h. zu Mörtel, welche unter Wasser erhärten.) In verdünnter Salpetersäure muss guter Kalk sich ohne Brausen vollkommen auflösen; bleibt ein bedeutender Rückstand, so war er sehr kieselerdehaltig; erleidet diese Lösung durch Aetzammoniak eine Fällung, so enthält er Thonerde und Eisenoxyd. Schlägt man die Lösung des Kalks in Salpetersäure mit oxalsaurem Ammoniak völlig nieder und findet man, dass phosphorsaures Natron nebst Ammoniak in der vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit noch einen Niederschlag hervorbringt, so enthält der Kalk auch Talkerde. Einen solchen Kalk nennt man magern Kalk, weil er beim Löschen

einen Kalkbrei gibt, der als Mörtel benutzt nicht viel Sandzusatz verträgt. Ein geringer Gehalt an der genannten Erde schadet dem Kalke indessen zur pharmaceutischen Anwendung nicht.

Anwendung. Gepulvert und mit Aetzkali gemischt als Aetzmittel; zur Darstellung des Kalkhydrats, Kalkwassers, Aetzkalis, Aetznatrons und Aetzammoniaks.

Calciumoxydhydrat oder Kalkhydrat.

Calcium oxydatum hydricum, Calcaria hydrica.

Syn.: Gelöschter Kalk. Calx extincta. Hydras calcicus. Slaked Lime.

Formel. CaO,HO. Aequivalent = 37.

Darstellung. Wenn guter gebrannter Kalk mit der Hälfte seines Gewichtes Wasser besprengt wird, so tritt eine bedeutende Erhitzung ein, welche bei grossen Massen so weit gehen kann, dass sie Schiesspulver entzündet und Holz verkohlt. Es entwickelt sich dabei Wasserdampf, der Kalk schwillt stark an und zerfällt zu Pulver.

Erklärung. Die grosse Wärme-Entwickelung beim Kalklöschen ist Folge der chemischen Bindung von Wasser, welches aus dem flüssigen Zustande in den festen übergeht.

$$CaO + HO = CaO,HO.$$

Eigenschaften. Das Kalkhydrat ist ein weisses, leichtes Pulver, welches sein chemisch gebundenes Wasser in der Rothglühhitze wieder abgibt, wodurch sich das Kalkhydrat von dem KO-, NaO-, LiO, BaO- und SrO-hydrat wesentlich unterscheidet. Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur 1 Theil Kalk in 778 Theilen Wasser, während von siedendem Wasser 1270 Theile zur Lösung eines Theiles Calciumoxyd erfordert werden. Wenn man den gebrannten Kalk mit so viel Wasser übergiesst, dass es mehre Zoll hoch darüber steht, so löscht sich der Kalk zu einem weissen Brei, der mit mehr Wasser angerührt Kalkmilch liefert, welche beide zu manchen pharmaceutischen Operationen statt trockenen Kalkhydrats benutzt werden.

Prüfung. Das Kalkhydrat muss den beim Calciumoxyd angegebenen chemischen Prüfungen unterworfen werden, besonders ist hier auf einen Gehalt an Kohlensäure zu achten, die es sehr

rasch anzieht. So ist der an der Luft zerfallene Kalk ein Gemisch von kohlensaurem Kalk und Kalkhydrat.

Anwendung. Zur Bereitung des Aetzammoniaks, Aetzkalis u. s. w.

Kalkwasser.

Aqua Calcariae. Eau de Chaux. Solution of Lime.

Syn.: Aqua Calcis. Liquor Calcis. Calcaria soluta. Lime Water.

Darstellung. Guter gebrannter Kalk wird gelöscht und nach dem Erkalten mit ohngefähr 50—60 Theilen Wasser zu einer dünnen Milch angerührt; nachdem sich in verschlossenen Gefässen das überschüssige Kalkhydrat abgelagert hat, wird die helle Flüssigkeit in Flaschen abgegossen und gegen den Luftzutritt wohl geschützt aufbewahrt.*)

Eigenschaften. Das Kalkwasser ist eine farb- und geruchlose Flüssigkeit, welche ohngefähr $^1/_{800}$ Kalk enthält, schrumpfend schmeckt, alkalisch reagirt und sich beim Erwärmen trübt. Dies wird durch die oben angegebenen Löslichkeitsverhältnisse des Kalks im Wasser erklärt, welcher ausnahmsweise in höherer Temperatur eine geringere Löslichkeit, als in niederer zeigt. Auch beim Zutritte der Luft trübt es sich weiss in Folge der Bildung von CaO,CO^2. Im luftleeren Raume verdunstet, scheidet sich das Kalkhydrat in kleinen hexaëdrischen Krystallen aus.

Prüfung. Ein gutes Kalkwasser zeichnet sich durch einen starken alkalischen Geschmack aus und muss ausser den angegebenen Eigenschaften auch mit kohlensauren Salzen starke weisse Niederschläge von kohlensaurem Kalk erzeugen.

Anwendung. Es wird innerlich nnd äusserlich als Arzneimittel angewandt, wobei alle freien Säuren, sowie irgend welche

---

*) Da häufig die Kalksteine, welche zum Kalkbrennen dienen, kalihaltige Thone beigemengt enthalten und das Kali jener Thone aus dem gebrannten Kalk durch Wasser zuerst ausgezogen wird, so ist zur Erlangung eines kalifreien Kalkwasser nöthig, den ersten wässrigen Auszug des Kalkhydrats hinwegzugiessen und erst den zweiten oder dritten Auszug als reines Kalkwasser zu benutzen (Boussingault).

Beimischungen überhaupt vermieden werden müssen, wenn nicht die dadurch herbeigeführten Veränderungen beabsichtigt werden, z. B. bei der Mischung mit Quecksilberchlorid (aqua phagedaenica) oder mit Leinöl (Linimentum Calcis).

Das Calciumoxyd bildet mit den Säuren farblose Salze, welche grösstentheils in Wasser schwer löslich, selten unlöslich sind; die letztern lösen sich in Salzsäure. In seiner wässerigen Lösung und in derjenigen seiner Salze wird es besonders leicht durch Oxalsäure und ihre Salze erkannt, welche darin einen in Wasser und in Essigsäure unlöslichen, in starken Mineralsäuren löslichen Niederschlag erzeugen. Die Lösungen der Kalksalze werden durch Ammoniak nicht zersetzt, wohl aber durch Kali und Natron; ferner durch alle kohlensauren, phosphorsauren, borsauren und schwefelsauren Alkalien. Die löslichen Kalksalze färben die Flamme des Weingeistes gelbroth.

Magniumoxyd oder **Talkerde** (Magnesia).

Magnium oxydatum. Oxyde de Magnésia.

Sgn.: Bittererde. Magnesia usta. Gebrannte Talkerde. Oxydum magnesicum. Magnésie. Calcined Magnesia.

Formel. MgO. Aequivalent = 20.

Entdeckt von Black, im Jahre 1755; bestätigt von Marggraf 1759.

Vorkommen. Findet sich selten frei in der Natur, aber häufig mit Kohlensäure, Kieselsäure, Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure verbunden. (vergl. pag. 228).

Darstellung. Wenn Magnium bei Luftzutritt erhitzt wird, so verbrennt es mit hellem Lichte zu Magniumoxyd. Man bereitet dasselbe aus kohlensaurer Magnesia, welche fein gerieben, in einen hessischen Tiegel fest eingedrückt, dann mit einem Deckel bedeckt, damit keine Kohlenstücke hineinfallen, in einen gut ziehenden Windofen gesetzt wird. Die Erhitzung wird gelinde begonnen und nachher bei lebhafter Feuerung das Glühen des Tiegelinhaltes so lange fortgesetzt, bis eine herausgenommene Probe mit Wasser übergossen, sich in verdünnter Schwefelsäure ohne Brausen löst. Man kann dann, um Feuer zu sparen, die Magnesia mit einem

eisernen Löffel aus dem Tiegel nehmen und denselben aufs neue mit kohlensaurer Magnesia, am besten solcher in kleinen Stücken, füllen, um die Operation zu wiederholen. Eine zu heftige Glühung ist zu vermeiden, weil eine zu stark geglühte Magnesia sich nur schwer mit arseniger Säure verbindet und dann nicht mehr als Gegenmittel bei Vergiftungen mit dieser Säure wirken kann (Bussy).

Erklärung. Die kohlensaure Magnesia lässt die Kohlensäure leichter fahren als der Kalk, wie wir dieses bei den folgenden Oxyden überhaupt wahrnehmen werden, während die vor dem Calciumoxyd aufgeführten Oxyde von der Kohlensäure durchs Glühen allein nicht befreit werden konnten. Die kohlensaure Magnesia verliert beim Glühen ohngefähr 55 Procent Wasser und Kohlensäure. Ein zu heftiges stundenlanges Glühen ist theils unnütz, theils schädlich, da das Magniumoxyd bei zu grosser Hitze zusammensintert und weniger locker und schwieriger in Säuren löslich wird.

Eigenschaften. Das Magniumoxyd oder die gebrannte Magnesia stellt ein weisses, lockeres Pulver dar, welches demohngeachtet ein spec. Gew. = 2,3 hat. Das Pulver ist geruch- und geschmacklos, reagirt aber alkalisch, indem feuchtes rothes Lakmuspapier dadurch gebläut wird. 5142 Theile Wasser von 15° C. lösen 1 Theil Magnesia, während die gleiche Menge derselben 36,000 Theile siedendes Wasser erfordert. Sie schmilzt vor dem Knallgasgebläse nur oberflächlich. An der Luft zieht sie Kohlensäure an und muss daher wohl verschlossen aufbewahrt werden.

Mit Wasser bildet sie das Magnesiahydrat = MgO,HO, welches natürlich vorkommt und bereitet wird, indem man ein Magnesiasalz mit Aetzkali fällt. Bei der Glühhitze lässt es sein Wasser fahren.

Prüfung. Gute gebrannte Magnesia muss die angeführten physikalischen Eigenschaften haben und darf dem damit geschüttelten destillirten Wasser keine salzigen Theile, namentlich kein NaCl,KCl, kein KO,SO^3 oder NaO,SO^3 abgeben, was nach dem Abdampfen der filtrirten Lösung an einem Rückstande erkannt wird. Mit Wasser übergossen darf sie sich nicht erhitzen; diese Mischung muss sich leicht in Schwefelsäure ohne Brausen lösen, sonst enthält sie Kohlensäure. Die Lösung darf mit oxals. Ammoniak keinen Niederschlag geben, welcher einen Kalkgehalt anzeigen würde,

Nicht selten nimmt die Magnesia beim Glühen eine röthliche Farbe an, was von einem Eisenoxyd- oder Manganoxydgehalt herrührt. Die neutrale Lösung in Schwefelsäure darf durch Schwefelammonium nicht verändert werden. Zuweilen findet man die Magnesia usta sehr bleihaltig, wohl weil sie auf unverantwortliche Weise in bleiglasurten irdenen Töpfen gebrannt wurde. Etwas Kieselerde und Thonerde kann durch das Brennen im Schmelztiegel hineingelangen.

Anwendung. Man gibt sie für sich innerlich in Pulverform, wobei besondere Aufmerksamkeit auf das Vermischen mit andern Pulvern verwandt werden muss, weil die Magnesia sehr locker ist. Als Gegenmittel bei Arsenikvergiftung.

Mit den Säuren bildet die Magnesia farblose, meist bitter schmeckende Salze, woher der Name Bittererde genommen ist. Sie steht in der Verwandschaft den abgehandelten Basen nach, bildet aber noch vollkommen neutral reagirende Salze, welche daran kenntlich sind, dass der Niederschlag, welchen kohlensaures Kali in ihren Lösungen in der Kälte hervorbringt, durch Salmiaklösung wieder verschwindet. Von Oxalsäure und schwefelsauren Salzen werden sie nicht gefällt, wohl aber durch phosphorsaures Natron auf Zusatz von Aetzammoniak weiss krystallinisch pulvrig.

Alumiumoxyd oder Thonerde.

Alumium oxydatum. Oxyde d'Alumium.

Syn.: Alaunerde. Alumina. Oxydum aluminicum. Aluminiumoxyd.

Formel. $Al^2O^3 = 51,5$.

Entdecker. Marggraf, im Jahre 1754.

Vorkommen. Das Alumiumoxyd findet sich in der Natur rein als Korund und ausserdem häufig in Verbindungen (siehe bei Alumium).

Darstellung. Das Alumium verbrennt, wenn es an der Luft bis zum Glühen erhitzt wird, mit starkem Glanze zu Alumiumoxyd. Wir gewinnen das Oxyd, indem wir Alumiumoxydhydrat d. h. Thonerdehydrat glühen, oder durch Glühen des Ammoniakalauns.

Erklärung. Das Alumiumoxydhydrat lässt beim Glühen sein Wasser fahren, während reine Alaunerde zurückbleibt. Der Ammoniakalaun besteht aus schwefelsaurer Thonerde und schwefelsau-

rem Ammoniak; beim Glühen desselben verflüchtigt sich die Schwefelsäure mit dem Ammoniak und die Thonerde bleibt rein zurück.

Eigenschaften. Die künstlich dargestellte Thonerde ist ein weisses, geschmack- und geruchloses Pulver, welches nur im Knallgasgebläse schmilzt und dann eine mehr oder weniger zusammenhängende harte Masse darstellt. Die geglühte Thonerde ist in Wasser und Säuren unlöslich. Die natürliche, als Saphir oder Rubin vorkommende Thonerde, findet sich als spitze Rhomboëder krystallisirt und zeichnet sich durch eine aussergewöhnliche Härte aus, die nur der des Diamants nachsteht. Ihr spec. Gew. ist = 3,9.

Anwendung. Das natürliche sowohl als das künstliche Alumiumoxyd ist für sich nicht officinell; es macht aber einen Bestandtheil mancher pharmaceutischen Präparate z. B. des Alauns aus. In frühern Zeiten war ein nicht ganz reines Alumiumoxyd, der Smirgel, Lapis Smiridis, in den Apotheken vorräthig und ist noch jetzt als Schleifpulver geschätzt. (Vergl. Bd. I. S. 14.) Die Thonerde macht ferner einen Bestandtheil der Thone, des Porcellans, des Töpfergeschirrs und der Schmelztiegelmasse aus.

Alumiumoxydhydrat, Thonerdehydrat.

Alumium oxydatum hydricum. Hydrate d'Alumine.

Syn.: Alaunerdehydrat, Argilla.

Formel. $Al^2O^3,3HO$. Aequivalent = 78,5.

Vorkommen. Das Thonerdehydrat findet sich in der Natur als Diaspor = Al^2O^3,HO (Aeq. = 60,5), ausserdem in den Bolus- und Thonarten mit Kieselerde und Metalloxyden verbunden.

Darstellung. Man löst reinen Alaun in seinem 10 — 12-fachen Gewichte reinen Wassers auf, filtrirt, wenn es nöthig ist und setzt so lange eine Auflösung von kohlensaurem Kali hinzu, als hierdurch noch ein Niederschlag bewirkt wird, fügt dann einen kleinen Ueberschuss vom Fällungsmittel hinzu und digerirt das Ganze eine Zeit lang. Der gallertartige weisse Niederschlag wird mit vielem reinen Wasser angerührt, nach dem Absetzen die Flüssigkeit abgegossen und diese Operation so lange wiederholt, bis das Wasser geschmacklos abläuft. Der Niederschlag wird dann wieder in Salzsäure gelöst, die Flüssigkeit filtrirt und jetzt mit Aetzammoniak oder kohlensaurem Ammoniak im Ueberschuss neuerdings gefällt,

wie vorhin angegeben, sorgfältig mit destillirtem Wasser ausgewaschen, dann auf einem Filter gesammelt und getrocknet.

Erklärung. Der Alaun besteht aus schwefelsaurer Thonerde und schwefelsaurem Kali; beim Versetzen der Auflösung desselben mit kohlensaurem Kali entsteht ein Niederschlag von Thonerdehydrat, das sich nicht mit Kohlensäure verbindet, welche daher unter Aufbrausen entweicht; zugleich fällt aber auch ein Antheil als basisch-schwefelsaures Salz nieder, welches durch Digestion mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Kali zersetzt wird. Durch das Auswaschen wird das entstandene und das im Alaun schon vorhandene schwefelsaure Kali entfernt.

$$(KO,SO^3 + Al^2O^3,3SO^3 + 24HO) + 3\,(KO,CO^2) =$$
$$4\,(KO,SO^3) + (Al^2O^3,3HO) + 3CO^2 + 21HO.$$

Mit der auf diese Weise gefällten Thonerde ist aber stets etwas Kali so verbunden, dass es durch Waschen nicht entfernt werden kann, daher sie von neuem in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und durch überschüssiges Aetzammoniak gefällt wird. Das Auswaschen der Thonerde hat seine Schwierigkeiten, da sie sehr gallertartig und voluminös ist; es muss mit Sorgfalt ausgeführt werden. Beim Trocknen nimmt ihr Volumen sehr ab.

Eigenschaften. Das so bereitete reine Thonerdehydrat ist eine weisse erdige, zerreibliche, geschmack- und geruchlose, in Wasser unlösliche Masse, welche durch Glühen ihren Wassergehalt verliert. Nicht geglüht ist sie in stärkeren Säuren und in ätzenden Alkalien löslich. Aus den concentrirten Lösungen der letzteren setzt sich reines Thonerdehydrat in Krystallen ab.

Prüfung. Das Thonerdehydrat darf, wenn es gut ausgewaschen, an Wasser nichts abgeben und muss sich ohne Brausen in Schwefelsäure lösen. Die klare Lösung muss mit Schwefelammonium einen weissen Niederschlag von Thonerde geben. Ist dieser Niederschlag dunkel gefärbt, so wird der zur Bereitung genommene Alaun nicht rein, sondern eisenhaltig gewesen sein.

Anwendung. Das reine Thonerdehydrat, Argilla pura, wird für sich innerlich als Arzneimittel benutzt.

Das Aluminiumoxyd bildet mit den Säuren farblose Salze, welche aber nie neutral reagiren. Die löslichen schmecken säuerlich-süsslich-zusammenziehend; die Verbindung ist nicht sehr fest und lässt sich

schon durch Glühen trennen, wenn die Säure nicht feuerbeständig ist. Man erkennt die Thonerde an ihrer Löslichkeit in Säuren und in Aetzkalilauge; sie und ihre Salze geben mit salpetersaurem Kobaltoxyd vor dem Löthrohre erhitzt, blaue schmelzbare Verbindungen.

Antimonoxyd.

Stibium oxydatum. Protoxyde d'Antimoine. Oxyde of Antimony.

Syn.: Spiesglanzoxyd. Oxydum stibicum. Stibium oxydatum griseum. Antimonige Säure (Wöhler).

Formel. SbO^3. Aequivalent = 146.

Entdecker. Proust, im Jahre 1802. Im unreinen Zustande als Vitrum Antimonii schon von Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert dargestellt.

Vorkommen. Findet sich in der Natur als Weissspiesglanzerz oder Antimonblüthe rein und mit Schwefelspiesglanz verbunden in der Antimonblende.

Darstellung. 1 Theil käufliches Schwefelantimon wird mit 5 Th. roher (aber SO^2 freier) conc. Salzsäure so lange in einem Kolben im Sandbade gekocht, als sich noch Schwefelwasserstoffgas entwickelt, dann mit so viel Wasser verdünnt, als hinzugefügt werden kann, ohne dass eine Trübung entsteht. Nachdem die Flüssigkeit durch Filtriren vom nichtgelösten Schwefelantimon getrennt worden, concentrirt man sie durch Abdampfen in einer Porzellanschale bis zur Hälfte und giesst diese unter Rühren in die 20fache Menge destillirten Wassers. Der dadurch entstehende Niederschlag, sogenanntes Algarottpulver, senkt sich bald und wird durch Abgiessen oder durch einen Heber von der oben stehenden Flüssigkeit getrennt, mehrere Mal mit reinem destillirtem Wasser auf dieselbe Weise behandelt und endlich auf einen Filtrum von Leinwand oder Fliesspapier gesammelt, um den grössten Theil der Flüssigkeit davon zu trennen. Die breiartige Masse gibt man in eine Schale und erhitzt sie mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Kali oder -Natron so lange, als noch ein Brausen stattfindet, dann wird sie neuerdings so lange mit destillirtem Wasser ausgesüsst, bis dasselbe ohne Reaction auf Silbersalz abläuft. Das gewonnene Präparat trocknet man in gelinder Wärme. — Auf

trockenem Wege erhält man das Antimonoxyd, indem man Antimonmetall an der Luft bis zum Verbrennen erhitzt. Geschieht dies auf der Kohle vor dem Löthrohre, so verbrennt das Antimon, auch nach unterbrochenem Erhitzen, ruhig fort und umgibt sich mit einem Netz von prismatischen Antimonkrystallen. In grösseren Mengen erzielt man es durch Schmelzen des Antimonmetalls in einem hohen schiefstehenden Schmelztiegel, der mit einem anderen lose bedeckt wird. Das Antimonoxyd findet sich nach beendeter Arbeit im oberen Tiegel krystallinisch angelegt.

Erklärung. $SbS^3 + 3HCl = SbCl^3 + 3HS$.

Das entstandene $SbCl^3$ = dreifach Chlorantimon hat die Eigenschaft, bei'm Vermischen mit Wasser sich in ein basisches unlösliches und ein saures lösliches Salz zu zerlegen. Zu dem Zwecke concentrirt man die oben gewonnene Auflösung durch Abdampfen und vermischt sie mit Wasser. Der hierdurch entstehende Niederschlag ist eine Verbindung von Antimonchlorid mit Antimonoxyd, welches letztere seinen Sauerstoff vom zugemischten Wasser entnommen hat.

$$3SbCl^3 + 3HO = (SbO^3, SbCl^3) + (SbCl^3, 3HCl).$$

Die Formel $SbO^3 + SbCl^3$ ist die des Niederschlags, die Formel $SbCl^3 + 3HCl$ die des löslichen Theiles der Mischung, welche aus in Chlorwasserstoffsäure gelöstem Antimonchlorid besteht. Wird der Niederschlag nun ferner mit Wasser ausgewaschen, so geht die angedeutete Zersetzung weiter, so dass sich wieder ein Antheil chlorwasserstoffsaures Antimonchlorid löst und eine entsprechende Menge Oxyd bildet, so dass die Zusammensetzung des Niederschlags nie constant ist. Es würde etwas zeitraubend sein, auf diese Weise alles Chlorid in Oxyd umzuwandeln, daher man die letzten Antheile Salzsäure durch Kali oder Natron entfernt, denn

$$SbCl^3 + 3(KO,CO^2) = SbO^3 + 3KCl + 3CO^2.$$

Das Chlorkalium löst sich im Waschwasser auf und die Kohlensäure entweicht unter Brausen. Man könnte diese Zersetzung des gebildeten Antimonchlorids durch kohlensaures Kali gleich anfangs vornehmen und würde einen Verlust an Antimonoxyd vermeiden, der bei unserm Verfahren mit dem Waschwasser stattfindet, man müsste dann aber ein chemisch-reines Schwefelantimon anwenden, dessen Darstellung mit grösseren Kosten verbunden ist. Die fremden Metalle nämlich, welche das käufliche Schwefelantimon

und die rohe Salzsäure verunreinigen, bleiben in der Chlorwasserstoffsäure aufgelöst.

Manche Pharmacopöen lassen das Antimonoxyd auf gleiche Weise aus dem salpetersauren oder schwefelsauren Antimonoxyde bereiten.

Die Darstellung des Antimonoxydes auf trockenem Wege gründet sich darauf, dass sich das Antimon bei'm Rothglühen mit dem Sauerstoffe der Luft zu SbO^3 verbindet.

Eigenschaften. Die Krystalle des auf trockenem Wege bereiteten Antimonoxydes sind weiss und stellen rhombische oder ungleich 6seitige Säulen oder auch regelmässige Oktaëder dar (Dimorphie). Spec. Gew. = 5,778. Das auf nassem Wege bereitete SbO^3 ist ein schmutzig weisses, schweres, geschmack- und geruchloses Pulver. Es ist sehr schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Weinsäure und mässig concentrirter Salzsäure. Bei'm Erhitzen färbt es sich gelb und schmilzt bei'm Glühen. Bei'm Erkalten gesteht es zu einer strahlig krystallinischen Masse; in höherer Temperatur verflüchtigt es sich als weisser geruchloser Rauch.

Das Spiesglanzglas, Vitrum Antimonii, ist ein früher besonders gebräuchliches, mit ohngefähr 2 Proc. Schwefelantimon und den übrigen Beimischungen des rohen Schwefelantimons verunreinigtes Antimonoxyd und wird erhalten, indem man die erwähnte Spiesglanzasche mit Zusatz von etwas Schwefelantimon rasch schmilzt und auf eine kalte Eisenplatte ausgiesst. Der Schwefel des SbS^3 entzieht der antimonigen Säure der Spiesglanzasche einen Antheil Sauerstoff, reducirt sie dadurch zu Antimonoxyd und entweicht als schweflige Säure. Das Spiesglanzglas ist hyacinthroth, durchsichtig, spröde und von hohem spec. Gewicht.

Prüfung. Das reine Antimonoxyd muss in der Glasröhre erhitzt zu gelbem Glas schmelzen und in HCl sich lösen. Ein darin unlöslicher hellfarbiger Rückstand würde eine Beimischung von antimoniger oder von Antimonsäure verrathen. Letztere scheidet mit HCl + KJ benetzt Jod aus (Bunsen). Durch Digestion mit kohlensaurem Kali darf ihm keine Säure entzogen werden. Sollte bei'm Glühen auf der Kohle vor dem Löthrohre sich ein knoblauchartiger Geruch entwickeln, so deutet dieser auf einen Gehalt an Arsenik. Wird die Kohle hierbei gelb beschlagen, so zeigt dieses einen Bleigehalt an. Sonst entdeckt man einen möglichen Blei-, Eisen- und Kupfergehalt auf die bei'm Antimonmetall angegebene Weise.

Anwendung. Das Antimonoxyd, wie das Spiesglanzglas wirken brechenerregend; das erste wird besonders zur Darstellung des Brechweinsteins und des Antimonchlorürs benutzt.

Das Antimonoxyd bildet mit den Säuren farblose Salze, welche entweder in Wasser löslich oder unlöslich sind; sie werden durch viel Wasser in basische lösliche und saure unlösliche Salze zersetzt. Durch hineingebrachtes metallisches Zink werden die Lösungen reducirt und es wird aus ihnen metallisches Antimon abgeschieden (bei Anwendung einer Platinschale auf dieser in Form eines schwarzen Ueberzugs). Man erkennt die Antimonoxydsalze vorzüglich an dem orangefarbenen im H^4NS^2 löslichen Niederschlage, den Schwefelwasserstoffgas in ihren sauren Lösungen hervorbringt.

Gegen Alkalien verhält sich das Antimonoxyd wie eine schwache Säure; so lässt sich Antimonoxyd-Kali in Krystallen erhalten.

Manganoxydul.

Manganum oxydulatum. Protoxyde de manganèse.

Syn.: Oxydum manganosum.

Formel. MnO. Aequivalent = 35,6.

Vorkommen. Nicht in reiner Form, aber in den Manganoxydulsalzen z. B. im kohlensauren, schwefelsauren, kieselsauren Manganoxydul; mit Manganoxyd verbunden im Hausmannit.

Darstellung. Man glüht kohlensaures Manganoxydul oder Manganoxydoxydul in einem Strome von Wasserstoffgas in einer Porzellanröhre, oder oxalsaures Manganoxydul für sich bei Abschluss der Luft.

Erklärung. Im ersteren Falle entweicht die Kohlensäure und es bleibt Manganoxydul, dessen höhere Oxydation durch die Gegenwart des Wasserstoffgases verhindert wird.

Im zweiten Falle reducirt das Wasserstoffgas das Manganoxydoxydul zu Manganoxydul unter Wasserbildung:

$$Mn^3O^4 + H = 3MnO + HO.$$

Im dritten Falle zerlegt sich die Oxalsäure in Kohlensäure und Kohlenoxyd, während Manganoxydul bleibt.

$$MnO, C^2O^3 = MnO + CO + CO^2.$$

Würde bei Luftzutritt geglüht, so träte Oxydation des Manganoxyduls zu Manganoxydoxydul bis zu Manganoxyd ein.

Eigenschaften. Das Manganoxydul stellt ein graues bis grünes Pulver dar (von blassgrau, durch grüngrau, graugrün in's Pistaziengrüne), welches bei'm jedesmaligen Erhitzen blassgelb erscheint; in heftiger Hitze schmilzt es zu einer schön grünen Masse zusammen. In Säuren löst es sich leicht auf, neutralisirt dieselben fast vollständig und bildet mit ihnen die Manganoxydulsalze, aus deren Lösungen es durch Kali- oder Natronhydrat

in weissen Flocken, als Manganoxydulhydrat MnO,HO gefällt wird, die an der Luft in Folge einer Oxydation zu Oxydhydrat oder Hyperoxydhydrat sich rasch bräunen.

Die Manganoxydulsalze sind farblos bis blassrosenroth, halten Glühhitze ohne Zersetzung aus, falls ihre Säuren sich nicht dabei zersetzen. Die im Wasser löslichen Manganoxydulsalze schmecken zusammenziehend.

Prüfung. Die Auflösung des Manganoxyduls in Säuren muss durch Ammoniak neutralisirt auf Zusatz von etwas überschüssigem Ammoniak und Schwefelwasserstoffwasser einen rein fleischfarbenen Niederschlag (von Schwefelmangan) geben völlig löslich in verdünnter Essigsäure.

Eine Beimischung von Eisenoxyduloxyd oder Kobaltoxydul oder CuO bewirkt, dass dieser Niederschlag dunkler, schmutziger, bis schwarz ausfällt.

Anwendung. In neuester Zeit kommen die Manganoxydulsalze als Arzneimittel in Anwendung. Die Rückstände von der Chlorbereitung (unreines Manganchlorür) und von der Sauerstoffgasbereitung (Manganoxydoxydul oder schwefelsaures Manganoxydul) dienen zweckmässig zur Darstellung der Manganoxydulsalze.

Manganoxydoxydul.

Formel. $MnO,Mn^2O^3 = Mn^3O^4$. Aequivalent = 114,8.

Syn. Rothes oder braunes Manganoxyd.

Vorkommen Als Hausmannit von 4,72 spec. Gew., in halbmetallglänzenden spitzen quadratischen Oktaëdern krystallisirend.

Darstellung. Man bereitet sich aus Braunstein reines schwefelsaures oder salzsaures Manganoxydul, fällt hieraus durch kohlensaures Kali oder Natron kohlensaures Manganoxydul und glüht dieses nach dem Waschen und Trocknen an der Luft; es bleibt Manganoxydoxydul als zimmtbraunes bis rothbraunes Pulver, das bei jedesmaligem Erhitzen schwarz wird. Mit Säuren bildet es die Manganoxydoxydulsalze, ohne die Säuren zu neutralisiren; die Lösungen dieser Salze sind tiefroth bis tiefbraun. Schon bei'm Erhitzen der verdünnten Lösung zersetzen sie sich in Manganoxydulsalz unter Fällung von Manganhyperoxydhydrat. Mit Salzsäure entwickelt das Oxydoxydul Chlorgas.

$$4HCl + Mn^3O^4 = 3MnCl + 4HO + Cl.$$

Nicht officinell.

Manganoxyd.

Formel = Mn^2O^3. Aequivalent = 79,2.

Syn. Schwarzes Manganoxyd.

Vorkommen. Als Braunit, in halbmetallglänzenden spitzen Quadratoktaëdern krystallisirend.

Darstellung. Man erhält salpetersaures Manganoxydul oder Manganhyperoxyd längere Zeit bei Dunkelrothglühhitze, wo das Manganoxyd als schwarzes Pulver hinterbleibt.

Der Braunit von 4,82 spec. Gew. gibt braunschwarzes Pulver. Zerfällt beim Kochen mit Salpetersäure in sich lösendes MnO und in hinterbleibendes Hyperoxyd MnO^2.

Manganoxydhydrat.

Formel = Mn^2O^3, HO findet sich natürlich und führt den Namen Manganit oder Glanzmangan, welcher in grossen stahlgrauen rhombischen dem 2- und 2gliederigen System angehörenden Säulen krystallisirt, von 4,328 spec. Gew. und rothbraunem Pulver.

Künstlich erhält man Mn^2O^3,HO bei'm Aussetzen des Oxydulhydrats an die Luft.

Manganhyperoxyd.

Manganum hyperoxydatum. Peroxyde de Manganèse. Black Oxyde of Manganèse.

Syn.: Manganige Säure, Manganbioxyd, Pyrolusit, Graubraunsteinerz, Weichmangan oder Braunstein. Bioxydum manganicum; Manganum oxydatum nativum; Magnesia vitriariorum. Oxyde noir de Manganèse.

Formel = MnO^2. Aequivalent = 43,6.

Entdecker. Siehe bei Mangan.

Vorkommen. Ziemlich häufig als Pyrolusit, der dieselbe Krystallform besitzt, wie der Manganit und gewöhnlich in concentrischstrahlig krystallinischen Massen vorkommt. Stahlgrau in's Eisenschwarze, von grauem Pulver; weicher als Manganit, von 4,7 bis 4,94 spec. Gew. Dem Pyrolusit sind häufig Manganit, Psilomelan (amorphes, tropfsteinartiges schwarzes hartes Mineral von wechselnder Zusammensetzung, nämlich von barythaltigem $MnO,2MnO^2$ bis $MnO,5MnO^2$ + HO), Baryt (theils BaO,MnO^2 theils als BaO,SO^3), Kupferoxyd, Eisenoxyd, Thonerde, Kobaltblüthe (arsensaures Kobaltoxydul), Quarz und kohlensaurer Kalk beigemengt, auch Gyps und salzsaurer Kalk; zuweilen auch salpetersaure Salze in kleiner Menge.

Darstellung. Man kocht Manganoxyd oder Manganoxydoxydul mit verdünnter Salpetersäure, wobei Manganhyperoxyd als schwarzes Pulver hinterbleibt. Scheidet sich das Manganhyperoxyd aus wässerigen Lösungen der übrigen Manganoxyde oder des Manganoxyduls bei Einwirkung des Chlors oder unterchlorigsauren Natrons aus, so ist es wasserhaltig und dunkelbraun gefärbt. Man kennt die Verbindungen

($4MnO^2$,HO), ($3MnO^2$,HO), ($2MnO^2$,HO) bis (MnO^2,HO).

In dem Minerale, welches den Namen Manganbraun oder Wad führt, findet sich ebenfalls Manganhyperoxydhydrat (dasselbe enthält dieselben Verunreinigungen wie der Pyrolusit, ausserdem viel Thon, Sand und lösliche Kieselerde).

Prüfung des Braunsteins.

Unter dem Namen Braunstein werden durch Bergbau eine Menge Manganoxyde gefördert und in den Handel gebracht, welche sich aber nicht wie der Pyrolusit (das Manganhyperoxyd) zur vortheilhaften Darstellung des Chlors eignen. Dahin gehört der Braunit, der Manganit, in der Hitze Wasser gebend; der sel-

tenere Hausmannit und der stalaktitische Psilomelan, sämmtlich härter als Pyrolusit und nicht abfärbend wie dieser.

Pyrolusit gibt graues Pulver, Manganit rothbraunes, Hausmannit kastanienbraunes und Braunit braunschwarzes Pulver. (Vergl. Band I. S. 26.)

Braunsteinprobe nach Fresenius und Will.

Manganhyperoxyd wirkt nicht auf oxalsaure Salze ein, zerlegt sich dagegen mit freier Oxalsäure vollständig in Kohlensäure und Manganoxydul, wenn eine zur Bildung von Manganoxydulsalz hinreichende Menge von Schwefelsäure zugegen ist.

$$MnO^2 + C^2O^3 = MnO + C^2O^4$$
$$43{,}6 + 36 = 35{,}6 + 44.$$

Wird die gebildete Kohlensäure gewogen, so ergibt sich aus dem Gewicht derselben die Gewichtsmenge des zersetzten Manganhyperoxyds.

Der Prüfung des Braunsteins geht die Ermittelung seines Feuchtigkeitsgehalts durch anhaltendes Trocknen bei 100 bis 120° C. voraus. Sodann werden 3 Gramme der sehr fein gepulverten und getrockneten Probe nebst 7,5 Grammen neutralem oxalsauren Kali und etwas Wasser in einem Kohlensäureapparate mit 2 Kölbchen mit concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht und nach vollendeter Zersetzung wird die weggegangene und durch Aussaugen völlig entfernte Kohlensäure aus dem Gewichtsverlust des erkalteten Apparats ermittelt

$$(2CO^2 : MnO^2 = 44 : 43{,}6).$$

Also nahezu so viel MnO^2 als Kohlensäure entwichen ist.

Anwendung. Der Braunstein ist für sich kein Arzneimittel, aber sehr wichtig in der pharmaceutischen Chemie zur Darstellung von Chlor, Chlorkalk u. s. w.

Eisenoxydul.

Ferrum oxydulatum. Protoxyde de Fer.

Syn.: Oxydum ferrosum.

Formel. FeO. Aequivalent = 36.

Vorkommen. In den Eisenoxydulsalzen.

Darstellung. Man glüht Eisenoxyd in einem Gemenge von gleichen Volumen Kohlenoxyd und Kohlensäuregas (Wöhler).

Eigenschaften. Schwarzes, unmagnetisches Pulver.

Darstellung des Hydrats. Reines oxydfreies Eisenoxydulsalz wird in luftfreiem Wasser gelöst und mit luftfreier reiner Aetzkaliflüssigkeit in einem fest zu verstopfenden Glase gefällt. Die Flüssigkeit wird mittelst eines Hebers abgenommen, nachdem der Niederschlag sich gesenkt hat und die Auswaschung mit reinem, durch Auskochen vom Luftgehalte befreiten und wieder erkalteten Wasser vorgenommen.

Eigenschaften. Das so gefällte Eisenoxydulhydrat ist eine weisse flockige Masse, welche aber nicht unverändert trocken zu erhalten ist, indem sie den Sauerstoff der Luft begierig anzieht, sich dabei grau, grün, schwarzblau bis braun färbt und sich nacheinander in Oxydoxydul und in Oxydhydrat umwandelt.

Anwendung. Weder für sich noch im Hydratzustande ist das reine Eisenoxydul officinell, in Verbindung mit Säuren bildet es aber gebräuchliche Eisenoxydulsalze.

Die Eisenoxydulsalze sind grünlich-weiss oder blaulich-grün gefärbt; die in Wasser gelösten schmecken eigenthümlich herbe und ziehen den Sauerstoff der Luft leicht an. Der in ihrer Lösung durch Alkalien hervorgebrachte Niederschlag färbt sich schnell dunkel, grünlich-schwarz; Kaliumeisencyanür fällt die Lösungen weiss; der Niederschlag färbt sich schnell an der Luft blau. Kaliumeisencyanid fällt sogleich blau. Die angesäuerte Lösung wird durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert; Schwefelammonium fällt sie schwarz. Die mit Gallustinctur versetzte Lösung wird bald blauschwarz, tintenartig.

Eisenoxydoxydul.

Ferrum oxydo-oxydulatum. Oxyde noir de Fer. Black Oxyde of Iron.

Syn.: Schwarzes Eisenoxydul. Ferrum oxydulatum nigrum. Oxydum ferroso-ferricum. Eisenmohr. Aethiops martialis. Ethiops martial.

Formel. FeO,Fe^2O^3. Aequivalent = 116.

Geschichtliches. Eisenrost soll bereits von Aesculap (den man in das 16. Jahrhundert vor Christus setzt) arzneilich gebraucht worden sein. Dioskorides nennt den Hammerschlag, den Blutstein und Magnetstein unter den Arzneimitteln. Den Aethiops martialis lehrte Louis Lemery 1735 bereiten.

Vorkommen. Das Eisenoxyduloxyd kommt natürlich als Magneteisen vor.

Darstellung. Wenn metallisches Eisen zum Glühen erhitzt wird, so verbrennt es bei Luftzutritt zu Eisenoxydoxydul; bei'm Hämmern des geglühten Eisens springt jenes in Schuppen ab (Hammerschlag) = $6FeO,Fe^2O^3$ (Mosander). Werden Wasserdämpfe über glühendes Eisen geleitet, so entweicht Wasserstoffgas und es bildet sich ebenfalls Eisenoxydoxydul. Manche Pharmacopöen lassen das Präparat darstellen durch Glühen eines Gemisches von Eisenoxyd und Baumöl, welche zu einem festen Teige angestossen worden sind.

Zweckmässiger verfährt man folgendermassen: 10 Theile schwefelsaures Eisenoxydul werden in 40 Theilen Wasser gelöst mit 1 ½ Theilen concentrirter Schwefelsäure versetzt, in einer geräumigen Porzellanschale oder in einem Glaskolben, im letzten Fall im Sandbade, zum Kochen erhitzt und es wird vorsichtig nach und nach so lange concentrirte Salpetersäure hinzugetröpfelt, als sich noch eine Entwickelung von rothen Dämpfen (von Untersalpetersäure) zu erkennen gibt. Jetzt löst man abermals 6 Theile Eisenvitriol in 24 Theilen Wasser und mischt diese Lösung der ersten nach dem Erkalten hinzu. In einem blanken gusseisernen Kessel schlägt man die Eisenoxydoxydullösung mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Kali, welches in 3 Theilen Wasser gelöst worden, nieder und bringt die ganze Mischung in diesem Gefässe zum Kochen, welches so lange fortgesetzt wird, bis der Niederschlag nicht mehr gallertartig schlüpfrig erscheint. Der Niederschlag wird vorsichtig ausgewaschen, auf einem Filter gesammelt und getrocknet.

Erklärung. Schwefelsaures Eisenoxydul wird im gelösten Zustande durch Salpetersäure in schwefelsaures Eisenoxyd verwandelt; dieses bedarf aber um gelöst zu bleiben einen grösseren Antheil Schwefelsäure in seiner Mischung, daher vorher der Zusatz von 1 ½ Theilen Schwefelsäure nothwendig wird. Wenn eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd und schwefelsaurem Eisenoxydul in obigen Gewichtsverhältnissen durch kohlensaures Kali gefällt wird, so besteht der Niederschlag aus Eisenoxydhydrat und kohlensaurem Eisenoxydul. Der Niederschlag wird mit der Flüssigkeit zum Kochen erhitzt, damit die Kohlensäure des kohlensauren Eisenoxyduls entweiche und eine Verbindung von Eisenoxydul und Eisenoxyd bewirkt werde. Auch durch Hinstellen von Eisenfeile, welche mit Wasser einige Zoll hoch übergossen ist, an die Luft, bildet

sich Eisenoxydoxydul und kann durch Schlemmen von der nicht veränderten Eisenfeile getrennt werden (Lemery's Eisenmohr).

Eigenschaften. Das Eisenoxydoxydul ist ein glanzloses, schwarzes, geschmack- und geruchloses Pulver, welches vom Magnete angezogen wird. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Säuren, wenn es auf nassem Wege dargestellt worden ist. Das auf trockenem Wege bereitete Ferrum oxydulatum nigrum löst sich schwierig in Säuren und lässt immer etwas Kohle ungelöst zurück, enthält sogar nach starkem Glühen etwas metallisches Eisen beigemengt. Das natürlich vorkommende Magneteisen krystallisirt in regelmässigen Oktaëdern und ist attractorisch magnetisch.

Prüfung. Bei den angegebenen physikalischen Eigenschaften muss sich das Präparat in Säuren völlig und ohne Gasentwickelung löslich zeigen, sonst enthält es metallisches Eisen; das entweichende Gas ist dann Wasserstoffgas. Die Auflösung in Säuren darf mit Schwefelwasserstoff keinen dunklen Niederschlag geben, sonst enthält sie fremdartige Metalle, deren Art näher zu erforschen ist. Zur Aufsuchung fremder Metalle, wie Kupfer, Zinn etc. muss das Präparat vollständig in Salzsäure unter Zusatz von hinreichend Salpetersäure gelöst werden, damit nicht gerade die fremden Metalle ungelöst hinterbleiben. Das auf nassem Wege dargestellte Präparat kann auch in Folge mangelhaften Auswaschens salzige Beimischungen enthalten. Gelbes und rothes Blutlaugesalz müssen in der salzsauren Lösung dunkelblauen Niederschlag geben.

Anwendung. Innerlich in Pulverform, besonders das auf nassem Wege dargestellte Präparat.

Eisenoxyd.

Ferrum oxydatum. Peroxyde de Fer. Red Oxyde of Iron.

Syn.: Rothes Eisenoxyd. Ferrum oxydatum rubrum Oxydum ferricum. Adstringirender Eisensafran. Crocus Martis adstringens. Colcothar. Brown Red.

Formel. Fe^2O^3. Aequivalent = 80.

Geschichtliches. Siehe bei Eisenoxydul.

Vorkommen. Es findet sich in der Natur sehr rein als Eisenglanz krystallisirt und als Rotheisenstein. Es macht ferner einen Bestandtheil sämmtlicher Eisenoxydsalze aus. (Vgl. Bd. I. S. 25.)

Darstellung. Durch heftiges Glühen des Eisenoxydhydrats. Manche Pharmacopoëen lassen ein Gemisch von salpetersaurem Kali und schwefelsaurem Eisenoxydul glühen; hierbei bildet sich zugleich schwefelsaures Kali, welches durch Auswaschen nur schwierig völlig zu entfernen ist. Wenn man Eisenvitriol anwenden will, so reicht es hin, denselben für sich in einem Tiegel heftig zu glühen.

Erklärung. Bei'm Glühen des Hydrats entweicht das Wasser; bei'm Glühen eines Gemenges von Salpeter und Eisenvitriol wird das Eisenoxydul auf Kosten der Salpetersäure höher oxydirt, während die Schwefelsäure sich mit dem Kali vereinigt. Bei'm Glühen des schwefelsauren Eisenoxyduls für sich, geht der bei Besprechung der Darstellung der rauchenden Schwefelsäure beschriebene Process vor sich und man würde den dort zurückbleibenden Colcothar als reines Eisenoxyd anwenden können, wenn zur Bereitung der Schwefelsäure nicht unreiner Eisenvitriol angewandt und wenn dabei die Schwefelsäure völlig ausgetrieben würde, was gewöhnlich nicht der Fall ist.

Eigenschaften. Das Eisenoxyd ist ein mehr oder weniger dunkelrothes in's Bräunliche neigendes Pulver, welches bei'm Erhitzen vorübergehend dunkler gefärbt erscheint. Es ist ohne Geruch und Geschmack, unlöslich in Wasser und wird erst durch sehr lange fortgesetzte Digestion mit concentrirten Säuren vollkommen aufgelöst; dem Magnete ist es nicht folgsam. Das natürlich vorkommende Eisenoxyd krystallisirt entweder in metallglänzenden stahlgrauen Rhomboëdern und seinen Abänderungen (Eisenglanz) oder es bildet faserig-strahlige dichte Massen (Rotheisenstein). Dieser ist gewöhnlich so rein, dass er im feinpräparirten Zustande, als Lapis Haematites präparatus, das künstlich bereitete Eisenoxyd ersetzen kann.

Prüfung. Reines Wasser darf, mit dem Eisenoxyd digerirt, nichts oder nur unbedeutende Antheile von schwefelsaurem Kali aufnehmen, auf keinen Fall eine gefärbte Lösung bilden, in welchem Falle noch ein lösliches Eisensalz dem Oxyde beigemischt wäre. Die Lösung in concentrirter Salzsäure geht zwar langsam von Statten, aber ohne alle Gasentwickelung. Die Lösung selbst darf mit Schwefelwasserstoffgas nur einen gelben Niederschlag von Schwefel fallen lassen. Reducirt man zuerst durch SO^2 in der Wärme das Fe^2O^3 zu FeO, entfernt durch Kochen die überschüssige SO^2 und leitet nun HS ein, so findet mun beigemengtes Arsen, Kupfer u. a. giftige Metalle. Wird die Lösung mit Aetzammoniak im Ueber-

schuss gefällt, die abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelammonium versetzt, und ein weisser Niederschlag erhalten, so deutet dieses auf ein Gehalt an Zinkoxyd; überhaupt darf diese farblose Flüssigkeit bei'm Abdampfen und Glühen keinen Rückstand von Bedeutung zu erkennen geben und durch Barytsalze nicht weiss getrübt werden.

Anwendung. Das Eisenoxyd wird selten als innerliches Arzneimittel gebraucht und dient zur Bereitung von Eisenoxydsalzen.

Eisenoxydhydrat.

Ferrum oxydatum hydricum. Peroxyde de fer hydraté.

Syn.: Braunes Eisenoxyd. Ferrum oxydatum fuscum. Eröffnender Eisensafran. Crocus Martis aperitivus. Fälschlich kohlensaures Eisen, Ferrum carbonicum, oder Carbonas ferricus genannt.

Formel. $Fe^2O^3,3HO$. Aequivalent = 107.

Vorkommen. Es findet sich in der Natur gebildet als Eisenocker, Brauneisenstein, brauner Glaskopf, der jedoch meistens nur $2Fe^2O^3,3HO$ bis $Fe^2O^3,2HO$ enthält; der Goethit nur Fe^2O^3,HO.

Darstellung. Schwefelsaures Eisenoxydul wird in seiner zehnfachen Menge reinen Wassers aufgelöst, die Lösung filtrirt und mit einer heissen, klar filtrirten Lösung von kohlensaurem Natron, welche $^1/_8$ Salz enthält, so lange versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Der Niederschlag wird durch Abgiessen der überstehenden Flüssigkeit und Aufgiessen von reinem Wasser vollständig ausgewaschen, auf dem Filter gesammelt und bei gelinder Wärme getrocknet.

Erklärung. Wenn schwefelsaures Eisenoxydul mit kohlensaurem Natron gefällt wird, so entsteht durch doppelte Wahlverwandtschaft zuerst kohlensaures Eisenoxydul und schwefelsaures Natron.

$$(FeO,SO^3) + (NaO,CO^2) = (FeO,CO^2) + (NaO,SO^3).$$

Der Niederschlag ist anfangs weisslich-grau oder grünlich, wird aber bei Luftzutritt immer dunkler gefärbt, und erscheint getrocknet gelblich-braun, indem die Kohlensäure entwichen und

das Eisenoxydul durch Sauerstoffaufnahme zu Eisenoxyd oxydirt worden ist, welches Wasser in chemischer Verbindung zurückhält.

Eigenschaften. Das Eisenoxydhydrat ist ein gelbbraunes Pulver, ohne Geruch und Geschmack, unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Mineralsäuren zu gelben bis braunen Lösungen.

Prüfung. Ausser der helleren Farbe und leichteren Löslichkeit in Säuren kommt das Eisenoxydhydrat mit dem Eisenoxyde ganz überein. Hieran erkennt man die Güte desselben; gewöhnlich zeigt es mit Säuren ein schwaches Aufbrausen, welches von einem geringen Rückhalte an Kohlensäure herrührt. Wird bei'm Fällen eines Eisensalzes ein Uebermass des Fällungsmittels angewandt, so geht ein Antheil desselben mit dem Präcipitate eine Verbindung ein, wird hingegen zu wenig hinzugesetzt, so präcipitirt sich ein basisches schwefelsaures Eisenoxyd, so dass also dieses Präparat selten vollkommen rein erscheint. Die Auflösung in Säuren muss aber frei von allen übrigen Metalloxyden sein, welches auf die bei'm Eisenoxyde angegebene Weise ermittelt wird.

Anwendung. Zum innerlichen Gebrauche wird das Hydrat, seiner leichten Löslichkeit wegen, dem reinen Fe^2O^3 vorgezogen. Im nicht ausgetrockneten breiförmigen Zustande wird es als das Bunsen- und Berthold'sche Mittel gegen Arsenikvergiftungen vorräthig gehalten.

Bunsen schreibt hierzu vor, die Lösung des schwefelsauren Eisenoxyds durch Ammoniak zu fällen und durch Decantiren (nicht auf dem Filter, nicht auf Spitzbeuteln) auszuwaschen. Es ist verwerflich, anstatt des Ammoniaks Kali oder Natron zur Fällung anzuwenden. Auch durch Trocknen verliert es seine Wirksamkeit.

Mit den Säuren bildet das Eisenoxyd gewöhnlich gelb oder braun gefärbte Salze, welche meist im Wasser löslich sind und herber als die Oxydulsalze schmecken. Sie werden durch folgende Reagentien erkannt: ihre Auflösung gibt durch Schwefelwasserstoff einen weissen Niederschlag von Schwefel, wobei Eisenoxydulsalz ensteht; mit kohlensauren Alkalien einen braungelben Niederschlag von Eisenoxydhydrat. Kaliumeisencyanür fällt die Auflösungen dunkelblau und Galläpfeltinctur augenblicklich dunkelblau-schwarz (Tinte). Von Schwefelammonium werden sie wie die Oxydulsalze schwarz gefällt. Schwefelcyankaiium färbt sie roth.

Zinkoxyd.

Zincum oxydatum. Oxyde de Zinc. Oxyde of Zinc.

Syn.: Weisses Zinkoxyd. Zincum oxydatum album. Oxydum zincicum. Zinkblumen. Flores zinci. Flowers of zinc.

Formel. ZnO. Aequivalent = 40,6.

Geschichtliches. Das Zinkoxyd, welches bei'm Messingschmelzen sich bildet, kannte schon Dioskorides (seine Cadmia); die lockere Cadmia nennt er Pompholix. Sie gleiche Büscheln Wolle (daher ihr späterer alchemischer Name „lana philosophica) oder Schneeflocken (daher nix alba, corrumpirt in weisses Nichts, nihilum album). Hellot lehrte 1734 die Bereitung der Zinkblumen aus Zink.

Vorkommen. Im ganz reinen Zustande findet es sich nicht in der Natur, mit etwas Eisen- und Manganoxyd als Rothzinkerz und ausserdem im Galmei mit Kieselsäure oder Kohlensäure, im Zinkvitriol mit SO^3 verbunden.

Darstellung.

1) Zincum oxydatum via sicca paratum, Flores zinci. Das ältere Präparat; es wird durch Verbrennen des Zinks bereitet. In einem geräumigen hessischen Tiegel bringt man eine beliebige Menge Zinkmetall zum Schmelzen und Glühen, wobei sich die Oberfläche mit einer Lage Zinkoxyd bedeckt. Wird diese mit einem Spatel zur Seite geschoben, so entzündet sich das Zink mit hellgrünlichweisser Flamme und verbrennt abermals zu Zinkoxyd. Dieses fliegt theils in Flocken im Laboratorium umher (Lana philosophica), theils lässt es sich ebenfalls im Tiegel auf die Seite schieben, wobei eine abermalige Entzündung der metallischen Oberfläche stattfindet. Das gebildete Oxyd wird mit einem eisernen Löffel vorsichtig von dem Metall hinweg aus dem Tiegel genommen und mit der Operation so lange fortgefahren, bis der grösste Theil des Metalls auf diese Weise oxydirt worden ist. Mit dem gewonnenen Oxyde sind gewöhnlich kleine Metalltheilchen zugleich aus dem Tiegel genommen worden, daher man die ganze Ausbeute mit Wasser anrührt und vorsichtig von den gröberen Theilen durch Schlemmen befreit, auf einem Filter sammelt und trocknet. Beim Schmelzen der Zinkerze im Grossen oxydirt sich ebenfalls ein Theil

Zink, welches sich an den Wänden der Oefen anlegt und noch zuweilen in den Apotheken als Tutia, Tutia alexandrina, Cadmia fornacum, grauer Ofenbruch, Anwendung findet. Das weisse kommt unter dem Namen weisses Nichts, Nihilum album, im Handel vor. Beide sind aber niemals gleichförmige Präparate, oft sogar nachgekünstelt und sollten keine pharmaceutische Anwendung mehr finden.

2) Zincum oxydatum via humida paratum. Wird durch Glühen des reinen kohlensauren Zinkoxydes gewonnen, welches Glühen so lange fortgesetzt wird, bis eine mit Wasser angerührte Probe bei'm Uebergiessen mit Säure kein Brausen mehr zeigt.

Erklärung. Die Verwandtschaft des Zinks zum Sauerstoff ist sehr stark, schon an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur verliert es seinen Glanz und bei'm Schmelzen bedeckt es sich mit einem grauen Pulver, einem Gemenge von Oxyd und Metall. Sobald es aber zum Glühen erhitzt wird, entzündet es sich und verbrennt zu Oxyd; ein Theil Zink verflüchtigt sich dabei und die Dämpfe oxydiren sich in der Luft zu den leichten Flocken, welche theils davon fliegen, theils sich an die Wände des Tiegels anlegen. Es ist zwar nothwendig zu diesem Processe reines Metall zu verbrauchen; doch lässt sich auch aus gewöhnlichem Zink ein reineres Oxyd gewinnen, da die übrigen Metalle bei'm Rückstande im Tiegel sich in weit grösserer Menge vorfinden, nur muss das Abnehmen des gebildeten Oxyds und das Schlemmen mit gehöriger Vorsicht ausgeführt werden. — Das kohlensaure Zinkoxyd lässt die Kohlensäure bei'm Glühen fahren. Das Glühen geschieht im hessischen Tiegel, nach Mohr im Glaskolben.

Eigenschaften. Das reine Zinkoxyd ist blendend weiss, locker, pulverförmig oder eine schwach zusammenhängende Masse ohne Geruch und Geschmack, von 5,600 spec. Gew. Bei'm Erhitzen wird es citronengelb und bei'm Erkalten wieder weiss. Es ist erst in der stärksten Weissglühhitze zu verflüchtigen. Im Wasser ist es unlöslich, bildet aber mit demselben ein Hydrat. Das Zinkoxyd löst sich leicht in Säuren und in ätzenden Alkalien.

Prüfung. Das reine Zinkoxyd ist zwar blendend weiss, doch behält es leicht nach dem Erkalten einen kleinen Stich in's Gelbe,

ohne deshalb mit Eisen oder Cadmium verunreinigt zu sein, welche meistens die Ursache der gelben Farbe des Zinkoxydes sind. Ein von diesen Metallen freies, schwach-gelbes Zinkoxyd enthält gewöhnlich Mangan, welches erkannt wird, indem man eine Probe davon mit Borax amPlatindraht mittelst der Löthrohrflamme zur Perle bläst, welche von Mangan violett gefärbt wird. Das mit etwas Wasser angerührte Zinkoxyd muss sich ohne Kohlensäureentwickelung in reiner Salzsäure oder Salpetersäure völlig lösen. Zum Auflösen des Zinkoxyds bei seiner Prüfung auf metallische Verunreinigung darf man nicht Schwefelsäure benutzen, da diese mit Bleioxyd, welches häufig dem Zinkoxyd beigesellt ist, ein unlösliches Salz gibt. Es muss Salzsäure oder besser noch Salpetersäure und diese nicht in zu grosser Menge als Lösungsmittel angewendet werden. Die saure Lösung darf mit Schwefelwasserstoffgas keinen gelben Niederschlag geben, welcher, im Falle er in Aetzammoniak unlöslich ist, einen Cadmiumoxydgehalt anzeigt. Die neutrale salzsaure Lösung darf durch Schwefelammonium nur einen reinen weissen Niederschlag von Schwefelzink geben; ist derselbe gefärbt, so enthält er Eisen, Blei, Kupfer u. s. w. In der salzsauren Auflösung bringt kohlensaures Ammoniak einen Niederschlag hervor, der sich in einem Uebermass des Fällungsmittels wieder völlig lösen muss; bleibt ein weisser Niederschlag, so deutet derselbe auf Kalk, Baryt oder Strontian. Gibt diese Auflösung in kohlensaurem Ammoniak einen weissen Niederschlag mit phosphorsaurem Natron, so zeigt derselbe einen Gehalt an Talkerde an. War das zur Bereitung benutzte kohlensaure ZnO unrichtig gefällt oder schlecht ausgewaschen worden, so enthält das ZnO Alkali und SO^3; man findet sie in der wässrigen Abkochung desselben.

Anwendung. Das Zinkoxyd wird innerlich und äusserlich als Arzneimittel benutzt, ist auch ein Bestandtheil der officinellen Zinksalze.

Mit den Säuren bildet das Zinkoxyd theils lösliche, theils unlösliche farblose Salze, welche herbe metallisch schmecken und, sobald sie löslich sind, brechenerregend wirken. Das reine Zinkoxyd zeichnet sich durch seine Farbenänderung bei'm Erhitzen und Erkalten und durch den grünlich-weissen hellen Schein bei'm Glühen aus. Die löslichen Zinksalze geben mit reinen kohlensauren, so wie mit phosphorsauren Alkalien und Schwefelammonium weisse Niederschläge.

Die mit reinen kohlensauren und phosphorsauren Alkalien gebildeten Niederschläge sind in Aetzammoniak löslich. Vom Schwefelwasserstoff wird die saure Lösung der Zinksalze nicht verändert.

Kadmiumoxyd.

Cadmium oxydatum. Oxyde de Cadmium. Oxyde of Cadmium.

Syn.: Cadmiumoxyd. Oxydum cadmicum.

Formel. CdO. Aequivalent = 64.

Entdecker. Hermannn und Stromeyer, 1817.

Vorkommen. Ist ein Bestandtheil aller Cadmiumoxydsalze.

Darstellung. Durch Glühen des reinen kohlensauren Cadmiumoxyds.

Eigenschaften. Das Cadmiumoxyd ist ein roth- oder gelbbraunes Pulver, geschmack- und geruchlos, unlöslich in Wasser, bildet mit demselben aber ein weisses Hydrat. Das Oxyd hat ein specifisches Gewicht = 6,95. In der Hitze färbt es sich vorübergehend dunkler, ist aber unschmelzbar und nicht flüchtig.

Prüfung. In Schwefelsäure muss es ohne Brausen löslich sein. Die weitere Untersuchung vergl. bei'm Kadmium.

Anwendung. Für sich ist es nicht in den Arzneigebrauch genommen worden, aber als Bestandtheil der Kadmiumsalze wichtig.

Mit den Säuren bildet es farblose Salze, deren Lösung mit Schwefelwasserstoffgas gelb gefällt wird, der Niederschlag ist unlöslich in H^4NS. Mit reinen und kohlensauren Alkalien bildet die Lösung weisse Niederschläge, diese sind nicht in ätzendem Kali und kohlensaurem Ammoniak löslich. Der durch Aetzammoniak entstehende Niederschlag löst sich aber in einem Ueberschusse des Fällungsmittels wieder auf. Metallisches Zink reducirt aus den Lösungen der Kadmiumsalze metallisches Kadmium.

Bleioxyd.

Plumbum oxydatum. Protoxyde de Plomb. Oxyde of Lead.

Syn.: Gelbes Bleioxyd. Plumbum oxydatum citrinum. Massikot. Bleikalk. Oxydum plumbicum. Bleimonoxyd.

Formel. PbO. Aequivalent = 111,5.

Geschichtliches. Das gelbe Bleioxyd war schon im 15. Jahrhundert bekannt.

Vorkommen. Ist ein Bestandtheil der Bleioxydsalze.

Darstellung. Es wird erhalten durch gelindes Glühen von reinem kohlensauren Bleioxyd.

Eigenschaften. Das Bleioxyd stellt ein gelbes geschmackloses Pulver dar, von 9,21 spec. Gew. (Karsten). Es wird bei'm Reiben röther und bei'm Erhitzen vorübergehend bräunlich-roth. Man kann es als grosse gelbe Blättchen krystallisirt erhalten, wenn man in heisser concentrirter Aetzkaliflüssigkeit so viel Bleioxyd löst, als dieselbe aufnimmt und erkalten lässt. Es löst sich ein wenig im Wasser auf; die Lösung reagirt alkalisch. Mit Wasser bildet es direkt kein Hydrat. In der Hitze schmilzt es entweder zu halbverglastem Bleioxyd oder zu einem honiggelben oder feuerrothen durchsichtigen Glase.

Bleiglätte.

Plumbum oxydatum semivitreum. Protoxyde de Plombe fondu. Semivitrified Oxyde of Lead.

Syn.: Halbverglastes Bleioxyd. Lithargyrum. Litharge. Oxydum plumbicum fusum.

Geschichtliches. Schon die Alten kannten dasselbe (gebranntes Blei des Dioskorides).

Darstellung. Es wird beim Abtreiben des Bleis vom Silber auf Hüttenwerken gewonnen.

Eigenschaften. Die Bleiglätte bildet eine schuppige, fettiganzufühlende, heller oder dunkler rothe glänzende Masse, welche sich leicht zu einem gelbröthlichen glanzlosen Pulver zerreiben lässt. Man unterschied früher Silberglätte und Goldglätte, je nachdem sie durch Abtreiben von silber- oder goldhaltigem Blei gewonnen worden war; jetzt nennt man die mehr helle Silber- und die dunklere Goldglätte. Specifisches Gewicht = 9,50 (P. Boullay).

Prüfung. Vor dem Löthrohre auf der Kohle geglüht, muss sie völlig zu einem Bleikorne reducirt werden. In Salpetersäure muss sie leicht ohne Brausen und ohne Rückstand von Kieselerde zu lassen löslich sein, und die bei der Lösung des metallischen Bleis angegebenen Proben aushalten. Das mit Bleiglätte digerirte Aetz-

ammoniak darf keine blaue Farbe annehmen, welche einen Kupfergehalt verrathen würde.

Anwendung. Die Bleiglätte dient zur Darstellung mehrer pharmaceutischen Präparate, z. B. des Bleipflasters und des Bleiessigs.

Mit den Säuren bildet das Bleioxyd farblose Salze, von denen einige in Wasser löslich sind. Alle werden vor dem Löthrohre auf der Kohle, bei'm Glühen ohne oder mit Soda, leicht reducirt und beschlagen die Kohle bei'm Erkalten gelb. Sie wirken alle giftig und die löslichen schmecken unangenehm süss. Die Auflösungen werden durch reine, kohlensaure, schwefelsaure und phosphorsaure Alkalien weiss, durch chromsaures Kali gelb oder roth und durch Schwefelwasserstoff schwarz gefällt. Zink fällt aus den Bleisalzen das Blei in krystallinischen Blättchen, welche bei gehöriger Ruhe Dendriten (einen sogenannten Bleibaum) bilden.

Bleihyperoxyd.

Plumbum hyperoxydatum. Peroxyde de Plomb.

Syn.: Hyperoxydum plumbicum. Bioxydum Plumbi. Braunrothes Bleioxyd. Bleibioxyd. Bleisäure. Oxyde puce de plomb.

Formel. PbO^2. Aequivalent 119,5.

Entdecker. Scheele, im Jahre 1777.

Vorkommen. In der Mennige mit Bleioxyd verbunden.

Darstellung. Mennige wird mit mässig verdünnter Salpetersäure oder Essigsäure so lange digerirt, bis diese Säuren nichts mehr aufnehmen, der Rückstand dann vollkommen ausgewaschen und getrocknet. Oder Bleiessig wird mit wässriger unterchloriger Säure oder deren Alkalisalzen behandelt.

Eigenschaften. Ein dunkelbraunes, geschmackloses, in Wasser und verdünnten Säuren unlösliches Pulver. Durch Einwirkung des Sonnenlichtes wird es zu Mennige reducirt, die sich bei'm Glühen dann weiter in Sauerstoff und Bleioxyd zerlegt.

Anwendung. Das Bleihyperoxyd ist ein Bestandtheil der

Mennige.

Minium. Oxyde rouge de Plomb.

Syn.: Rothes Bleioxyd.

Geschichtliches. Bei alten Schriftstellern bedeutet Minium bald Zinnober, bald unsere heutige Mennige. Cerussa, si coquatur rufescit (Plinius). Plumbum aduritur et fit minium (Geber).

Vorkommen. Sie findet sich in der Natur gebildet, z. B. in Mexico.

Darstellung. Die Mennige wird fabrikmässig dargestellt, indem man kohlensaures oder gelbes Bleioxyd in einem Flammofen gelinde erhitzt und dabei die Temperatur nicht bis zum Schmelzen des Oxydes steigert. Der Ofen wird nach der Operation verschlossen und langsam erkalten gelassen. Nachdem die erhaltene Mennige gemahlen, pflegt man sie noch einmal dieser Operation auszusetzen.

Eigenschaften. Die Mennige ist eine Verbindung von Bleioxyd und Bleihyperoxyd in wechselnden Verhältnissen, gewöhnlich $= 2PbO,PbO^2 + Pb^3O^4$, hat eine scharlachrothe Farbe, ist sehr gewichtig, ihr spec. Gew. = 8,62 bis 9,08, färbt sich bei'm Erhitzen vorübergehend dunkler, ist unlöslich in Wasser und wird durch Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur in unlösliches Bleihyperoxyd und aufgelöstes Bleioxyd zerlegt. Von Chlorwasserstoffsäure wird sie unter Chlorentwickelung in Bleichlorid verwandelt.

Prüfung. Sie muss vollständig vor dem Löthrohre auf der Kohle zu Blei reducirt werden und in der Glasröhre geglüht, ohne Sublimat zu geben, zu gelbem Bleioxyd schmelzen; die Lösung wird der bei'm Blei erwähnten Prüfung unterworfen.

Anwendung. Die Mennige wird für sich zur Bereitung von Salben und Pflastern verwendet.

Wismuthoxyd.

Bismuthum oxydatum. Oxyde de Bismuth.

Syn.: Oxydum bismuthicum. Wismuthkalk. Calx Marcasitae.

Formel. BiO^3. Aequivalent = 234.

Geschichtliches. Das Wismuthoxyd kennt Agricola (im 16. Jahrhundert).

Vorkommen. Findet sich in der Natur gebildet als Wismuthocker und ist ein Bestandtheil der Wismuthsalze.

Darstellung. Wenn Wismuth bei Luftzutritt bis zum Weissglühen erhitzt wird, so verbrennt es zu Wismuthoxyd. Man stellt es gewöhnlich dar durch Glühen des basisch-salpetersauren Wismuthoxydes, bis zum Aufhören der Entwickelung rother Dämpfe.

Eigenschaften. Ein strohgelbes, geruch- und geschmackloses, im Wasser unlösliches Pulver, welches bei'm Erhitzen sich dunkler, orangegelb oder braun färbt und in höherer Temperatur zu einem dunkelbraunen, nach dem Erkalten gelben Glase von 8,45 spec. Gewicht schmilzt. Das durch Fällen eines Wismuthoxydsalzes mit Aetzkali erhaltene Wismuthoxydhydrat ist ein weisses Pulver.

Prüfung. Wie das Wismuthmetall.

Anwendung. Für sich nicht officinell und nur als Bestandtheil des salpetersauren Wismuthoxydes wichtig. Die Verbindungen des Wismuthoxydes mit den Säuren sind farblose, theils lösliche, theils unlösliche Salze. Die löslichen werden, wie die Antimonoxydsalze, durch Wasser zerlegt in schwerlösliche basische und leichtlösliche saure Salze. Durch ihr Verhalten zu Schwefelwasserstoff, welches sie dunkelbraun fällt, unterscheiden sie sich von den Antimonsalzen. Reine und kohlensaure Alkalien fällen die Salze weiss. Kupfer und Zink scheiden aus ihnen das Wismuth metallisch ab.

Zinnoxydul.

Stannum oxydulatum. Protoxyde d'Etain.

Syn.: Oxydum stannosum.

Formel. SnO. Aeq. = 67.

Geschichtliches. Die beiden Oxyde des Zinns unterschieden zuerst Pelletier 1792 und Proust.

Vorkommen. Bestandtheil der Zinnoxydulsalze.

Darstellung. Zinnchlorür wird in luftfreiem Wasser gelöst, mit Aetzkalilauge gefällt, der weisse Niederschlag, Zinnoxydulhydrat = SnO,HO, gehörig ausgewaschen und bei abgehaltener Luft mit Wasser anhaltend ausgekocht.

Erklärung. $SnCl + KO,HO = SnO,HO + KCl$.

Wird dieses Zinnoxydulhydrat unter Wasser anhaltend gekocht, so verliert es sein Wasser und reines Zinnoxydul bleibt zurück; würde die Operation nicht bei abgehaltener Luft ausgeführt, so entstünde durch die Verwandtschaft des Zinnoxyduls zum Sauerstoffe der Luft ein Antheil Zinnoxyd.

Eigenschaften. Ein graues, geschmack- und geruchloses Pulver von 6,66 spec. Gew. Es zieht den Sauerstoff leicht an, hält sich an trockener Luft aber unverändert, wenn es in einer Kohlensäuregasatmosphäre erhitzt worden ist. Das Zinnoxydul löst sich auch in Kalilauge auf, zersetzt sich aber in dieser Verbindung bald in Zinnoxyd und Zinnmetall, welches erstere in Kali gelöst bleibt. Das Zinnoxydul kann unter gewissen Umständen violett bis schwarz erscheinen, namentlich wenn es in der Hitze gefällt wird.

Prüfung. Wie Zinnmetall.

Die Zinnoxydulsalze sind farblos oder gelblich gefärbt, löslich oder unlöslich in Wasser. Die neutralen Salze zerlegen sich durch Wasser in unlösliche basische und leichtlösliche saure. Durch reine und kohlensaure Alkalien werden sie weiss gefällt; der Niederschlag löst sich in einem Ueberschusse von Aetzkali auf. Mit etwas Salpetersäure und Goldauflösung versetzt, geben sie einen purpurrothen Niederschlag. Durch Schwefelwasserstoff werden sie dunkelbraun und durch Zink metallisch gefällt.

Sie ziehen den Sauerstoff sehr begierig aus der Luft und aus vielen Oxydsalzen an, so aus denen des Eisens, Kupfers, Quecksilbers, Silbers u. s. w.

Das Zinnoxyd, Stannum oxydatum, = SnO^2. Aeq, = 75, findet sich in der Natur als Zinnstein; es bildet sich, wenn metallisches Zinn mit Salpetersäure digerirt und das erhaltene gelblich-weisse Zinnoxydhydrat geglüht wird. Das so erhaltene Zinnoxydhydrat, sowie das geglühte Zinnoxyd sind in Säuren unlöslich (Meta-Zinnsäure). Aus dem Zinnchlorid wird aber durch Fällen mit Aetzkali ein in Säuren lösliches Hydrat gewonnen. (Gewöhnliche Zinnsäure.)

Kupferoxydul.

Cuprum oxydulatum.

Syn.: Rothes Kupferoxyd.

Formel. Cu^2O. Aequivalent = 71,5.

Entdeckt von Proust 1798.

Vorkommen. In der Natur als Rothkupfererz.

Darstellung.

1) Auf trockenem Wege.

Man schmelzt ein Gemenge von 5 Theilen Kupferchlorür Cu^2Cl (durch Abdampfen einer Lösung des Kupferoxyds in Salzsäure und Schmelzen des Rückstandes im hessischen Tiegel dargestellt) und 3 Theilen wasserfreien kohlensauren Natron bei gelinder Glühhitze im bedeckten Tiegel und wäscht die erkaltete Masse mit Wasser aus. Es bleibt schön rothes pulvriges nicht kryst. Kupferoxydul (Liebig und Wöhler).

$$Cu^2Cl + NaO,CO^2 = NaCl + Cu^2O + CO^2.$$

Die Kohlensäure entweicht bei'm Glühen und das entstandene Chlornatrium wird durch das Auswaschen entfernt.

2) Auf nassem Wege.

Man versetzt eine wässrige Lösung von 1 Theil Kupfervitriol und 1 Theil Krümelzucker (oder Honig) mit so viel Natronlauge, dass sich das anfangs niederfallende Kupferoxydhydrat wieder auflöst und erwärmt die schön blaue Flüssigkeit gelinde. So fällt das Kupferoxydul als wasserfreies rothes Pulver nieder, welches unter dem Mikroskop krystallinisch erscheint. Hier wird der Zucker auf Kosten eines Theils des Sauerstoffs des Kupferoxyds oxydirt und das Cu^2O^2 zu Cu^2O reducirt. Auf 1 Aeq. Krümelzucker $C^{12}H^{12}O^{12}$ sind 10 Aeq. CuO erforderlich, um 5 Aeq. Cu^2O zu geben.

Eigenschaften. Das Kupferoxydul krystallisirt in Würfeln und regulären Octaëdern. Spec. Gew. = 5,749. Je feiner und reiner, um so lebhafter carminroth erscheint es; gewöhnlich besitzt es bräunlich-cochenillerothe Farbe. Das Kupferoxydul färbt die Glasflüsse blutroth.

Mit verdünnter Schwefelsäure oder kalter verdünnter Salpetersäure übergossen, zerlegt es sich in Kupferoxyd, das sich löst und in metallisches Kupfer, welches als rothes Pulver ungelöst hinterbleibt.

Kupferoxydulhydrat = Cu^2O,HO

entsteht, wenn Kupferchlorür oder dessen Lösung in Salzsäure durch überschüssige Kali- oder Natronlauge zersetzt wird.

$$Cu^2Cl + KO,HO = (Cu^2O,HO) + KCl.$$

Oder wenn frischgefälltes Kupferoxydhydrat mit einer wässerigen Lösung von Milchzucker, die etwas kohlensaures Natron enthält, zum Sieden erhitzt wird, bis es in wenig Minuten pomeranzengelb erscheint; bei diesem Zeitpunkt wird die Mischung mit Wasser verdünnt und das Präparat mit kaltem Wasser ausgewaschen.

Eigenschaften. Das Kupferoxydulhydrat erscheint als ein orangegelbes Pulver, welches gegen 3 Proc. Wasser enthält, die es erst bei 360° C. verliert. Bei Weissgluht wird es roth; an der Luft oxydirt es sich zu Kupferoxydhydrat.

Mit den Säuren bildet das Kupferoxydul nicht direct, wohl aber auf Umwegen farblose oder rothe Salze, aus denen kohlensaures Kali orangegelbes Cu^2O,HO fällt. Mit überschüssigem Ammoniak geben Kupferoxydul und seine Salze farblose Lösungen, die an der Luft blau werden.

Anwendung. In dem Oxymel Aeruginis (aus Grünspan und Honig) scheidet sich Kupferoxydulhydrat aus.

In der analytischen Chemie dient das aus Kupferoxydhydrat durch zuckerhaltige Flüssigkeiten bei Gegenwart freien Alkalis abgeschiedene Kupferoxydul zur Entdeckung und quantitativen Bestimmung des Zuckers (Trauben-, Stärke-, Honig-, Fruchtzuckers und Milchzuckers), so wie anderer Substanzen, die durch Säuren in Krümel- oder Syrupzucker umgewandelt werden können (Cellulose, Gummi, Stärkemehl, Inulin, Rohrzucker, Glycoside etc.). Sogenannte Trommer'sche, Fehling'sche, Barreswil'sche Methoden der Zuckerbestimmung.

Kupferoxyd.

Cuprum oxydatum. Oxyde de Cuivre. Oxyde of Copper.

Syn.: Oxydum cupricum.

Formel. CuO. Aequivalent = 39,75.

Geschichtliches. Den Kupferhammerschlag kennt schon Dioscorides.

Vorkommen. In der Natur als Kupferschwärze und in den Kupferoxydsalzen.

Darstellung. Wenn Kupfer zum Glühen erhitzt wird, oxydirt es sich zu Kupferoxyd, welches bei'm Hämmern des Kupfers als Kupferhammerschlag abfällt.

Man stellt es auch dar, indem man schwefelsaures Kupferoxyd in Wasser auflöst, mit einem Ueberschuss von Aetzkali zum Kochen erhitzt und den erhaltenen Niederschlag vollkommen auswäscht; oder indem man reines salpetersaures Kupferoxyd in einem bedeckten Tiegel zum Glühen erhitzt, bis alle Salpetersäure zerstört ist.

Nach Ficinus setzt man ein Gemenge von 2 Theilen zerflossenem salpetersauren Kupferoxyd und 1 Theil Kupferfeile der Luft aus, bis die Masse in festes grünes basisches Salz verwandelt ist und glüht dieses. Oder endlich, man glüht kohlensaures Kupferoxyd.

Erklärung. Wenn ein lösliches Kupferoxydsalz mit Aetzkalilösung zersetzt wird, bildet sich ein hellblauer Niederschlag von Kupferoxydhydrat, welcher, unter Wasser erhitzt, sein Wasser grösstentheils fahren lässt und schwarz wird. Die Darstellung aus salpetersaurem Kupferoxyd gründet sich auf die leichte Zerstör-

barkeit der Salpetersäure in der Glühhitze, wobei das Kupferoxyd rein zurückbleibt.

Bei der Methode von Ficinus oxydirt sich das metallische Kupfer unter Einfluss des sauer reagirenden salpetersauren Kupferoxyds rasch durch den Sauerstoff der Luft, das gebildete Oxyd vereinigt sich mit dem salpetersauren Salze zu $3CuO,NO^5 + HO$. So erhält man mit derselben Salpetersäuremenge 3mal soviel Kupferoxyd, als nach der gewöhnlichen Methode, denn

$$CuO,NO^5 = CuO + NO^4 + O$$
$$\text{und } 3CuO,NO^5 = 3CuO + NO^4 + O.$$

Eigenschaften. Ein bräunlich-schwarzes Pulver oder schwarze Schuppen, ohne Geruch und Geschmack, unlöslich im Wasser, von 6,43 spec. Gew., löslich in Aetzammoniak und Säuren. Das Kupferoxydhydrat ist grünlichblau, schmeckt metallisch und wirkt giftig.

Prüfung. Wie das metallische Kupfer.

Anwendung. Für sich nicht officinell, aber als Bestandtheil der Kupferoxydsalze angewendet. Es ist sehr wichtig für die Elementaranalyse organischer Körper, wo es zur Verbrennung derselben behufs der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung dient.

Mit den Säuren bildet es die Kupferoxydsalze, welche im wasserleeren Zustande farblos und im wasserhaltigen blau oder grün erscheinen; sie sind im Wasser löslich oder seltener unlöslich, schmecken sämmtlich unangenehm metallisch und wirken giftig. Aus der Lösung derselben wird durch reine Alkalien blaugrünes, in Aetzammoniak lösliches Kupferoxydhydrat gefällt; diese Lösung ist prächtig azurblau. Kaliumeisencyanür fällt die Lösungen rothbraun und Schwefelwasserstoff dunkelbraun. Eisen, Blei und Zink schlagen das Kupfer aus den Kupferoxydsalzen als rothes Metall nieder.

Quecksilberoxydul.

Hydrargyrum oxydulatum. Protoxyde de Mercure. Black Oxyde of Mercury.

Syn.: Hydrargyrum oxydulatum nigrum purum. Oxydum hydrargyrosum. Mercurius Moscati.

Formel. Hg^2O. Aequivalent = 208.

Entdecker. Moscati, im Jahre 1797.

Vorkommen. Bestandtheil der Quecksilberoxydulsalze.

Darstellung. Frischgefälltes Quecksilberchlorür wird nach dem vollständigen Auswaschen mit überschüssiger Aetzkalilauge so lange anhaltend gerieben, ohne Wärme anzuwenden, bis sich eine ausgewaschene Probe in verdünnter Salpetersäure leicht auflöst.

Erklärung. $Hg^2Cl + KO = Hg^2O + KCl$.

Da das Quecksilberoxydul in der Wärme sich leicht in metallisches Quecksilber und Quecksilberoxyd zerlegt, so muss alle Wärme bei der Darstellung vermieden und das Kaliumchlorid durch Auswaschen vollkommen entfernt werden.

Eigenschaften. Ein schwarzes, glanzloses, zartes Pulver, ohne Geschmack und Geruch, unlöslich in Wasser und durch die Einwirkung des Lichtes leicht in Quecksilber und Quecksilberoxyd zersetzbar.

$$Hg^2O = Hg + HgO.$$

Prüfung. In verdünnter Salpetersäure muss es leicht löslich sein, ohne dabei irgend ein Gas zu entwickeln; bleibt ein weisser Rückstand, so ist derselbe unzersetztes Quecksilberchlorür; ein Rückstand von Hg würde eine Zersetzung des Oxyduls andeuten; die salpetersaure Lösung muss durch Kochsalz so gefällt werden, dass die vom entstandenen Quecksilberchlorür abfiltrirte Flüssigkeit kein durch Schwefelwasserstoff fällbares Metall mehr enthält.

Anwendung. Nur selten als innerliches Mittel.

Die Verbindungen des Quecksilberoxyduls mit den Säuren bilden die Quecksilberoxydulsalze. Sie sind nicht feuerbeständig, meistens farblos, grösstentheils unlöslich in Wasser; die löslichen zerfallen durch Wasser leicht in basische unlösliche und saure lösliche Salze. Die Auflösungen werden durch reine Alkalien schwarz gefällt, durch kohlensaure Salze weiss, durch Schwefelwasserstoff schwarz, durch Jodkalium grünlich-gelb. Salzsäure schlägt ihr Hg vollständig zu Quecksilberchlorür nieder. Zinnchlorür und die mehrsten Metalle reduciren daraus metallisches Hg, welches als grauer glanzloser Schlamm zu Boden sinkt.

Quecksilberoxyd.

Hydrargyrum oxydatum. Deutoxyde de Mercure. Red Oxyde of Mercury.

Syn.: Rothes Quecksilberoxyd. Hydrargyrum oxydatum rubrum. Oxydum hydrargyricum. Rother Präcipitat. Mercurius praecipitatus ruber. Praecipité rouge. Calcined Mercury. Mercurius praecipitatus per se.

Formel. HgO. Aequivalent = 108.

Geschichtliches. Geber erwähnt desselben zuerst.

Vorkommen. Findet sich nicht natürlich; ist Bestandtheil aller Quecksilberoxydsalze.

Darstellung. 1 Theil metallisches reines Quecksilber wird in einer flachen, dünnwandigen Porzellanschale mit Salpetersäure digerirt, bis dasselbe sich vollkommen gelöst hat, wobei ein Ueberschuss von Salpetersäure zu vermeiden ist. Die Lösung dampft man in derselben Schale über gelindem Kohlenfeuer unter Rühren mit einem Porzellanspatel zur Trockne und mischt den Rückstand mit so viel Quecksilber, als man ursprünglich zur Auflösung angewendet hatte. Die innige Mischung erwärmt man neuerdings unter beständigem Rühren so lange über Kohlenfeuer, bis keine rothen Dämpfe mehr entweichen und der Rückstand erkaltet gleichmässig gelbroth erscheint.

Erklärung. $3HgO + 4NO^5 = 3(HgO,NO^5) + NO^2$.

Dieses Stickoxyd verbindet sich gleich bei seinem Freiwerden mit so viel Sauerstoff der Luft, dass sich nur rothe Dämpfe von Untersalpetersäure zu entwickeln scheinen. Man nimmt die Auflösung im Freien oder unter einem gut ziehenden Rauchfange vor, damit die entwickelte Untersalpetersäure aus dem Locale entweichen könne. Das nach dem Verdunsten der Lösung übrigbleibende salpetersaure Quecksilberoxyd kann für sich erhitzt werden und es bleibt Quecksilberoxyd zurück. Man mischt es aber mit einer gleichen Menge Quecksilber, um den Sauerstoff der Salpetersäure des Salzes noch zur Oxydation desselben zu benutzen.

$$HgO,NO^5 + Hg = Hg^2O,NO^5$$
$$\text{und } Hg^2O,NO^5 = 2HgO + NO^4.$$

Die Untersalpetersäure entweicht in rothen Dämpfen, daher man auch diese Operation, wie die vorige bei gehörigem Luftzuge vornimmt. In früheren Zeiten erhitzte man das metallische Quecksilber längere Zeit in einem langhalsigen Kolben, so dass die Luft zum Quecksilber gelangen konnte und erhielt auf diese zeitraubende Weise Quecksilberoxyd, welches Mercurius praecipitatus per se genannt wurde.

Eigenschaften. Das Quecksilberoxyd bildet zusammenhängende Massen aus lebhaft ziegelrothen glänzenden Schuppen bestehend, wenn es aus krystallisirtem salpetersauren Quecksilberoxyd durch Erhitzen ohne Reiben gewonnen wurde, sonst aber ein glanzloses, mehr gelbrothes Pulver, besonders wenn es ganz fein präparirt worden ist. Es hat ein spec. Gew. = 11,29, ist geruchlos, schmeckt scharf metallisch, obgleich es im Wasser nur höchst wenig löslich ist und wirkt höchst giftig. Bei'm Erhitzen färbt es sich dunkelbraunroth und bei'm Erkalten wieder heller. In noch höherer Temperatur zerlegt es sich in Quecksilber und Sauerstoff. Diese Zersetzung wird auch schon durch Lichteinwirkung hervorgebracht. In Säuren ist es leicht löslich. Mit Schwefel erhitzt explodirt es ungemein heftig.

Prüfung. Reines Quecksilberoxyd muss sich in einer Glasröhre erhitzt vollkommen verflüchtigen lassen und darf hierbei keine rothen, blaues Lacmuspapier röthenden Dämpfe entwickeln. Bleibt ein Rückstand, so ist näher zu untersuchen, ob er in Säuren löslich und vielleicht Bleioxyd oder darin unlöslich und vielleicht Ziegelmehl sei. Entwickeln sich bei'm Erhitzen des Quecksilberoxyds rothe Dämpfe von NO^4, so war die Zersetzung des salpetersauren Quecksilberoxyds nicht vollständig ausgeführt worden; das mit dem Oxyde geschüttelte Wasser wird dann auch durch Schwefelwasserstoff zu erkennendes Quecksilbersalz aufgenommen haben. In Salz- oder Salpetersäure muss es sich ohne Aufbrausen völlig lösen.

Als Verunreinigungen des Quecksilberoxyds werden noch angegeben: metallisches Quecksilber (bleibt bei'm Auflösen des Oxyds in Salzsäure zurück, meistens als Calomel), Zinnober (gibt mit Königswasser gelöst, Schwefelsäure in Lösung, durch Chlorbaryum erkennbar) und Salpeter (durch Wasser ausziehbar; bei'm Glühen auf Kohle alkalisches KO,CO^2 hinterlassend).

Anwendung. Das Quecksilberoxyd wird für sich sowohl innerlich als äusserlich angewandt und muss zu diesem Zwecke mit

destillirtem Wasser höchst fein gerieben und gewaschen sein, Hydrargyrum oxydatum rubrum laevigatum. Das Quecksilberoxyd gehört zu den directen Giften und wird unter doppeltem Verschluss aufbewahrt.

Die Quecksilberoxydsalze unterscheiden sich von den Quecksilberoxydulsalzen folgendermassen. Reines und kohlensaures Ammoniak fällen sie weiss, reine fixe Alkalien gelb. Das auf nassem Wege gefällte gelbe Oxyd ist immer amorph und in schwachen Säuren leichter löslich als das rothe; so greift Oxalsäurelösung das gelbe Oxyd an und verwandelt es in weisses oxalsaures HgO, während rothes Oxyd nicht angegriffen wird (Millon). Jodkalium bringt in den Auflösungen derselben einen ziegelrothen Niederschlag hervor; Salzsäure hingegen verändert die Lösung derselben nicht. Die Reduction durch Zinnchlorür und Metalle, wie Eisen, Kupfer u. s. w. findet zwar statt, aber schwieriger als bei den Oxydulsalzen.

Silberoxyd.

Argentum oxydatum. Oxyde d'Argent. Oxyde of Silver.

Syn.: Oxydum argenticum.

Formel. AgO. Aequivalent = 116.

Geschichtliches. Berzelius analysirte das AgO am genauesten.

Vorkommen. Das Silberoxyd ist nur künstlich gebildet bekannt; macht einen Bestandtheil der Silberoxydsalze aus.

Darstellung. Reines salpetersaures Silberoxyd wird in 10 Theilen destillirtem Wasser gelöst, die Lösung an einem dunklen Orte mit einer Lösung von chemisch-reinem Aetzkali vollkommen gefällt, der Niederschlag, durch Decanthiren gut ausgewaschen, gesammelt und bei Lichtabschluss in gelinder Wärme getrocknet.

Erklärunng. Das Kali als eine stärkere Basis entzieht dem Silbersalze die Säure und Silberoxyd, welches mit Wasser keine Verbindung eingeht, wird gefällt. Das Licht, so wie organische Substanzen, selbst Filtrirpapier übt auf alle Verbindungen des Silbers eine bedeutende Einwirkung aus, daher sowohl die Präcipitation, als alle übrigen Arbeiten an einem solchen Orte ausgeführt werden müssen, wohin das Licht nicht direct dringen kann. Das zum Präcipitiren verwandte Kali darf kein gewöhnliches chlorkaliumhaltiges sein, weil sich sonst ein Antheil Silber als Chlorsilber

ausscheiden würde. Papierfilter zum Sammeln des AgO sind zu meiden.

Eigenschaften. Das Silberoxyd ist ein braunes, beinahe schwarzes Pulver, ohne Geruch und Geschmack, unlöslich in Wasser, von 8,26 spec. Gew. In der Hitze entwickelt es Sauerstoffgas und wird zu Silber reducirt. Im Lichte entwickelt es ebenfalls Sauerstoff und färbt sich schwarz.

Prüfung. Reines Silberoxyd muss sich in Salpetersäure vollständig ohne Brausen lösen. Bleibt ein Rückstand, der sich in Aetzammoniak löslich zeigt, so war dieser muthmasslich Silberchlorid. Die Auflösung, mit Salzsäure vollkommen präcipitirt und filtrirt, darf weder einen Metallgehalt durch Schwefelwasserstoffgas zeigen, noch sonst einen fixen Rückstand nach dem Verdunsten hinterlassen.

Anwendung. Das Silberoxyd wird in neuerer Zeit innerlich als Arzneimittel angewandt und bildet einen Bestandtheil der officinellen Silbersalze.

Mit den Säuren bildet das Silberoxyd Salze, welche meist farblos, in Säuren häufig unlöslich oder schwerlöslich, selten leichtlöslich sind; alle werden durch Lichteinfluss und durch organische Substanzen (Staub, Rübsamen, mit denen man z. B. das salpetersaure Silberoxyd unnützerweise einschliesst u. s. w.) geschwärzt, schmecken unangenehm metallisch und wirken ätzend giftig. Ammoniak bildet in denselben einen weissen Niederschlag, der sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels wieder auflöst. Durch Schwefelwasserstoff werden sie braunschwarz gefällt. Salzsäure erzeugt mit denselben weisses, am Licht violett werdendes und in Aetzammoniak lösliches Chlorsilber; Jodkalium, phosphorsaures Natron und arsenigsaure Alkalien schlagen die Silbersalze hellgelb nieder. Die Silbersalze werden durch die meisten unedlen Metalle reducirt und durch Hitze zerstört. Zu den officinellen Silberoxydsalzen gehört das salpetersaure Silberoxyd = AgO,NO^5.

Goldoxyd = AuO^3, Aeq. = 220,

wird nach Pelletier erhalten, indem man eine ganz neutrale Lösung von Goldchlorid mit reiner Magnesia digerirt und den erhaltenen Niederschlag, Goldoxydmagnesia mit Salpetersäure versetzt, welche die Magnesia auszieht und röthlichgelbes Goldoxydhydrat zurücklässt. Dieses verliert schon bei 100° C. sein Wasser und wird kastanienbraun Die Verwandtschaft zwischen Gold und Sauerstoff ist sehr gering, daher die Verbindung schon durch Licht und Wärme aufgehoben wird, ebenso durch organische Stoffe.

II. Wasserstoffsäuren.*)

Die Verbindungen des Wasserstoffes mit Fluor, Chlor, Brom, Jod, Schwefel, Selen und Tellur sind Säuren. Sie verbinden sich mit dem Ammoniak H^3N unmittelbar zu dem Salmiak analogen Verbindungen. Kommen diese Säuren mit Sauerstoffbasen zusammen, so verbindet sich der Wasserstoff der Säure mit dem Sauerstoff der Base zu Wasser und das negative Radical der Säure mit dem Metalle der Base zu einer neuen Verbindung erster Ordnung, welche nach dem negativen Radical den Namen Chlorid, Jodid, Bromid u. s. w. erhält.

Das säuernde Element ist in den Wasserstoffsäuren nicht der Wasserstoff, sondern das Chlor, Brom, Jod, der Schwefel u. s. w. Man sollte deshalb die sogenannten Wasserstoffsäuren bei den Chloriden, Jodiden, Sulfiden unterbringen. Allein ihre grossen Aehnlichkeiten untereinander lassen es practischer erscheinen, sie zusammen abzuhandeln.

Chlorwasserstoff oder Salzsäure.

Acidum hydrochloratum. Acide hydrochlorique. Muriatic Acid.

Syn.: Chlorwasserstoffsäure. Acidum muriaticum. Saurer Salzgeist. Spiritus Salis acidus. Hydrochlorsäure.

Formel. HCl. Aequivalent = 36,5.

Entdecker. Die Salzsäure war schon im 15. Jahrhunderte dem Basilius Valentinus bekannt.

Vorkommen. Im freien Zustande findet sie sich in der Nähe von Vulkanen, so wie im Magen der Thiere.

Bildung. Chlorwasserstoff bildet sich immer, wenn Chlor und Wasserstoff gemischt, dem Lichte ausgesetzt, oder das Gemisch ent-

*) Die Wasserstoffverbindungen H^3N (Ammoniak), H^3P (Phosphorwasserstoffgas), H^3As (Arsenwasserstoffgas), H^3Sb (Antimonwasserstoffgas) und C^2nH^2n (dem Leuchtgas entsprechende Kohlenwasserstoffe) können als Wasserstoffbasen angesehen werden. Das Ammoniak wurde schon oben bei den Alkalien abgehandelt, H^3P, H^3As und H^3Sb sind nicht officinell und die Kohlenwasserstoffe C^2nH^2n werden bei den organischen Verbindungen aufgeführt werden.

zündet wird. Im gewöhnlichen Tageslichte erfolgt die Verbindung langsam, im Sonnenlichte unter Explosion. Ein Volumen Chlorgas verbindet sich mit 1 Volumen Wasserstoffgas zu 2 Volumen Chlorwasserstoffgas. Salzsäure entsteht ferner bei Einwirkung des Chlors auf Wasserstoffverbindungen z. B. bei Aussetzen der Aqua chlorata an's Licht, wobei Sauerstoffgas frei wird; bei Behandlung organischer Substanzen mit Chlor. Chlorwasserstoffsäure wird ferner frei, wenn Chlormetalle mit Schwefelsäure erhitzt werden. Die Salzsäure der Chemiker und Pharmaceuten ist eine Auflösung des HCl-gases in Wasser.

Darstellung des salzsauren Gases. Kochsalz wird mit gleichviel concentrirter Schwefelsäure in einer Gasentbindungsflasche zusammengebracht, das Gemenge allmälig gelinde erhitzt und das Gas über Quecksilber aufgefangen.

$$NaCl + 2(HO,SO^3) = HCl + (NaO,HO,2SO^3).$$

Eigenschaften des salzsauren Gases oder gasförmigen Chlorwasserstoffs. Farblos, von saurem erstickenden Geruch, nicht athembar, nicht brennbar, das Verbrennen nicht unterhaltend. Raucht an feuchter Luft. Erregt Jucken und Entzündung der Haut. Spec. Gewicht = 1,262 (wenn atmosphärische Luft = 1,000). Röthet sehr stark Lakmus.

Durch starken Druck und Erkälten lässt sich das salzsaure Gas zu einer farblosen tropfbaren Flüssigkeit verdichten. Mit Aetzkalk in Berührung zerlegt sich das Chlorwasserstoffgas unter Erglühen und Bildung von Chlorcalcium und Wasser. Zink mit salzsaurem Gas zusammengebracht entwickelt Wasserstoffgas unter Bildung von Chlorzink.

Wässerige Salzsäure.

Das salzsaure Gas wird vom Wasser unter beträchtlicher Wärmeentwickelung absorbirt; nach H. Davy nimmt 1 Maas Wasser bei gewöhnlicher Temperatur 480 Maasse Chlorwasserstoffgas auf und liefert eine Salzsäure von 1,211 spec. Gewicht und 44 Gewichtsprocenten HCl;

$$\text{denn 1 CC. Wasser} = 1{,}0000 \text{ Grammen HO}$$

$$\text{plus 480 CC. HCl-gas} = \frac{480 \cdot 1{,}262}{770} = 0{,}7867 \text{ Grammen HCl}$$

geben 1 + 0,7867 Gramme wässerige Salzsäure, worin 44,03 Proc. HCl und 55,97 Proc. Wasser.

Darstellung der wässrigen Salzsäure (Acidum hydrochloratum purum).

Zur völligen und leichten Entwickelung des Chlorwasserstoffs aus Chlornatrium durch Schwefelsäurehydrat sind auf 1 Aeq. NaCl 2 Aeq. HO,SO^3 nöthig

$$NaCl : 2(HO,SO^3) = 1 : x$$
$$58,5 : \quad 98,0$$

auf 1 Gewichtstheil Kochsalz also $^{980}/_{585}$ oder nahezu $^{10}/_6 = {}^5/_3$ Theile HO,SO^3.

Dies ist z. B. nahezu das Verhältniss der preussischen Pharmacopöe edit. VII., welche auf 5 Th. Kochsalz 9 Th. concentrirte Schwefelsäure und 1 Th. Wasser anwenden lässt, (während in die Absorptionsflasche, welche 10 Th. Salzsäure fassen kann, 7½ Th. destillirtes Wasser vorgeschlagen werden), oder in L. Gmelins Vorschrift, nach welcher auf 8 Theile Kochsalz 13,4 Theile HO,SO^3 genommen werden sollen. Zur Verhütung der anfänglichen heftigen Entwickelung salzsaurer Dämpfe setzt man der Schwefelsäure eine gewisse Menge Wasser zu, gewöhnlich für jedes Aequivalent Schwefelsäure 1 Aequivalent Wasser.

So erhält man nach der Gleichung

$$NaCl + 2(HO,SO^3) + 2HO = HCl + NaO,2SO^3 + 3HO$$

die Vorschrift: 58,5 Theile Kochsalz, 98 Theile concentrirte Schwefelsäure und 18 Theile Wasser in das Entwickelungsgefäss zu geben, was halbirt und abgerundet die Vorschrift der Pharm. bor. ed. VI. gibt:

30 Unzen Kochsalz, 50 Unzen concentrirte Schwefelsäure und 9 Theile Wasser.

Man bringt das Kochsalz in eine geräumige, wenigstens das vierfache der Mischung fassende langhalsige Entwickelungsflasche, verschliesst diese durch einen doppelt durchbohrten Kork, dessen eine Oeffnung mit einer Sicherheitsröhre, die zugleich zum Eingiessen der Schwefelsäure dient, versehen ist, während in die zweite Oeffnung ein Gasentwickelungsrohr eingesteckt wird. Dieses 2mal im rechten Winkel gebogene Glasrohr verbindet die Entwickelungsflasche mit einer 3halsigen Woulfischen Waschflasche (für obige Menge höchstens 20 Unzen Wasser fassend), in welche man 4 Unzen Wasser eingiesst. Der mittlere Hals der Waschflasche erhält ein unten und oben offenes längeres Sicherheitsrohr und aus dem dritten Halse geht das 2mal im rechten Winkel gebogene Entwicke-

lungsrohr in die Absorptionsflasche, welche 30 Unzen destillirtes Wasser enthält, aber gegen 40 Unzen Wasser fassen kann.

Gute Körke und Leinölthonkitt dienen zum Verschluss.

Die Absorptionsflasche steht in einem Gefäss mit kaltem Wasser. Man destillirt aus dem Sandbade bis der Rückstand im Entwickelungsgefässe kein salzsaures Gas mehr ausgibt.

Die Säure in der Absorptionsflasche wird auf das gehörige spec. Gew. verdünnt, auf 1,120 (Ph. bor. ed. VI.) oder auf 1,124 (Ph. bor. ed. VII.).

Wollte man eine stärkere Säure darstellen, so hätte man nur weniger Wasser in die Absorptionsflasche zu bringen und nöthigenfalls an dieselbe noch eine zweite anzufügen, um die unverschluckt entweichende Portion HCl-gas noch aufzufangen.

Anstatt der Entwickelungsflasche lässt sich auch eine Tubulatretorte mit angelegter Tubulatvorlage anwenden, in deren weitem Tubulus vermittelst eines doppelt durchbohrten Korks eine Sicherheitsröhre und eine Entwickelungsröhre eingesetzt sind; letztere taucht in die Absorptionsflasche. Wesentlich ist es dann, die Vorlage, welche hier als Waschgefäss dient nicht zu gross zu nehmen, weil sonst in derselben eine grössere Menge unreiner Säure hinterbleibt, während die Säure des Hauptgefässes zu schwach wird.

Im Grossen gewinnt man die rohe gemeine käufliche Salzsäure, den sogenannten Salzgeist, als Nebenprodukt bei der Sodabereitung aus Kochsalz durch bis zum Glühen gesteigertes Erhitzen von 1 Theil Kochsalz mit 1 Theil englischer Schwefelsäure (d. h. von 1 Aeq. NaCl mit nur 1 Aeq. HO,SO^3) in horizontalliegenden gusseisernen Cylindern (seltener in Glasretorten oder in gusseisernen oder bleiernen Kesseln). Das entwickelte Salzsäuregas wird mittelst Schenkelröhren nacheinander durch zahlreiche wasserhaltende Flaschen, oder durch einen langen, allmälig ansteigenden gemauerten Kanal geleitet, in welchem dem salzsauren Gase kaltes Wasser entgegenrieselt.

Die rohe käufliche Salzsäure besitzt gewöhnlich wegen Gehaltes an Eisenchlorid eine gelbe Farbe, raucht an der Luft, zeigt 1,165 bis 1,170 spec. Gew. und ist meistens mit schwefliger Säure, Schwefelsäure, arseniger Säure und Chlornatrium verunreinigt; zuweilen mit Salpetersäure und Chlor, in welchem Fall sie natürlich frei von schwefliger Säure ist; auch Chlorzinn hat man in derselben gefunden.

Durch Verdünnung dieser rohen Salzsäure mit Wasser bis auf ein spec. Gew. von 1,130 und Rectification über Kochsalz, dem man eine sehr kleine Menge chlorsauren Kalis zugefügt hat, lässt sich eine für manche chemische Zwecke brauchbare rectificirte Salzsäure gewinnen.

Die ersten Portionen des Destillats sind reich an Chlor, mithin frei von aller schwefligen Säure, die hierbei zu SO^3 oxydirt im Rückstande bleibt. Sobald die Dämpfe in dem Retortenhalse farblos erscheinen, wechselt man die Vorlage und fängt die nun folgende chlorfreie Säure für sich auf. Ein Zinn- und Arsengehalt sind durch blosse Destillation nicht zu entfernen. Auch die beliebte Reinigung solcher Salzsäure durch Schwefelwasserstoffgas entfernt nicht die letzten Spuren des Arsens. Deshalb ist zur Gewinnung einer arsenfreien Salzsäure die Anwendung einer arsenfreien Schwefelsäure und eines reinen NaCl ein wesentliches Erforderniss.

Eigenschaften. Die concentrirte reine Salzsäure ist farblos, raucht an der Luft, riecht wie das Gas und ist ätzend sauer. Sie gefriert erst unter — 40° C.

Tabelle

des specifischen Gewichts der Salzsäure bei verschiedenem Gehalt an Chlorwasserstoff HCl bei 15° C. (nach Ure).

Spec. Gew.	Chlorwasserstoff HCl in Procenten.	Spec. Gew.	Chlorwasserstoff HCl in Procenten.
1,200	40,78	1,098	19,98
1,174	35,07	1,074	15,09
1,149	30,17	1,050	10,19
1,125	25,28	1,026	5,30

Nach Mohr ist der Procentgehalt der Salzsäure an HCl = 202 (S—1), in welcher Formel S das spec. Gew. derselben bedeutet.

Erkennung der Salzsäure. Im freien und gebundenen Zustande (in den löslichen Chlormetallen) erkennt man sie an dem weissen käsigen Niederschlag von Chlorsilber, den salpetersaures Silberoxyd mit derselben erzeugt. Dieser Niederschlag ist unlöslich in Salpetersäure, löslich in Aetzammoniak und färbt sich am Lichte violett.

Wird Salzsäure mit Metalloxyden zusammengebracht, so entstehen Chlormetalle und Wasser. Mit Hyperoxyden, z. B. mit MnO^2 oder PbO^2, so wie mit gewissen Säuren, z. B. mit NO^5, CrO^3 etc. entwickelt die Salzsäure Chlor.

Prüfung. Reine Salzsäure muss farblos sein; gelbgefärbte Salzsäure kann freies Chlor enthalten, löst dann Goldblättchen leicht auf und entfärbt Indigsolution; gewöhnlich rührt die gelbe Farbe von einem Gehalte an Eisen her, welches bei'm Sättigen der Salzsäure mit Ammoniak sich als ein brauner Niederschlag zu erkennen gibt, oder bei Vermischung der fast neutralisirten Säure mit Kaliumeisencyanür durch einen dunkelblauen Niederschlag erkannt wird. Nicht selten wird die gelbe Farbe der Salzsäure durch organische Stoffe hervorgebracht, in welchem Falle die angegebenen Reactionen nicht stattfinden. Eine schwefelsäurehaltige Salzsäure wird durch Chlorbaryum weiss gefällt; der Niederschlag löst sich bei Wasserzusatz nicht wieder auf. Wenn die zur Bereitung verwandte Schwefelsäure arsenhaltig war, wird es auch die Salzsäure sein; in diesem Falle bringt Schwefelwasserstoff den bekannten gelben Niederschlag von Schwefelarsen hervor (auch SnS^2 ist gelb). Wird die Salzsäure durch Schwefelwasserstoffgas weiss getrübt, und ist sie frei von Eisenchlorid und Chlor, so zeigt der ausgeschiedene Schwefel schweflige Säure an. Salpetersäure kann aus unreiner HO,SO^3 in die Salzsäure gelangen. Die Salzsäure darf ferner bei'm Verdunsten im Platinlöffel keinen festen Rückstand hinterlassen. Dieser kann bestehen aus NaCl, CaCl, Fe^2O^3 und NaO, SO^3. Das spec. Gew. zeigt die Stärke der Säure an. Pharm. boruss. edit. VII. fordert ein Acid. hydrochloratum von 1,124 spec. Gew. = 25 Proc. HCl.

Anwendung. Die Salzsäure wird für sich sowohl als innerliches Arzneimittel, als äusserlich zu Bädern benutzt. Ausserdem ist sie sowohl zur Darstellung pharmaceutisch-chemischer Präparate als bei analytisch-chemischen Arbeiten unentbehrlich.

Königswasser.

Aqua regis.

Ein Gemisch aus starker Salpetersäure und starker Salzsäure, welches wegen seiner, schon den Alchymisten bekannten Fähigkeit, das Gold, den König der Metalle, zu lösen, seinen Namen erhalten hat. Man hat verschiedene Verhältnisse angegeben, in denen man beide Säuren mischen solle.

Baudrimont empfiehlt 3 Gewichtstheile Salpetersäure von 1,314 spec. Gew. mit 4 Gewichtstheilen Salzsäure von 1,156 spec. Gew. zu mischen.

Andere Chemiker lassen 1 Theil conc. Salpetersäure mit 2 bis 3 Theilen conc. Salzsäure mischen.

Gay-Lussac endlich, der die genauesten Untersuchungen über die chemische Natur des Königswassers anstellte, empfiehlt 1 Theil conc. Salpetersäure HO,NO^5 mit $4^1/_3$ Th. conc. Salzsäure $6HO,HCl$ zu mischen. Bei'm Erhitzen färbt sich die Mischung goldgelb und entwickelt ein Gasgemenge, bestehend aus Chlorgas und Chloruntersalpetersäure NO^2Cl^2

$$(HO,NO^5) + 3(6HO,HCl) = Cl + NO^2Cl^2 + 22HO.$$

Das Chlor ist das eigentlich Wirksame, Goldlösende im Königswasser. Die Chloruntersalpetersäure NO^2Cl^2 lässt sich zu einer rothen Flüssigkeit verdichten, welche sich schon bei 0° C. in ein rothes Gas von chlorähnlichem Geruch verwandelt. Durch Metalle wird der Chloruntersalpetersäure das Chlor leicht entzogen und Stickoxydgas frei gemacht.

Aeltere Vorschriften zur Bereitung des Königswassers lassen entweder

1) concentrirte Salzsäure mit einem salpetersauren Salze (z. B. Kalisalpeter) zusammen erhitzen, oder

2) concentrirte Salpetersäure mit einem Chlormetall (z. B. Kochsalz oder Salmiak), oder sie schreiben vor

3) Eisenvitriol oder Alaun unter Zusatz eines Gemenges von Kochsalz und Salpeter, oder von Salmiak und Salpeter zu erhitzen.

Bromwasserstoff.

Acidum hydrobromatum. Acide hydrobromique.

Syn.: Bromwasserstoffsäure. Hydrobromsäure.

Formel. $HBr = 81$.

Entdecker. Balard (vergl. bei Brom).

Bildung. Bromdampf verbindet sich nicht so leicht mit dem Wasserstoffgase als Chlor, selbst nicht im directen Sonnenlichte. Durch Annäherung einer Flamme geht die Verbindung ohne Explosion vor sich. Im Sonnenlichte treibt das Brom aus dem Wasser allmälig Sauerstoff aus und bildet mit dem Wasserstoff

desselben HBr. Bei Gegenwart von Phosphor, schwefliger Säure, arseniger Säure, Metallen, überhaupt von Körpern, die den Sauerstoff des Wassers anziehen, bildet das Brom mit dem H des Wassers rasch HBr. Brom entzieht dem H^3N und organischen Körpern den Wasserstoff. Wenn Bromnatrium mit concentrirter Schwefelsäure, ähnlich wie Chlornatrium der Destillation unterworfen wird, so ist das Destillat keine reine Hydrobromsäure, indem mit derselben auch Bromdampf und schweflige Säure übergehen.

Darstellung des Bromwasserstoffgases. Man erwärmt nach Millon 1 Th. Phosphor, 12,5 Th. Brom und 7,8 Th. Bromkalium mit sehr wenig Wasser (Vorsicht bei diesem Versuche).

$$2(KBr) + 5Br + P + 7HO = 2KO,PO^5 + 7HBr.$$

Oder man erwärmt nach Mène 6 Th. krystallisirtes schwefligsaures Natron mit 1 Th. Wasser und 3 Th. Brom.

$$NaO,SO^2 + HO + Br = NaO,SO^3 + HBr.$$

Nach Gladstone kann man auch unterschwefligsaures Natron mit Brom erhitzen, um HBr-gas zu gewinnen.

Eigenschaften des Bromwasserstoffs. Ein farbloses Gas von sehr stechendem, Husten erregenden Geruch und sehr saurem Geschmack, stark Lakmus röthend, auf der Haut Jucken und Entzündung erregend und an der Luft dickere Nebel als Salzsäure erzeugend. Spec. Gew. 2,71. Wird vom Wasser schnell und reichlich verschluckt.

Darstellung der wässrigen Bromwasserstoffsäure. Man fügt zu Wasser, in welchem sich Phosphorstückchen befinden, Brom in kleinen Antheilen, um keine zu heftige Erhitzung zu veranlassen, bis aller Phosphor verschwunden ist und destillirt; das Destillat ist eine Lösung des HBr in Wasser (Löwig).

Oder man leitet durch Wasser, welches wenig Brom enthält, Schwefelwasserstoffgas, fügt wiederholt kleine Mengen von Brom zur Flüssigkeit, so oft der HS vorwaltend ist, filtrirt vom Schwefel ab und entfernt den noch vorhandenen HS durch Erhitzen der Flüssigkeit (Balard). Die stärkere Säure siedet unter 100° C. und wird durch Kochen schwächer, die schwächere siedet über 100° C. und lässt sich durch Einkochen concentriren.

Erklärung. Bei Löwig's Darstellungsmethode geht die Bildung des HBr nach der Gleichung vor sich

$$5Br + P + 5HO = PO^5 + 5HBr;$$

bei Balards Methode nach der Gleichung Br + HS = S + HBr.

Eigenschaften. Die Hydrobromsäure ist farblos, stark sauer, hat im concentrirten Zustande ein spec. Gew. = 1,29 und raucht an der Luft; sie riecht der Salzsäure ähnlich und ist eine Auflösung von Bromwasserstoffgas in Wasser. Sie ist im Stande, noch viel Brom aufzulösen und bildet dann eine dunkelbraune Flüssigkeit; die wässerige Hydrobromsäure erleidet durch die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft leicht eine Zersetzung, wobei sich Brom ausscheidet und obige gefärbte Flüssigkeit entsteht.

Prüfung. Der in der Hydrobromsäure durch salpetersaures Silberoxyd entstehende Niederschlag ist in concentrirtem, nicht in verdünntem Aetzammoniak löslich; nimmt dieses etwas davon auf, so enthielt die Säure Chlorwasserstoff. Die Bromwasserstoffsäure erkennt man an der braunrothen Färbung von freiem Brom, welche entsteht, wenn man jene mit etwas Chlorwasser mischt. Wird diese braune Mischung mit Aether geschüttelt, so färbt letzterer sich gelb, indem er das Brom der Auflösung entzieht.

Jodwasserstoff.

Acidum hydrojodatum. Acide hydrojodique.

Syn.: Jodwasserstoffsäure. Hydrojodsäure. Hydrojodinsäure.

Formel. HJ = 128.

Entdecker. Gay-Lussac (vergl. bei Jod).

Bildung. Jodwasserstoff entsteht beim Hindurchleiten von Joddämpfen mit Wasserstoffgas durch eine glühende Porzellanröhre; bei Einwirkung von Platinschwamm auf H + J schon bei gewöhnlicher Temperatur; bei Einwirkung von Jod auf Wasserstoffverbindungen, namentlich auf HS, Ammoniak, Weingeist, Aether, Oele und andere organische Verbindungen; bei Einwirkung von Jod auf Wasser, welches Stoffe enthält, die den Sauerstoff des Wassers anziehen, so namentlich Phosphor, phosphorige Säure, schweflige Säure, arsenige Säure, Zinnoxydulsalze u. s. w.

Darstellung des Jodwasserstoffgases.

1) Nach Gay-Lussac. 1 Theil Phosphor und 9 Theile Jod werden mit feuchtem Glaspulver bedeckt in einer Flasche mit Gasentwickelungsrohr erhitzt. Ueber Quecksilber kann das Gas

nicht aufgefangen werden, da es rasch durch Hg zersetzt wird (Vorsicht bei diesem Versuch). Gegen Ende des Versuchs kann sich jodwasserstoffsaurer Phosphorwasserstoff H^3P,HJ (Hydrojod-Phosphin) in farblosen Würfeln sublimiren.

$$5J + P + 5HO = PO^5 + 5HJ.$$

2) Nach Millon. Man erwärmt 1 Theil Phosphor, 14 Theile Jodkalium, 20 Theile Jod und etwas Wasser im Gasentwickelungsapparate.

$$2KJ + 5J + P + 7HO = 2KO,PO^5 + 7HJ.$$

3) Nach Mène. Man erwärmt 6 Theile kryst. schwefligsaures Natron mit 1 Theil Wasser und 3 Theilen Jod.

$$NaO,SO^2 + HO + J = NaO,SO^3 + HJ.$$

Auch hier kann nach Gladstone statt des schwefligsauren Natrons unterschwefligsaures Natron angewandt werden.

Eigenschaften des Jodwasserstoffgases. Farbloses Gas von sehr saurem, dem des salzsauren Gases ähnlichen Geruch; es wirkt eingeathmet erstickend, röthet stark Lakmus, erzeugt an der Luft starke weisse Nebel, unterhält nicht die Verbrennung und ist nicht brennbar. Spec. Gew. = 4,402 (atmosphärische Luft = 1). Wird vom Wasser rasch und in grosser Menge absorbirt. Der Jodwasserstoff lässt sich durch Druck zu einer gelblichen Flüssigkeit condensiren.

Darstellung der wässrigen Jodwasserstoffsäure. Man leitet so lange Schwefelwasserstoffgas unter fleissigem Schütteln durch Wasser, in welchem sich feinzertheiltes Jod befindet, bis letzteres verschwunden und die anfangs braune Flüssigkeit entfärbt ist und erhitzt das Filtrat zum anfangenden Sieden, um den überschüssigen Schwefelwasserstoff auszutreiben (Gay-Lussac).

Da der niederfallende Schwefel das noch nicht gelöste Jod einhüllt, welches somit verloren geht, so empfehlen Dumas und Leroyer, Wasser mit Jod zu sättigen, vom ungelösten Jod abzugiessen, das gelöste Jod durch HS in HJ zu verwandeln, diese Flüssigkeit wieder mit Jod zusammenzubringen, welches sich nun in der gebildeten Jodwasserstoffsäure reichlicher löst als im reinen Wasser, wieder abzugiessen, in die abgegossene braune Flüssigkeit abermals HS einzuleiten, bis zur Farblosigkeit, wieder mit Jod zusammenzubringen und so fort, bis die Säure die gewünschte Concentration erhalten hat.

Eigenschaften der wässrigen Jodwasserstoffsäure. Farblose Flüssigkeit vom Geruch des HJ-gases; schmeckt erst stechend, dann zusammenziehend und sauer. Concentrirt raucht sie an der Luft; die stärkste Säure hat 1,70 spec. Gew., siedet bei 125—128° C. und lässt sich überdestilliren, ohne vorher HJ-gas zu verlieren. Der Luft ausgesetzt, nimmt sie rasch Sauerstoff auf, welcher mit einem Theile HJ Wasser bildet, unter Freiwerden des Jods, das anfangs in der HJ gelöst bleibt und dieselbe braun färbt (sogenannte hydrojodige Säure), zuletzt aber in schönen Krystallen sich ausscheidet.

Chlorwasser, salpetrige Säure, Bromwasser scheiden aus dem HJ das Jod aus.

Mit den Alkalien, Erdalkalien und Schwermetalloxyden zerlegt sich die HJ unter Bildung von Jodmetallen und Wasser

$$KO,HO + HJ = KJ + 2HO.$$

Prüfung. Reine Jodwasserstoffsäure gibt mit salpetersaurem Silberoxyd einen in Aetzammoniak unlöslichen Niederschlag. Löst sich etwas desselben auf, so war sie entweder mit Chlor- oder Bromwasserstoffsäure verunreinigt. Man erkennt die Hydrojodsäure, wenn man eine Probe mit einem Tropfen NO^3-haltiger Salpetersäure und etwas Stärkekleister vermischt, an der blauen Farbe des Jodstärkemehls und an dem rothen Niederschlage von Jodquecksilber, welcher entsteht, wenn man die Säure mit Kalilauge nahezu sättigt und dann mit Quecksilberchloridlösung versetzt.

Schwefelwasserstoff.

Acidum hydrothionicum. Acide hydrothionique.

Syn.: Hydrothionsäure. Schwefelwasserstoffsäure. Gas hydrosulphuratum. Schwefelleberluft. Aer hepaticus.

Formel. HS = 17.

Entdecker. Scheele, im Jahre 1772.

Vorkommen. Man findet den Schwefelwasserstoff gebildet in den natürlichen Schwefelwässern; er erzeugt sich, wenn schwefelhaltige organische Körper, z. B. Eier in Fäulniss übergehen, bei Einwirkung faulender organischer Stoffe auf schwefelsaure Salze, namentlich auf Gyps und Glaubersalz und wenn Schwefelmetalle mit verdünnten Säuren zersetzt werden.

Darstellung. Schwefeleisen in kleinen Stücken wird in einem Gasentwickelungsgefässe mit verdünnter Schwefelsäure übergossen und das Gas über erwärmtem Wasser oder über einer concentrirten Salzlösung aufgefangen.

Erklärung. $FeS + (HO,SO^3) = (FeO,SO^3) + HS$.

Das rückständige schwefelsaure Eisenoxydul ist leicht rein abzuscheiden. Das Gas wird von kaltem Wasser reichlich absorbirt, daher man es über warmem Wasser oder über einer Lösung von Kochsalz aufzufangen pflegt.

Apparate zur Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas

haben construirt und beschrieben:

R. Fresenius (Journ. f. pract. Chemie 57. Bd. S. 177. Abbildung Seite 256). Der Apparat ist von Blei und für grössere chem. und pharm. Laboratorien.
A. Kemp (Journ. f. pract. Chem. Bd. 62. S. 191).
F. Boedeker (Archiv d. Pharm. Bd. 80. S. 141).
F. Daubrawa (Wittsteins Vierteljahresschrift 1856. Bd. V. Heft 2. Seite 232).
Hugo Schiff (Ann. d. Ch. u. Pharm. Bd. 115. S. 72).
von Baumhauer (Ann. d. Ch. u. Pharm. Bd. 90. S. 18).
Kipp (den sogenannten Geissler'schen Apparat).
Mohr, vorzüglich zur Gewinnung von Schwefelwasserstoffwasser (Arch. d. Pharm. Bd. 75. S. 130).

Die meisten dieser Apparate gründen sich auf dasselbe Princip, wie die Döbereiner'sche Platina-Wasserstoffgas-Zündmaschine.

Eigenschaften. Das Schwefelwasserstoffgas ist farblos, riecht höchst unangenehm eigenthümlich (nach faulen Eiern, concentrirt fast wie Blausäure) und schmeckt bitterlich, nicht sauer. Sein spec. Gew. ist = 1,179. Bei 10° C. und einem Druck von 17 Atmosphären wird es tropfbarflüssig. Der flüssige Schwefelwasserstoff hat ein spec. Gew. = 0,9 und ist noch dünnflüssiger als Aether. Bei den tiefsten Kältegraden (bei — 85° C.) erstarrt er zu eisartigen Krystallen. Das Gas ist brennbar, brennt mit blauer Flamme, kann das Brennen eben so wenig als das Athmen unterhalten; wirkt tödtlich, selbst wenn es mit atmosphärischer Luft vermischt eine Zeit lang eingeathmet wird. Feuchtes Lakmuspapier wird dadurch geröthet, die Röthung verschwindet an der Luft wieder.

Prüfung. Wenn das Schwefeleisen nicht gut bereitet war, entwickelt sich mit dem Schwefelwasserstoffgase zugleich Wasserstoffgas. Man erkennt dieses daran, dass das Gas über einer Bleisalzlösung aufgefangen, davon nicht völlig absorbirt wird.

Anwendung. Das Schwefelwasserstoffgas ist theils als Heilmittel für sich wichtig, theils als Reagens zur Erkennung und Trennung der Metalle, theils als Reinigungsmittel vieler pharmaceutischen Präparate von metallischen Verunreinigungen unentbehrlich.

Auf das Verhalten des Schwefelwasserstoffs zu Lösungen der Metallsalze gründet sich eine Eintheilung der Metalle 1) in solche, welche damit im Wasser lösliche Schwefelmetalle bilden; 2) in solche, welche im Wasser unlösliche, in verdünnten Säuren unter Zersetzung lösliche und 3) in solche, welche im Wasser und verdünnten Säuren unlösliche Schwefelmetalle bilden. Zur ersten Klasse gehören die Alkali- und Erdalkalimetalle, zur zweiten Eisen, Mangan, Zink, Kobalt und Nickel und zur dritten Klasse Kupfer, Blei, Kadmium, Arsen, Antimon, Wismuth, Zinn, Quecksilber, Silber, Gold und Platin. Einige Metalloxyde werden vom Schwefelwasserstoff gar nicht zersetzt, so Al^2O^3 und Cr^2O^3. Die Schwefelmetalle sind gewöhnlich charakteristisch (weiss, gelb, orangeroth, braun bis schwarz) gefärbt.

Ausser durch diese Metalloxydsalze wird der Schwefelwasserstoff noch durch manche andere Körper zersetzt, so durch Chlor, Jod und Brom, welche sich mit dem Wasserstoff desselben verbinden und Schwefel abscheiden. Das Gleiche findet statt, wenn schweflige Säure und Schwefelwasserstoff zusammentreffen und wenn Schwefelwasserstoffgas mit concentrirter Salpetersäure in Berührung tritt.

Wenn Eisenoxydsalze, Chromsäure mit HS zusammentreffen, scheidet sich ebenfalls Schwefel ab, während Eisenoxydul oder Chromoxyd gebildet werden.

Schwefelwasserstoffwasser.

Aqua hydrosulphurata. Eau hydrosulphurée.

Syn.: Acidum hydrosulphuratum liquidum, wässerige flüssige Hydrothionsäure.

Darstellung. Das Wasser nimmt bei gewöhnlicher Temperatur sein 2—3faches Volumen Schwefelwasserstoffgas auf. Man erhält das Schwefelwasserstoffwasser, wenn man einen langsamen Strom Schwefelwasserstoffgas durch ein kleines Waschgefäss mit Wasser leitet und von hier aus in ausgekochtes möglichst kalt gehaltenes Wasser treten lässt, so lange dieses noch Gas zu absorbiren fähig ist.

Erklärung. Das Waschen des Schwefelwasserstoffgases ist nothwendig, weil bei einer etwas stürmischen Gasentwickelung leicht

Theilchen der Säure oder des Eisensalzes mit übergerissen werden. Das gewöhnliche Wasser enthält stets Luft aufgelöst, von welcher es durch Kochen befreit und nachher abgekühlt werden muss, damit es die gehörige Menge Gas zu absorbiren vermag.

Eigenschaften. Das Schwefelwasserstoffwasser ist farblos, klar, riecht wie das Gas, röthet Lakmuspapier und schmeckt bitterlich, nicht sauer. Es verhält sich gegen Metalloxyde wie das Gas und zersetzt sich leicht bei Lufteinwirkung unter Abscheidung von Schwefel. Es wird daher in völlig damit gefüllten und mit Korkstöpseln wohlverschlossenen Flaschen im Dunkeln aufbewahrt.

Prüfung. An dem starken Geruch, der Durchsichtigkeit und seinem Verhalten zu Metallsalzlösungen wird seine Güte erkannt.

Anwendung. Hauptsächlich zum Prüfen der Arzneien auf einen Gehalt an Schwermetalloxyden, schwefliger Säure u. s. w.

Fluorwasserstoff oder Flussäure = HF = 20.

Darstellung. Durch Destillation von Flussspathpulver mit 2 Theilen concentrirter Schwefelsäure aus Platin- oder Bleiretorten. Wasserhelle Flüssigkeit von 1,06 spec. Gew. Siedet schon bei 15° C. Concentrirte wässrige Flussäure hat 1,25 spec. Gew. Stechend sauer; ätzend. Greift Glas an unter Entwickelung von Fluorsiliciumgas. Nicht officinell.

Kieselflussäure = HF,SiF^2.
Entsteht bei Auflösung des SiF^2 in Wasser. Sie fällt die Salze des Kalis, Natrons, Baryts. Nicht officinell.

III. Chloride.

Die Chloride wurden früher als chlorwasserstoffsaure oder salzsaure Salze angesehen; gegenwärtig betrachtet man sie als Verbindungen der Metalle mit Chlor. Sie entstehen, wenn Metalle im Chlorgase verbrennen oder wenn dieselben in Chlorwasserstoffsäure oder in Königswasser aufgelöst werden. Sie werden ferner erzeugt, wenn man Metalloxyde mit Chlorwasserstoffsäure zusammenbringt. Man bezeichnet die niedrigste, dem Oxydul entsprechende Verbindungsstufe eines Metalls mit Chlor mit dem Namen Chlorür, die höhere mit dem Namen Chlorid. Finden noch weitere Verbindungen statt, so bezeichnet man diese mit Zahlen, je nach der Anzahl der Aequivalente Chlor in der Verbindung, z. B. 3fach und 5fach Chlorantimon. Die Chloride sind mit wenigen Ausnahmen in Wasser, viele auch in Weingeist löslich. Die löslichen Chloride geben mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen käsigen, am Lichte violett werdenden Niederschlag von im Wasser unlöslichen, in Ammoniakflüssigkeit löslichen Chlorsilber. Man kann die Chloride in basische

und saure eintheilen, welche mit einander Verbindungen eingehen, die den Sauerstoffsalzen analog Chlorsalze genannt werden, z. B. Chlorgold und Chlornatrium bilden zusammen das chlorgoldsaure Chlornatrium = $NaCl, AuCl^3$.

Wegen leichter Schmelzbarkeit nannte man früher viele Metallchloride Metalloele, Metallbuttern, Metallharze, und sprach z. B. von Oleum Martis, Butyrum Antimonii, Resina Cupri. Die Metallchloride sind auch durch ihre Flüchtigkeit in der Hitze ausgezeichnet.

Ammoniumchlorid, Chlorammonium oder Salmiak.

Ammonium chloratum. Muriate d'Ammoniaque. Muriate of Ammonia, Sal ammoniacum.

Syn.: Chloretum ammonicum. Salzsaures Ammoniak. Chlorwasserstoffsaures Ammoniak. Ammonium muriaticum. Murias Ammoniae. Hydrochlorate d'Ammoniaque.

Formel. $H^4NCl = H^3N,HCl$. Aeq. = 53,5.

Entdecker unbekannt. Den Salmiak kannten schon die Alten.

Vorkommen. Er findet sich in der Natur gebildet in der Nähe von Vulkanen und in manchen thierischen Flüssigkeiten, besonders im Harn.

Darstellung. Der Salmiak bildet sich, wenn Ammoniakflüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt wird; beide vereinigen sich im gasförmigen Zustande, wobei der Salmiak als ein weisser Nebel präcipitirt wird. Er wird im Grossen fabrikmässig bereitet und wurde früher besonders aus dem Russ des Kameelmistes in Aegypten dargestellt, daher der Name Sal Ammoniacum aegyptiacum.

Jetzt wendet man die Flüssigkeit zur Salmiakbereitung an, welche bei der Verkohlung thierischer Körper, z. B. der Knochen, Klauen u. s. w. neben brenzlichem Thieröl als Destillat gewonnen wird. Sie enthält kohlensaures Ammoniak und ist zugleich durch brenzliches Oel verunreinigt. Das kohlensaure Ammoniak derselben wird mit roher Salzsäure gesättigt, die Flüssigkeit bis zur Trockne verdunstet und der Rückstand erhitzt, um das beigemengte ätherische Oel zu zerstören. Die erhaltene Masse ist ein unreiner Salmiak, aus welchem durch Auflösen, Filtriren, Behandeln mit Thierkohle und Eindampfen zur Krystallisation reiner Salmiak gewonnen wird. — Statt der Salzsäure wendet man zum Sättigen auch

wohl Schwefelsäure an und zersetzt das gereinigte schwefelsaure Ammoniak mit Chlornatrium, indem man die Salze entweder im Wasser auflöst oder in trockenem Zustande der Sublimation unterwirft. Im ersten Falle wird das sich hierbei bildende schwefelsaure Natron durch Krystallisation entfernt, im zweiten Falle bleibt es in dem Sublimirgefässe zurück.

Den auf nassem Wege erhaltenen Salmiak pflegt man in, den Zuckerhüten ähnliche Formen zu bringen, durch Pressen von der Mutterlauge zu befreien und zu trocknen. Die Sublimation nimmt man in eisernen, innen mit einer Thonmasse beschlagenen Kolben vor und wählt als Vorlage entweder Hauben von Blei oder Gusseisen, welche aber ebenfalls mit einer Lage eisenfreien Thons überzogen werden müssen. Gläserne Sublimationsgefässe und Vorlagen werden nicht angewandt, weil sie nach einmaliger Arbeit zerstört werden müssten.

Erklärung. Das kohlensaure Ammoniak ist ein so flüchtiges Salz, dass die dasselbe enthaltende Flüssigkeit ohne Verlust nicht zur Trockne verdunstet werden kann; man verwandelt es daher durch Sättigung mit den genannten Säuren in Salze, welche so weit erhitzt werden können, dass hierbei das brenzliche Oel entweder verflüchtigt oder zerstört wird. Wird die gereinigte salzsaure Ammoniakflüssigkeit verdampft, so schiesst ein reiner Salmiak an; wird die schwefelsaure Ammoniakflüssigkeit mit Chlornatrium oder Chlorkalium oder der Mutterlauge von Salinen zersetzt, so bildet sich Chlorammonium, während die Schwefelsäure sich mit den fixen Basen vereinigt. Diese schwefelsauren Salze sind weniger leicht löslich als das Chlorammonium, welches daher in der Mutterlauge bleibt, wenn die, beide Salze enthaltende Flüssigkeit verdunstet wird. Eine vollständige Trennung ist auf diese Weise indessen kaum ausführbar. Man sublimirt daher diesen noch etwas verunreinigten Salmiak am besten noch einmal oder zerlegt das schwefelsaure Ammoniak mit Chlornatrium auf trockenem Wege durch Sublimation. Des nicht flüchtigen zurückbleibenden schwefelsauren Natrons wegen müssen in diesem Falle grosse Sublimirgefässe genommen werden, während man kleinere anwenden kann, wenn man vorher das schwefelsaure Natron durch Krystallisation entfernte.

Eigenschaften. Der Salmiak erscheint gewöhnlich in federartigen, weissen Krystallen, welche aus kleinen an einander gereihten Octaëdern bestehen; doch erhält man unter Umständen auch

grosse Würfel. Der im Handel vorkommende sublimirte Salmiak bildet mehr oder weniger grosse, runde, auf der einen Seite concave, auf der andern convexe Scheiben, welche in der Mitte durchlöchert sind. Diese sind dicht, faserig, zähe, farblos durchscheinend und wie der krystallisirte Salmiak geruchlos, aber von scharfem und stechend salzigen Geschmack. In trockener Luft bleibt der Salmiak unverändert, in feuchter wird er feucht; er löst sich in $2^3/_4$ Th. kaltem und in seinem gleichen Gewichte kochenden Wassers auf. Bei der Auflösung in kaltem Wasser wird viel Wärme gebunden, daher die bedeutende Temperaturerniedrigung bei'm Mischen von Salmiakpulver mit Wasser. In verdünntem Weingeiste löst sich der Salmiak ziemlich leicht; in absolutem nur wenig. Schon in mässig hoher Temperatur verflüchtigt sich der Salmiak unverändert, ohne vorher zu schmelzen und legt sich an kalte Körper entweder als ein lockeres Pulver an, oder wenn die Hitze in den Sublimirgefässen gross war, als eine dichte faserig krystallinische Masse. Das Chlorammonium geht mit andern Chloriden Verbindungen ein und spielt in denselben die Rolle der Basis.

Prüfung. Reiner Salmiak muss sich, in einem Platinlöffel über der Weingeistflamme erhitzt, vollständig verflüchtigen. Dieses findet bei dem in Zuckerhutform vorkommenden sogenannten Braunschweiger Salmiak selten statt, indem er auf nassem Wege bereitet wird und meist noch Beimischungen von schwefelsaurem Natron, Chlornatrium oder Chlorkalium hat. Die Lösung des Salmiaks darf mit Barytsalzen keinen weissen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt erzeugen. Der sublimirte Salmiak ist als rein anzunehmen, wenn er völlig farblos ist und das ihm eigenthümliche Aeussere besitzt. Nicht selten zeigen die Salmiakbrode schmutzig gefärbte Rinden, welche durch Abhobeln entfernt werden sollen. Die Lösungen beider Salmiakformen dürfen durch Schwefelammonium keine Färbung erhalten, sonst sind sie metallhaltig. Der Salmiak, welcher mit der Mutterlauge von Salinen bereitet wurde, enthält nicht selten Bromammonium, welches erkannt wird, wenn man eine Lösung des Salmiaks mit wenig Chlorwasser schüttelt. Nimmt sie hierdurch eine gelbe Farbe an und theilt sie dieselbe dem damit geschüttelten Aether mit, so ist ein Bromgehalt des Salmiaks erwiesen.

Anwendung. Der Salmiak ist als Arzneimittel von grosser Wichtigkeit. Der sublimirte eignet sich nicht gut zur Dispensation in der Rezeptur; man löst ihn daher gewöhnlich, weil er zu zähe

ist, um sich fein pulvern zu lassen und Metallmörser zum Pulvern desselben nicht anwendbar sind, in heissem Wasser auf und lässt ihn in der Kälte krystallisiren: Ammonium muriaticum depuratum. Die feinen Krystalle saugen viel Mutterlauge ein und sind aus diesem Grunde nur schwierig und mit Verlust zu trocknen. Es ist daher besser, dass man die Auflösung des Salzes im Wasser unter beständigem Rühren zur Trockne verdunsten lässt, da ein reiner sublimirter Salmiak keine fremdartigen Bestandtheile enthält, die durch Krystallisation entfernt werden würden, wenn wir das Bromammonium ausnehmen, welches leichter löslich ist als das Chlorammonium und nach der Krystallisation sich grösstentheils in der Mutterlauge vorfindet.

Der Salmiak wird innerlich und äusserlich angewandt, dient zu kaltmachender Mischung, zur Darstellung von Aetzammoniak u. s. w.

Man erkennt den Salmiak in seiner Auflösung an seiner Fällbarkeit durch Silberlösung und durch das sich entwickelnde, am Geruch erkennbare Ammoniak, welches entweicht, wenn die Lösung mit Kalilauge vermischt wird; ein darüber gehaltenes geröthetes feuchtes Lakmuspapier wird durch das Gas gebläut.

Kaliumchlorid oder Chlorkalium.

Kalium chloratum. Chlorure de Potassium. Muriate of Potass.

Syn.: Chloretum kalicum. Salzsaures Kali. Kali muriaticum. Murias Potassae. Chlorwasserstoffsaures Kali. Kali hydrochloratum. Digestivsalz. Sal digestivum Sylvii. Sal febrifugum Sylvii.

Formel. $KCl = 74,6$.

Entdecker. Franz de le Boë Sylvius im 17. Jahrhundert.

Vorkommen. Im Mineralreiche findet es sich seltener als das NaCl und begleitet dasselbe, z. B. im Stassfurther Abraumsalz. Häufiger kommt es in den Säften der Pflanzen vor.

Darstellung. Wenn Kaliumoxyd mit Chlorwasserstoffsäure in Berührung kommt, bildet sich Kaliumchlorid und Wasser. Es wird selten durch directe Vereinigung beider gewonnen und fällt bei vielen chemisch-pharmaceutischen Operationen als Nebenproduct ab, z. B. bei der Darstellung des chlorsauren Kali, bei der Bereitnng der kohlensauren Magnesia, der Weinsäure u. s. w. Die bei diesen Arbeiten gewonnene Lösung desselben wird, wenn die Säure vorherrscht, mit kohlensaurem Kali, wenn sie alkalisch reagirt, mit

Salzsäure gesättigt, dann zur Trockne verdampft und geglüht, um vielleicht vorhandenes Eisenchlorid zu zerstören, wieder in wenigem Wasser aufgelöst und durch Abdampfen zur Krystallisation befördert.

Eigenschaften. Ein in farblosen Würfeln, selten in Octaëdern krystallisirendes wasserfreies Salz von 1,945 spec. Gew., ohne Geruch, von rein salzigem Geschmack. An der Luft bleibt es trocken. 100 Th. Wasser von 0° C. lösen 29,23 Th. Chlorkalium auf und für jeden Grad über 0 noch 0,2738 Th. weiter (Gay-Lussac). Gepulvert und in 4 Th. kalten Wassers gelöst, erniedrigt es die Temperatur um 12° C. In Alkohol löst es sich ebenfalls auf. Bei'm Erhitzen decrepitirt es und schmilzt in der Rothglühhitze; in der Weissglühhitze ist es flüchtig.

Prüfung. Mit Schwefelammonium darf sich die Lösung nicht färben (keinen Metallgehalt) und durch kohlensaures Kali sich nicht trüben (keinen Gehalt an Erdsalzen zeigen). Barytsalze dürfen keinen Schwefelsäuregehalt nachweisen und der über dem Chlorkalium entzündete Weingeist darf nicht mit gelber Flamme brennen, wodurch ein Gehalt an Kochsalz angezeigt würde.

Anwendung. Seltener zum innerlichen Gebrauche; häufiger in Verbindung mit Salpeter zur Erzeugung künstlicher Kälte, da es beim Lösen im Wasser viel stärkere Temperaturerniedrigung hervorbringt, als Chlornatrium. Im Grossen zur Alaunbereitung (KCl findet sich auch in der Unterlauge vom Seifensieden).

Man erkennt im Kaliumchlorid den Chlorgehalt durch Silbersolution und den Kaligehalt durch freie Weinsäure, welche in den Lösungen desselben einen krystallinischen Niederschlag von saurem weinsauren Kali erzeugt.

Natriumchlorid, Chlornatrium oder Kochsalz.

Natrium chloratum. Chlorure de Sodium. Muriate of Soda.

Syn.: Chloretum natricum. Salzsaures Natron. Natrum muriaticum. Hydrochlor- oder chlorwasserstoffsaures Natron. Natrum hydrochloratum. Murias Sodae. Muriate de Soude. Sal culinare. Sal commune.

Formel. NaCl. Aequivalent = 58,5.

Geschichtliches. Das Kochsalz ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt.

Vorkommen. Findet sich in der Natur sehr verbreitet, theils in der Erde als Steinsalz, Sal Gemmae, theils in Salzquellen und im Meerwasser aufgelöst; in Pflanzen findet es sich seltener, aber häufig in den thierischen Flüssigkeiten.

Bildung. Chlornatrium bildet sich, wenn Chlorwasserstoffsäure mit reinem oder kohlensaurem Natriumoxyd gesättigt und die Lauge abgedampft wird.

$$NaO,CO^2 + HCl = NaCl + HO + CO^2.$$

Darstellung des Chlornatriums im Grossen. Entweder durch mechanische Förderung des Steinsalzes aus den Salzflözen; oder durch Auflösen des unreineren Steinsalzes in Wasser, oder in Salzsoole oder in Meerwasser, Abgiessen und Abdampfen; oder durch Einsieden der Salzsoole, nachdem sie durch Verdunsten an der Luft in den Gradirwerken oder durch Herausfrierenlassen eines Theiles des Wassers concentrirt worden ist; oder durch Abdunsten des Meerwassers durch Sonnenwärme (in den sogen. Salzgärten), oder durch Abdampfen desselben über Feuer.

Man benutzt pharmaceutisch gewöhnlich nur das auf Salinen durch Verdampfung der Soole gewonnene gemeine Salz, welches zu den mehrsten pharmaceutischen Operationen hinreichend rein ist. Ganz rein gewinnt man es durch Auflösen des käuflichen Kohlensalzes in Wasser und Versetzen der Auflösung mit kohlensaurem Natron, so lange ein Niederschlag entsteht, von dem die Lauge durch Filtriren gesondert nnd durch Verdunsten zur Krystallisation befördert wird.

Erklärung. Das gewöhnliche Kochsalz enthält fast immer eine Beimischung von Chlorcalcium, Chlormagnium, Eisenchlorid, schwefelsaurem Kalk u. s. w., welche durch kohlensaures Natron als reine oder kohlensaure Oxyde gefällt werden. Sollte das Salz auch lösliche schwefelsaure Salze, z. B. NaO,SO^3, enthalten, so wird es von diesen durch Waschen mit reinem kalten Wasser vorher befreit. Das Kochsalz ist in kaltem und heissem Wasser fast gleich löslich und kann daher nicht durch Abkühlen der gesättigten Auflösung, sondern nur durch fortgesetztes gelindes Abdampfen krystallisirt werden.

Eigenschaften. Das Natriumchlorid ist farblos, krystallisirt in Würfeln oder Octaëdern, die nicht selten zu hohlen, 4seitigen Pyramiden vereinigt sind. Sein spec. Gew. ist = 2,15. Es ist geruchlos, schmeckt rein salzig, verändert sich an der Luft nicht,

und löst sich leicht in Wasser auf. 100 Th. Wasser von 12° C. lösen 35,91 Th. Chlornatrium, 100 Th. siedendes Wasser lösen 39,92 Th. Chlornatrium; oder 100 Th. einer bei 12° C. gesättigten Chlornatriumlösung enthalten 26,423 Proc. NaCl und 100 Th. einer beiSiedehitze gesättigten Lösung enthalten 28,53 Proc. NaCl. Oder 1 Th. Chlornatrium löst sich in 2,505 Th. Wasser bei Siedehitze (Fehling). In Alkohol ist es kaum löslich, in verdünntem Weingeist löst es sich etwas auf. In der Hitze verhält es sich wie das Kaliumchlorid. Aus wässeriger Lösung krystallisirt bei — 10° C. gewässertes Kochsalz = NaCl + 4HO in schiefen rhombischen Säulen, die bei 0° C. in Würfel von NaCl und in Wasser zerfallen.

Prüfung. Reines Natriumchlorid muss an der Luft nicht feucht werden, sonst enthält es Chlorcalcium oder Chlormagnium, welche kohlensaures Natron durch einen weissen Niederschlag anzeigt, wenn die Salzlösung damit vermischt wird. Schwefelammonium würde durch Färbung oder Niederschlag einen Gehalt von Schwermetallsalzen anzeigen. Das Kochsalzwasser löst den schwefelsauren Kalk leichter als gewöhnliches Wasser auf, daher fast alles Salz hiermit verunreinigt ist. Chlorbaryumlösung zeigt den Gehalt an Schwefelsäure an. Mit freier Weinsäure darf kein krystallinischer Niederschlag hervorgebracht werden, welcher einen Kaligehalt anzeigen würde. Das Kochsalz darf kein Bromnatrium oder MgBr enthalten, durch Chlorwasser und Aether in grösseren Mengen Kochsalz aufzusuchen.

Anwendung. Das Kochsalz dient zur Darstellung verschiedener pharmaceutischen Präparate, zum Einsalzen von Vegetabilien, zu Bädern u. s. w. Das reine Natriumchlorid ist als Reagens gebräuchlich. Das Meersalz, Sal marinum, ist unreiner als das Kochsalz und enthält neben den gewöhnlichen Begleitern des NaCl auch Brommagnium, welches, wie eben angegeben, ermittelt wird.

Das Natriumchlorid verhält sich zu Silberauflösungen wie das Kaliumchlorid; es ertheilt der Weingeistflamme eine gelbe Färbung und seine Auflösung wird von freier Weinsäure nicht gefällt.

Lithiumchlorid oder Chlorlithium.

Formel. LiCl. Aequivalent = 42,5.

Geschichte, Vorkommen, Darstellung siehe bei Lithium und Lithion.

Eigenschaften. Das Chlorlithium LiCl krystallisirt in Würfeln von salzigem Geschmack, schmilzt in schwacher Glühhitze und verdampft bei Weiss-

gluth. Es ist weniger flüchtig als Chlornatrium, flüchtiger als Chlorkalium. In offenem Tiegel erhitzt, verflüchtigt es sich leichter und verliert dabei durch Einwirkung von Kohlensäure und Wasserdampf der Feuerluft etwas Salzsäure, während etwas kohlensaures Lithion entsteht (Aehnlichkeit mit Chlormagnium). Das Chlorlithium kann auch mit 4 Aequivalenten Wasser krystallisiren; das Salz LiCl + 4HO bildet rectanguläre Säulen oder salmiakähnliche, federartig vereinte Nadeln.

Das Chlorlithium zerfliesst sehr rasch in feuchter Luft, löst sich auch in absolutem Alkohol, der mit rother Flamme verbrennt.

Prüfung. Siehe bei Lithion.

Anwendung. Wird in neuester Zeit innerlich angewendet.

Baryumchlorid oder Chlorbaryum.

Baryum chloratum. Chlorüre de Baryum. Muriate of Barytes.

Syn.: Chloretum baryticum. Salzsaurer Baryt. Baryta muriatica. Murias Barytae. Hydrochlorate de Baryte. Salzsaure Schwererde. Terra ponderosa salita.

Formel. BaCl + 2HO. Aequivalent = 122,0.

Entdecker. Scheele, im Jahre 1775.

Vorkommen. Findet sich nicht in der Natur gebildet.

Darstellung. Schwefelbaryum, durch heftiges Glühen von gepulvertem Schwerspath mit Kohle erhalten, wird in verdünnter Salzsäure gelöst, die neutrale oder schwach saure Lösung filtrirt, in einer Porzellanschale zur Trockne verdunstet und in einem hessischen Tiegel zum Glühen erhitzt; die Salzmasse wird im Wasser gelöst und zum Krystallisiren gelinde verdunstet. Die erhaltenen Krystalle sind gewöhnlich noch mit Chlorstrontium und Chlorcalcium verunreinigt, von welchen sie durch Zerreiben und Digeriren mit starkem Weingeist befreit werden. Das so gereinigte Salz wird abermals in Wasser gelöst und, um schöne Krystalle zu erhalten, an einem mässig warmen Orte, mit Fliesspapier wohl bedeckt, der langsamen Verdunstung überlassen.

Erklärung. BaS + HCl = BaCl + HS; letzteres entweicht gasförmig. Das auf später anzugebende Art aus rohem schwefelsauren Baryt bereitete Schwefelbaryum ist gewöhnlich mit Schwefeleisen, Schwefelcalcium, Schwefelstrontium u. s. w. verunreinigt, welche Verbindungen durch Auflösen in Salzsäure ebenfalls in Chloride umgewandelt werden. Bei'm Glühen des zur Trockne verdampften Salzes werden Eisenchlorid und Chlormagnium in entweichende Salzsäure und hinterbleibendes Eisenoxyd und MgO zer-

setzt, die sich in Wasser nicht lösen, Chlorcalcium oder Chlorstrontium werden aber nicht entfernt. Man kann diese leicht löslichen Salze zwar durch mehrmaliges Umkrystallisiren vom Chlorbaryum trennen, indem sie in der Mutterlauge bleiben; einfacher entfernt man sie aber durch Digestion des Salzes mit Alkohol, worin das Chlorbaryum fast unlöslich ist*).

Eigenschaften. Das Chlorbaryum enthält 2 Aeq. Krystallwasser. Es krystallisirt in weissen, tafelartigen, geraden rhombischen Säulen, deren Seitenkanten gewöhnlich abgestumpft sind. Sie sind farblos durchsichtig, von unangenehm bittern und salzig-scharfem Geschmack und wirken giftig. An der Luft verändern sie sich nicht. 100 Th. Wasser lösen bei 0° C. 32,62 Th. BaCl und für jeden Grad über 0° 0,2711 Th. weiter; 100 Th. Wasser bei 15°,6 C. lösen 43,5 Th. krystallisirtes BaCl + 2HO und bei 105°,5 C. (dem Siedepunkt der Chlorbaryumlösung) 78 Th. des krystallisirten Salzes (Gay-Lussac). Von absolutem Alkohol erfordert 1 Th. Salz 400 Th. zur Auflösung; in concentrirter Salzsäure ist es ganz unlöslich. Das krystallisirte Salz verknistert in der Rothglühhitze und verliert sein Krystallwasser.

Prüfung. Im Wasser gelöst und mit Schwefelsäure vollständig gefällt, darf die filtrirte Lösung bei'm Verdampfen keinen festen Rückstand hinterlassen. Von Schwefelammonium darf die Auflösung nicht gefällt werden. Wenn das Chlorbaryum Chlorstrontium oder Chlorcalcium enthält, so wird es an der Luft feucht, und der damit digerirte Weingeist verbrennt mit schön rother Flamme.

Anwendung. Das Chlorbaryum wird innerlich als Arzneimittel angewandt, wobei berücksichtigt werden muss, dass es scharf giftig wirkt. Ausserdem ist es als Reagens auf freie und gebundene Schwefelsäure wichtig.

Man erkennt den Chlorgehalt des Chlorbaryums wie bei'm Chlorkalium und den Barytgehalt durch eine Auflösung von schwefelsaurem Kalk (Gyps), welche in Barytsalzlösung sogleich den charakteristischen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt hervorbringt.

---

*) Kuhlmann gewinnt Chlorbaryum durch Schmelzen eines Gemenges von schwefelsaurem Baryt, Kohle und Manganchlorür (dem Rücktand von der Chlorbereitung):

$$BaO,SO^3 + 4C + MnCl = 4CO + MnS + BaCl.$$

Aus dem letzteren bereitet er fein zertheilten BaO,SO^3, sogenanntes Blanc fix.

Chlorcalcium oder Calciumchlorid.

Calcium chloratum. Chlorure de Calcium. Muriate of Lime.

Syn.: Chloretum calcicum. Salzsaurer oder chlorwasserstoffsaurer Kalk. Calcaria muriatica, s. hydrochlorata. Murias Calcis. Muriate de Chaux. Fixer Salmiak. Sal ammoniacum fixum.

Formel. $CaCl = 55,5$.

Entdecker. Schon Isaac Hollandus im 14. Jahrhundert kennt den fixen Salmiak; Bergmann, Kirwan nnd Wenzel im 18. Jahrhundert untersuchten ihn zuerst genauer.

Vorkommen. Chlorcalcium findet sich in manchen Wässern.

Darstellung. Durch Auflösen von kohlensaurem Kalk (Kreide) in roher Salzsäure, wobei die Kreide im Ueberschuss angewandt werden muss, Filtriren und Abdampfen zur Trockne erhält man Chlorcalcium; da dasselbe aber bei manchen pharmaceutischen Operationen, z. B. bei dem Bereiten des Aetzammoniaks als Nebenprodukt abfällt, so hat man es selten auf directem Wege zu bereiten nöthig.

Den bei diesen Arbeiten bleibenden Rückstand löst man in salzsaurem Wasser auf, digerirt mit Kreide, filtrirt, dampft zur Trockne ab, glüht den Rückstand gelinde, löst abermals in Wasser, filtrirt und dampft zur Trockne.

Erklärung. Bei der Auflösung von kohlensaurem Kalk in Salzsäure entwickelt sich Kohlensäure, während Chlorcalcium entsteht, $CaO,CO^2 + HCl = CaCl + CO^2$. Die Kreide ist meist ein eisenhaltiger kohlensaurer Kalk. Durch Digestion einer solchen eisenhaltigen Lauge mit überschüssiger Kreide wird Eisenoxyd abgeschieden. Der Rückstand von der Aetzammoniakbereitung ist ein basisches Chlorcalcium und wird durch Auflösen in verdünnter Salzsäure in gewöhnliches Chlorcalcium umgewandelt, durch einen Kalküberschuss von Eisen und MgO befreit, und durch gelindes Glühen der vielleicht noch vorhandene Salmiak ausgetrieben (vergl. bei Aetzammoniak).

Eigenschaften. Das auf diese Weise bereitete Chlorcalcium ist ein weisses geruchloses Pulver von bitterm und scharf salzigen Geschmack; es zerfliesst an der Luft und löst sich unter Wärmeentwickelung leicht in Wasser und Weingeist. Die Auflösungen sind farblos und die weingeistige brennt mit rother Flamme. Als pharmaceutisches Präparat enthält es gegen 24 Proc. Wasser,

entsprechend der Formel $CaCl + 2HO$, welche Verbindung ihr Wasser erst jenseits 200° C. verliert; durch Glühen entweicht auch der Rest des Wassers und es bleibt wasserfreies Chlorcalcium als eine weisse, feste und durchscheinende Masse von krystallinischem Gefüge zurück.

Wenn die Auflösung des Chlorcalciums bis zum Krystallisationspunkte abgedampft wird, so schiesst es bei'm Erkalten in farblosen, durchsichtigen und regelmässig sechsseitigen Säulen an. Diese enthalten 6 Aequivalent Wasser = $CaCl + 6HO$ (entsprechend 49,4 Proc. Wasser). Sie schmelzen bei gelinder Wärme in ihrem Krystallwasser, verlieren 4 Aeq. desselben, ihr eigentliches Krystallwasser, wenn sie bis 200° C. erhitzt werden, und die beiden andern Aeq., ihr Halhydratwasser, bei der Glühhitze. Bei'm Auflösen der Krystalle im Wasser wird Wärme absorbirt.

Prüfung. Die farblose Auflösung des Chlorcalciums darf weder mit Aetzammoniak noch mit Schwefelammonium einen Niederschlag erzeugen, was einen Gehalt an Schwermetalloxyden anzeigen würde. Sie muss neutral, nicht alkalisch reagiren, sonst enthält sie freien Kalk, auch frei von Ammoniaksalzen sein, was durch Aetzkalk ermittelt wird, der damit angerieben kein H^3N entwickeln darf.

Anwendung. Das geschmolzene wasserfreie Chlorcalcium dient zum Entwässern des Weingeistes und mancher andern Präparate; das krystallisirte wird, mit Schnee und Eis gemengt, benutzt, um tiefe Grade künstlicher Kälte zu erzeugen. Das Chlorcalcium dient endlich zur Bereitung organischer Säuren und ist als Reagens auf dieselben wichtig. Man erkennt das Chlorcalcium durch Silberlösung und durch Oxalsäure, welche letztere in der Lösung einen weissen Niederschlag von oxalsaurem Kalk erzeugt, unlöslich in Essigsäure.

Chlormagnium = $MgCl$. Aequivalent = 47,5.

Findet sich im Meerwasser, in Salzsoolen und vielen Mineralwässern. Man stellt es nach Döbereiner und Liebig dar durch Lösen der kohlensauren Talkerde in Salzsäure, Zusatz von Salmiak, Eindampfen zur Trockne und Glühen im Porzellantiegel, bis aller Salmiak verjagt ist und der Rückstand ruhig fliesst. Bei'm Abkühlen erstarrt das Chlormagnium zu weisser Masse, die aus perlglänzenden, biegsamen Krystallblättchen besteht. Von scharf bitterem Geschmack, an der Luft zerfliesslich. Löst sich in 0,6 Th. kalten Wassers, auch im Weingeist. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt salzsaure Talkerde = $MgO,HCl + 5HO$, die bei'm Erhitzen Wasser und Salzsäure verliert und Talkerde hinterlässt, gemengt mit wenig Chlormagnium.

Das Chlormagnium dient zur Darstellung des Magniums.

Chloralumium = Al^2Cl^3. Aequivalent = 134.

Wird dargestellt durch Glühung eines Gemenges von Thonerde und Kohle im wasserfreien Chlorgase; das flüchtige Chloralumium wird in trockner Vorlage aufgefangen:

$$Al^2O^3 + 3Cl + 3C = Al^2Cl^3 + 3CO.$$

Das Chloralumium bildet gelbe krystallinische Massen, von Wachsglanz, schmelzbar, bei'm Erhitzen kleinerer Mengen sogleich verdampfend. Siedet bei 180 bis 185° C. Zerfliesst an der Luft, löst sich unter Zischen und Wärmeentwickelung im Wasser zu salzsaurer Thonerde, die in 6seitigen Säulen krystallisirt erhalten werden kann = $Al^2O^3,3HCl + 9HO$. Letztere Verbindung entsteht auch direct bei'm Auflösen von Thonerdehydrat in Salzsäure; sie verliert bei'm Trocknen Salzsäure und Wasser und hinterlässt beim Glühen Thonerde. Mit NaCl gibt das Al^2Cl^3 die Verbindung $NaCl,Al^2Cl^3$. Dient zur Gewinnung des Alumiums.

Chlorsilicium = $SiCl^2$. Aequivalent = 85.

Wir derhalten durch Glühen eines Gemenges aus fein zertheilter amorpher Kieselerde mit Kohle in wasserfreiem Chlorgase und Entfernung des freien Chlors aus dem Destillate durch Schütteln mit Quecksilber. Eine ätherartige, wasserhelle Flüssigkeit von cyanartigem, erstickenden Geruche, noch bei — 20° C. flüssig, specifisch schwerer als Wasser, bei 50° C. siedend. Verbreitet an der Luft weisse Nebel, röthet Lakmus und zerlegt sich mit Wasser in Kieselerde und Salzsäure. Dient zur Darstellnng des Siliciums.

Phosphorchlorür = PCl^3. Aequivalent = 137,5.

Entsteht, wenn wasserfreies Chlorgas langsam zu Phosphor geleitet wird, der in einer gelinde erwärmten Retorte sich befindet; es destillirt schon bei 78° C. und erscheint als sehr dünne wasserhelle Flüssigkeit von 1,45 spec. Gew., die an der Luft weisse Nebel bildet, mit Wasser sich sogleich zu Salzsäure und phosphoriger Säure zerlegt, mit Schwefelwasserstoffgas aber Salzsäure und Schwefelphosphor PS^3 bildet.

Phosphorchlorid = PCl^5. Aequivalent = 208,5.

Bildet sich bei'm Verbrennen des Phosphors in überschüssigem Chlorgas in einer nicht erwärmten tubulirten Retorte mit Vorlage.

Schneeweisses Pulver, welches an der Luft raucht, weit unter 100° C. verdampft, Lakmus röthet und mit Wasser sich zu Salzsäure und Phosphorsäure zerlegt.

Phosphoroxychlorid = PO^2Cl^3. Aequivalent = 153, 5.

Wird nach Gerhardt durch Erhitzen von trockner Oxalsäure $C^4H^2O^8$ mit der doppelten Menge Phosphorchlorid in einer mit Vorlage versehenen Retorte erhalten.

In der Vorlage sammelt sich das bei 110° C. siedende PO^2Cl^3, während HCl, CO^2 und CO entweichen. Das Phosphoroxychlorid ist eine farblose Flüssigkeit von 1,7 spec. Gew., stechend saurem Geruche, verbreitet an der Luft weisse Dämpfe und zerlegt sich mit Wasser in Salzsäure und Phosphorsäure. Dient besonders zur Darstellung wasserfreier Säuren (der sogenannten Anhydride). Sämmtliche Chlorverbindungen des Phosphors wirken sehr nachtheilig auf die Respirationsorgane.

Arsenchlorür = $AsCl^3$. Aequivalent = 183,5 (Arsenikbutter, ätzendes Arseniköl).

Entsteht bei Einwirkung von Chlorgas auf Arsenmetall; bei Destillation von concentrirter Salzsäure (oder von Kochsalz und concentrirter Schwefel-

säure) über arsenige Säure; bei'm Erhitzen von Schwefelarsen mit Quecksilberchlorid etc.

Eine wasserhelle, ölartige, schwere Flüssigkeit von 132° C. Siedepunkt. Höchst giftig. Verdunstet schon bei gewöhnlicher Temperatur; zerlegt sich mit Wasser zu Salzsäure und arseniger Säure. Bei Ueberschuss von Salzsäure verdampft die Mischung vollständig, ohne dass arsenige Säure hinterbleibt. Daher kommt es, dass arsenhaltige Salzsäure durch Destillation nicht gereinigt werden kann. Zur Nachweisung des Arseniks bei gerichtlich chemischen Untersuchungen benutzt man die Eigenschaft der arsenigen Säure, sich bei'm Erhitzen mit Salzsäure leicht in das flüchtige Chlorarsen zu verwandeln, um dieses Gift von organischen Stoffen zu scheiden, die dabei in der Retorte zurückbleiben.

Wismuthchlorür = $BiCl^3$. Aequivalent = 316,5.

Wird erhalten durch Abdampfen einer Auflösung von Wismuthoxyd in Salzsäure und Destillation des Rückstandes aus einer Glasretorte.

Körnige grau-weisse Masse, sehr leicht zu ölartiger Flüssigkeit schmelzend und bei mässiger Hitze verdampfend. Zerlegt sich mit Wasser in Salzsäure und in Wasser unlösliches weisses, blättrig krystallinisches Wismuthoxychlorür = $BiCl^3,3BiO^3 + HO$.

Letzteres findet sich zuweilen als Verunreinigung des officinellen basisch-salpetersauren Wismuthoxyds.

Antimonchlorür oder Dreifach Chlorantimon.

Stibium chloratum. Chlorure d'Antimoine.

Syn.: Einfach Chlorantimon. Chloretum stibicum. Anderthalb-Chlorantimon. Stibium sesquichloratum. Dreifach-Chlorantimon. Stibium trichloratum. Butyrum Antimonii. Salzsaures Antimonoxyd. Antimonium seu Stibium muriaticum. Hydrochlorate d'Antimoine.

Formel. $SbCl^3$ = 228,5.

Entdecker. Basilius Valentinus, im 15. Jahrhundert.

Darstellung. Die concentrirte salzsaure Auflösung des Antimonchlorürs destillirt man aus einer Glasretorte mit angelegter Vorlage, welche man mit einer andern trockenen vertauscht, sobald die übergehenden Tropfen auf einem kalten Körper erstarren. Das nun ferner Uebergehende ist wasserfreies Antimonchlorür.

Eigenschaften. Eine weisse Masse von strahlig-krystallinischem Gefüge, bei 72° C. schmelzend und bei 230° C. destillirbar. Sie zieht das Wasser der Luft leicht an und raucht, zerfliesst endlich und kann in diesem Zustande krystallisiren. Mit Wasser bildet sie eine milchige Flüssigkeit und zerfällt hierdurch grösstentheils in Antimonchlorür-Antimonoxyd = $5SbO^3, SbCl^3$ (Algarottpulver) und Chlorwasserstoffsäure, welche etwas Antimonchlorür gelöst zurückhält.

Anwendung. Für sich findet es keine Anwendung, ist aber ein Bestandtheil des folgenden Präparats.

Salzsaure Spiessglanzflüssigkeit.

Liquor Stibii chlorati. Hydrochlorate d'Antimoine liquide.

Syn.: Liquor Stibii muratici. Spiessglanzbutter. Butyrum Antimonii liquidum. Beurre antimonial liquide.

Darstellung. Das durch Auflösen des gewöhnlichen Schwefelantimons in Salzsäure und Fällen der Flüssigkeit mit Wasser erhaltene Algarottpulver wird, nachdem es mit Wasser hinreichend ausgewaschen, in reiner Salzsäure bis zur Sättigung gelöst und die Auflösung, wenn es nothwendig, so weit verdunstet, bis sie das von der Landespharmacopöe vorgeschriebene spec. Gew. (1,35—1,45) erlangt hat.

Erklärung. Der in der Lösung des Schwefelantimons in Salzsäure, nachdem alles Schwefelwasserstoffgas entwichen ist, durch Wasserzusatz entstehende Niederschlag ist eine Verbindung in wechselnden Verhältnissen von Antimonchlorür und Antimonoxyd. Durch Auswaschen mit Wasser wird sie immer basischer, aber zugleich werden auch alle fremden, in Salzsäure löslichen Metalle entfernt. Durch Auflösen in Chlorwasserstoffsäure wird das Antimonoxyd wieder in Chlorür verwandelt, zu dessen Auflösung aber ein gewisser Gehalt von freier Salzsäure nothwendig ist. Man kann durch Auflösen jedes andern reinen Antimonoxydes in Salzsäure dieses Präparat darstellen.

Eigenschaften. Die salzsaure Spiessglanzflüssigkeit ist im reinen Zustande farblos und eine Auflösung von Antimonchlorür in salzsaurem Wasser; gewöhnlich ist sie dickflüssig, wirkt sehr ätzend und zersetzt sich durch Vermischung mit Wasser wie das Chlorür.

Prüfung. Die gelbliche Farbe des Präparates zeigt einen Eisengehalt an, der auch in der mit Wasser verdünnten und filtrirten Flüssigkeit durch Kaliumeisencyanür nachgewiesen werden kann, welches dann einen blauen Niederschlag darin hervorbringt; starkes Rauchen an der Luft beweist einen Gehalt an freier Chlorwasserstoffsäure. Die Stärke der Flüssigkeit wird theils durch das spec.

Gewicht, theils durch den sehr reichlichen Niederschlag angezeigt, welchen sie bei ihrer Vermischung mit Wasser bildet.

Anwendung. Sie dient äusserlich als Aetzmittel.

Man erkennt den Chlorgehalt auf angegebene Weise; den Antimongehalt theils schon durch die Eigenschaft mit Wasser einen weissen Niederschlag zu bilden und noch deutlicher durch den orangefarbenen Niederschlag von Schwefelantimon, den Schwefelwasserstoffgas in der Flüssigkeit hervorbringt.

Eisenchlorür.

Ferrum chloratum. Protochlorure de fer. Submuriate of Iron.

Syn.: Einfach Chloreisen. Chloretum ferrosum. Chloreisen im Minimum, Salzsaures Eisenoxydul. Ferrum muriaticum oxydulatum. Hydrochloras ferrosus. Muriate de fer.

Formel. $FeCl = 63,5$.

Das wasserhaltige hat die Formel $FeCl + 4HO$ und das Aequivalent $= 99,5$.

Entdecker. Das wasserhaltige analysirte von Bonnsdorff, das wasserfreie Eisenchlorür wurde von John Davy zuerst dargestellt.

Darstellung. Das wasserfreie Eisenchlorür bildet sich, wenn man fein zertheiltes Eisen in einem Flintenlaufe zum Glühen bringt und trockenes Chlorwasserstoffgas darüber leitet. Das wasserhaltige stellt man dar, indem man metallisches Eisen in Stücken (Eisennägel) in mässig concentrirter Chlorwasserstoffsäure auflöst, so dass ein Ueberschuss von Eisen bleibt, die Flüssigkeit filtrirt und in einem Porzellangefässe über gelindem Feuer verdunstet. Während dem Verdunsten legt man einen Nagel in die Schale und gibt von Zeit zu Zeit einige Tropfen reine Salzsäure hinzu, damit eine immerwährende gelinde Entwickelung von Wasserstoffgas stattfinde. Die Abdampfung setzt man so lange fort, bis ein Tropfen, auf einen kalten Körper gebracht, erstarrt oder Krystalle absetzt, dann colirt man sämmtliche Flüssigkeit noch warm durch angefeuchtete Leinwand in ein Glasgefäss, das durch einen Stopfen luftdicht zu ver-

schliessen ist und überlässt es an einem mässig warmen Orte der allmäligen Erkaltung. Die erhaltenen Krystalle werden mit Weingeist abgespült, schnell getrocknet und in ganz trockenen, hermetisch verschlossenen Gefässen aufbewahrt. Oder, die Flüssigkeit wird in eine reine Porzellanschale colirt und über ganz gelindem Feuer unter beständigem Rühren mit einem Porzellanspatel zur Trockne verdunstet, der pulverige Rückstand aber in wohl verschlossenen trockenen Gefässen aufbewahrt.

Erklärung. Wenn Chlorwasserstoffgas über metallisches Eisen in der Glühhitze geleitet wird, so entweicht Wasserstoffgas, während sich das Chlor mit dem Eisen zu FeCl verbindet. Wird Eisen in flüssiger Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, so tritt dieselbe Erscheinung ein.

$$Fe + HCl = FeCl + H.$$

Wird bei diesem Auflösungsprocesse ein Ueberschuss an Eisen bewahrt, so werden etwaige metallische Verunreinigungen, z. B. Kupfer, nicht in Auflösung gebracht werden (wohl aber Zink, falls die Eisenfeile Messingspähne enthielt!). Man filtrirt die Auflösung, um sie von dem pulverförmig ausgeschiedenen Kohlengehalte des Eisens zu trennen. Wollte man die Lösung für sich verdunsten, so würde sie sich hierbei höher oxydiren und gelb werden, daher ein Zusatz eines Stückchen reinen Eisens und etwas Chlorwasserstoffsäure bei'm Abdampfen nothwendig sind, wobei das sich entwickelnde Wasserstoffgas stets eine Zurückführung des durch Lufteinwirkung entstehenden Eisenchlorids auf Eisenchlorür bewirken wird. Hierbei scheiden sich wieder einzelne Kohlenpartikelchen aus, die aus der hellgrünen Auflösung entfernt werden, indem man sie durch angefeuchtete Leinwand colirt. Um den Einfluss der Luft bei'm Krystallisationsprocesse von der Lauge abzuhalten, lässt man denselben in einer verstopften Flasche vor sich gehen.

Eigenschaften. Das wasserfreie Eisenchlorür besteht aus weissen atlasglänzenden Blättchen; es ist nicht officinell. Das wasserhaltige krystallisirt entweder in ansehnlichen, hellgrünen tafelartigen Krystallen, welche gerade rhombische Säulen darstellen, selten in rhombischen Octaëdern. Diese Krystalle sind aber schwierig unzersetzt aufzubewahren, daher die mehrsten Pharmacopöen das zur Trockne verdunstete Salz zu bereiten vorschreiben. Dieses stellt ein weiss-grünliches trockenes Pulver dar von herbem Ge-

schmack wie alle Eisensalze. Es zerfliesst wie die Krystalle an der Luft und färbt sich dabei gleichzeitig durch Sauerstoffaufnahme gelb; es löst sich in seinem gleichen Gewichte kalten Wassers, ist ebenfalls im Weingeist, aber nicht in Aether löslich.

Prüfung. Die hellgrüne Farbe des Pulvers und der Krystalle zeigt, dass das Präparat möglichst frei von Eisenchlorid ist. Seine Auflöslichkeit im Weingeist beweist, dass es von Eisenvitriol frei ist. Die Auflösung darf durch Schwefelwasserstoffwasser nicht gefällt werden, wenn man sie vorher mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt hat, sonst enthält sie Kupfer oder andere durch Schwefelwasserstoff fällbare Metalle. Auf einen Gehalt an Zinkchlorid und Thonerde prüft man sie durch Kochen mit einem Ueberschuss von Aetzkalilauge und Filtriren. Entsteht dann in der Auflösung durch Zusatz von Chlorammonium ein weisser gallertartiger Niederschlag, so enthielt sie Thonerde; gibt die von der Thonerde abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelammonium einen weissen Niederschlag, so deutet dieses auf einen Gehalt an Zink.

Anwendung. Das Eisenchlorür wird innerlich für sich als Arzneimittel angewandt und dient zur Bereitung der Eisenchlorürtinctur.

Im Eisenchlorür erkennt man den Chlorgehalt durch Kochen mit reinem kohlensauren Natron, Filtriren, Ansäuern des Filtrates mit Salpetersäure und Zusatz von Silbersolution; den Gehalt an Eisen durch einen weissen, leicht grünlich bis schwarz werdenden Niederschlag, welchen Aetzkali, Aetzammoniak, oder kohlensaure Alkalien darin hervorbringen und an dem weissen, schnell himmelblau und dunkler werdenden Niederschlage, welchen eisenblausaures Kali in der Lösung erzeugt.

Eisenchlorür.

Ferrum sesquichloratum. Perchlorure de fer. Oxymuriate of Iron.

Syn.: Anderthalb-Chloreisen. Chloretum ferricum. Chloreisen im Maximum. Salzsaures Eissnoxyd. Ferrum muriaticum oxydatum. Muriate de Peroxyde de fer. Hydrochloras ferricus.

Formel. $Fe^2Cl^3 = 162,5$.

Entdecker. Das Eisenchlorid kannte schon Glauber im 17. Jahrhundert.

Darstellung. Das wasserfreie Eisenchlorid bildet sich durch Erhitzen von Eisendraht im trockenen Chlorgase, oder durch Sublimiren des zur Trockne verdampften wässerigen Eisenchlorids aus einer Retorte. In früheren Zeiten brauchte man dasselbe unter dem Namen Eisenblumen (Eisensublimat). Das wässerige Eisenchlorid wird dargestellt durch Kochen des trockenen Eisenoxyds mit Chlorwasserstoffsäure, so lange die letztere noch Eisenoxyd auflöst. Man nimmt die Operation in einem langhalsigen Glaskolben im Sandbade vor und kann als Eisenoxyd das gewöhnlich sehr reine natürliche, unter dem Namen Blutstein, rother Glaskopf, vorkommende wählen, wenn es vorher sehr fein gepulvert worden ist. Wenn die Salzsäure kein Eisenoxyd mehr aufnimmt, so filtrirt man und dampft entweder bis zu dem spec. Gew. ab, welches die Landespharmacopöe vom flüssigen Eisenchlorid, Liquor ferri sesquichlorati, verlangt, oder bis zur Syrupsconsistenz und stellt die Flüssigkeit in eine offene Schale, leicht gegen Staub geschützt, in den mässig warmen Trockenschrank, woselbst sich nach einiger Zeit warzenförmige Häufchen hellgelber Krystalle bilden, in welche zuletzt die sämmtliche Flüssigkeit übergeht. In früheren Zeiten bereitete man die Eisenchloridflüssigkeit durch Zerfliessenlassen des sublimirten Eisenchlorids und bewahrte sie unter dem Namen Eisenöl, Oleum martis, auf.

Andere Darstellungsmethoden. Wegen Schwerlöslichkeit des natürlichen Eisenoxyds wendet man das künstliche gut ausgewaschene Eisenoxydhydrat zur Auflösung in Salzsäure an und verwandelt die etwa noch vorhandenen kleinen Mengen von Eisenchlorür durch Einleiten von Chlorgas in Eisenchlorid.

Die Methode, Eisenchlorürlösung durch Chlorgas in eine solche von Eisenchlorid zu verwandeln, ist wegen der langdauernden Chlorentwickelung nicht zu empfehlen.

Man kann aus Eisenvitriollösung durch kohlensaures Natron kohlensaures Eisenoxydul fällen, den nach sorgsamen Auswaschen an der Luft in Eisenoxydhydrat übergegangenen Niederschlag in Salzsäure lösen und wie schon angegeben, durch wenig Chlorgas die Reste von Eisenchlorür in Fe^2Cl^3 überführen.

Viele Pharmacopöen lassen das Eisenchlorür unter Zusatz von Salzsäure und Salpetersäure in Eisenchlorid verwandeln und die überschüssige Salpetersäure durch Abdampfen entfernen. Hierzu sind geräumige Porzellanschalen nöthig, weil das gebildete Stick-

oxyd anfangs von der Eisenchlorürlösung zurückgehalten und erst später plötzlich losgelassen wird, wodurch heftiges Schäumen und Uebersteigen der Mischung veranlasst wird. Anstatt die Salpetersäure in kleinen Antheilen zur Eisenchlorürlösung zu bringen, wie die gewöhnlichen Vorschriften lauten, empfiehlt Erlenmeyer, umgekehrt die Eisenchlorürlösung in einem dünnen Strahle, aber rasch zu der nöthigen in einem Kolben befindlichen erwärmten Salpetersäure zu giessen und den Kolben zur gleichmässigen Entwickelung des NO^2 in leichter kreisender Bewegung zu erhalten.

Nach Geiseler tritt das Aufschäumen von Stickoxyd- und Stickgas erst ein, sobald die Eisenchlorürlösung ein spec. Gew. von 1,30 bei 17°,5 C. erreicht hat; die stürmische Entwickelung dieser Gase wird dadurch vermieden, dass man mit dem Zusatze der Salpetersäure erst beginnt, wenn die Eisenchlorürlösung durch Abdampfen die Dichtigkeit von 1,30 erreicht hat. Statt der Salpetersäure kann man auch ein Gemisch aus Salzsäure und Salpetersäure zusetzen.

Endlich gelingt die Ueberführung der Eisenchlorürlösung von 1,30 spec. Gew. in Eisenchlorid auch, wenn man auf 12 Theile derselben ein Gemisch aus 3 Theilen Salzsäure von 1,12 spec. Gew. und 3 Theilen Salpetersäure von 1,20 spec. Gewicht so giesst, dass das Säuregemisch in den Glascylinder über der Eisenchlorürlösung steht; an den Berührungsflächen beider Flüssigkeiten bildet sich eine schwarze Schicht, die sich bald in der oberen Schicht löst und einer neuen tieferen Platz macht, bis alles Eisenchlorür in Eisenchlorid verwandelt ist (Geiseler).

Dampft man die salpetersäurereiche Eisenchloridlösung zu weit ab, so löst sich das zurückbleibende basisch gewordene Eisenchlorid nicht wieder im Wasser und auch nur schwierig bei Zusatz von Salzsäure.

Man muss deshalb schon während des Eindampfens etwas Salzsäure zusetzen, um durch Königswasserbildung die Salpetersäure leichter verjagen zu können.

Das Eisenchlorid erfährt im Sonnenlichte nach Osann eine Reduction zu Eisenchlorür.

Erklärung. Wenn Eisenoxyd in Chlorwasserstoffsäure gelöst wird, so verbindet sich der Wasserstoff der Säure mit dem

Sauerstoff des Oxydes zu Wasser, während Eisen und Chlor Eisenchlorid darstellen.

$$Fe^2O^3 + 3HCl = Fe^2Cl^3 + 3HO.$$

Bei Einwirkung von Chlor oder Königswasser auf FeCl entsteht Eisenchlorid nach der Gleichung

$$Fe^2Cl^2 + Cl = Fe^2Cl^3.$$

Eigenschaften. Das wasserfreie sublimirte Eisenchlorid bildet braune, fast metallisch glänzende Blättchen, welche an der Luft zerfliessen und in Wasser, Weingeist und Aether leicht löslich sind. Das wasserhaltige Eisenchlorid $Fe^2Cl^3 + 12HO$ erhält man selten in durchsichtigen orangefarbenen Tafeln krystallisirt, gewöhnlich aber als eine blassgelbe, strahlig-krystallinische Masse, welche ebenfalls sehr hygroscopisch ist. Die Eisenchloridflüssigkeit ist im concentrirten Zustande braun, ölartig, dickflüssig von 1,500 spec. Gew. und schmeckt wie das sublimirte und krystallisirte zusammenziehend herbe wie alle Eisenoxydsalze; mit Wasser verdünnt, erscheint sie rein gelb.

Prüfung. Die Auflösung des Eisenchlorids darf durch Schwefelwasserstoffgas keinen dunkel gefärbten, sondern nur einen hellgelben Niederschlag von feinzertheiltem Schwefel geben

$$(Fe^2Cl^3 + HS = Fe^2Cl^2 + HCl + S).$$

Kaliumeisencyanid darf in der Lösung keinen blauen Niederschlag erzeugen, sonst enthält sie Eisenchlorür. Barytsalze dürfen in der Lösung keine Schwefelsäure durch einen weissen Niederschlag zu erkennen geben. Wird aus der Eisenchloridflüssigkeit mit Aetzammoniak im Ueberschuss alles Eisenoxyd abgeschieden, so darf in der filtrirten Flüssigkeit Schwefelammonium weder einen weissen (Schwefelzink-) noch einen schwarzen (Schwefelkupfer-) Niederschlag erzeugen, überhaupt darf sie nur noch Chlorammonium enthalten.

Anwendung. Die Eisenchloridflüssigkeit wird für sich als Arzneimittel benutzt und dient zur Darstellung mehrer pharmaceutischen Präparate. Man erkennt das Eisenchlorid an seinem Chlorgehalte durch Silbersalz und an dem weiss-gelben Niederschlage, welchen Schwefelwasserstoff darin erzeugt, so wie an dem dunkelblauen Niederschlage, den Kaliumeisencyanür darin hervorbringt.

Eisenoxydchloride.

Das normale Eisenchlorid, bereitet durch Auflösung des Eisenoxydhydrats $Fe^2O^3,99HO$ in Salzsäure von 40 Proc. HCl-gehalt löst in der Kälte beträchtliche

Mengen des frischen gelatinösen Eisenoxydhydrats $Fe^2O^3,138HO$ auf. Man erhält auf diese Weise dunkelrothe Flüssigkeiten, welche in verschiedenen Momenten analysirt $5Fe^2O^3,Fe^2Cl^3$ bis $12Fe^2O^3,Fe^2Cl^3$ enthalten. Das eisenoxydärmere Präparat entsteht rasch, das eisenoxydreichste erst nach mehreren Wochen. Alle diese Verbindungen sind im Wasser löslich und diejenigen, welche auf 1 Aeq Fe^2Cl^3 5—10 Aeq. Fe^2O^3 enthalten, können zur Trockne verdampft werden, ohne ihre Löslichkeit zu verlieren, während die Verbindung $12Fe^2O^3,Fe^2Cl^3$ einmal eingetrocknet im Wasser sich nicht wieder löst. Die Verbindung $5Fe^2O^3,Fe^2Cl^3$ (oxychlorure quintiferrique, fünffach Eisenoxyd-Eisenchlorid) coagulirt das Blut auf eigenthümliche Weise und Béchamp und Courty empfehlen es als kräftiges blutstillendes Mittel. Alle Eisenoxychloride röthen Lakmuspapier und treiben die Kohlensäure aus den kohlensauren Salzen.

Ihre wässrigen Lösungen lassen sich mit Alkohol ohne Trübung mischen; sie vertragen das Kochen, ohne sich zu trüben. Salpetersäure, ja Salzsäure bringt in den concentrirten Lösungen Niederschläge hervor.

Concentrirte Lösungen schwefelsaurer, salzsaurer und salpetersaurer Salze der Alkalien und Erdalkalien fällen die Lösungen der Eisenoxychloride so vollständig, dass im Filtrate keine Spur von Eisen mehr aufzufinden ist (Béchamp).

Zinkchlorid oder Chlorzink.

Zincum chloratum. Chlorure de Zinc. Muriate of Zinc.

Syn.: Chloretum zincicum. Salzsaures Zinkoxyd. Zincum muriaticum. Muriate de Zinc. Zinkbutter.

Formel. $ZnCl = 67,5$.

Darstellung. Reines metallisches Zink, oder Zinkoxyd, oder kohlensaures Zinkoxyd wird in Salzsäure bis zur Sättigung derselben gelöst und die klare Lösung zur Trockne verdunstet. Besser erhitzt man die Salzmasse bis zum Schmelzen, giesst sie auf einen erwärmten Stein, zerschlägt die eben erkaltete Masse und bringt sie in zuvor erwärmte, hermetisch zu verschliessende Glasgefässe.

Erklärung. Die Erscheinungen bei'm Auflösen des Zinks in Salzsäure sind denen bei'm Auflösen des Eisens gleich. Bei'm Auflösen von kohlensaurem Zinkoxyd in Chlorwasserstoffsäure entweicht Kohlensäure, während Zinkoxyd und Chlorwasserstoff durch Austausch ihrer Bestandtheile Chlorzink und Wasser bilden. Die Verdampfung zur Trockne gelingt selten gut, indem das Salz schon bei'm Herausnehmen wieder zerfliesst, ein gelindes Schmelzen desselben in höherer Temperatur führt daher besser zur Erzielung eines guten Präparates, da die Wirksamkeit desselben eben mit seiner absoluten Trockenheit zusammenhängt.

Eigenschaften. Das zur Trockne verdunstete Zinkchlorid ist eine weisse Salzmasse; das geschmolzene stellt einen weisslichgrauen, halbdurchsichtigen schneidbaren Körper dar, welcher in höherer Temperatur flüchtig ist. Das Zinkchlorid zerfliesst an der Luft, löst sich leicht in Wasser, Aether und Weingeist, schmeckt stark zusammenziehend ätzend. Da es den Zellstoff angreift, so darf seine Lösung nicht durch Papier filtrirt werden. Auch eine Filtration durch Glaspulver ist nicht gerathen, da dieses an saure Flüssigkeiten häufig Eisenoxydul abgibt.

Prüfung. Es muss vollkommen weiss und trocken sein. Die Auflösung setzt gewöhnlich etwas basisches Salz in weissen Flocken ab. Mit Aetzammoniak im Ueberschuss versetzt darf die Auflösung keinen bleibenden Niederschlag geben, auch nicht blau gefärbt erscheinen, wodurch ein Kupfergehalt angezeigt würde.

Anwendung. Man benutzt das trockene Zinkchlorid mit Stärkmehl oder Gummi vermischt äusserlich als Aetzmittel. Eine jodhaltige Lösung von Zinkchlorid dient zur Erkennung der Cellulose (des Pflanzenzellstoffs) da sie dieselbe aufschwellt und bläut.

Das Zinkchlorid erkennt man an seinem Chlorgehalte durch Silberlösung und an dem reinen weissen Niederschlage von Schwefelzink, welchen Schwefelammonium in der Auflösung hervorbringt.

Chlorblei oder Bleichlorid = PbCl. Aeq. 139. (Hornblei, Magisterium plumbi).

Fällt als weisses Krystallpulver nieder, wenn Lösungen des essigsauren oder salpetersauren Bleioxyds mit Kochsalz oder Salzsäure vermischt werden; auch bei Zusatz von HCl zu einer Lösung von PbO,SO^3 in concentrirter $HOSO^3$. Bildet 6seitige Blättchen oder Nadeln, die noch unterhalb der Glühhitze schmelzen; erstarrt zu hornartig durchscheinender Masse. In 135 Th. Wasser von 12°,5 C., leichter in siedendem Wasser löslich. Concentrirte Salzsäure löst es reichlich; von kaltem salzsäurehaltigem Wasser bedarf es 1636 Th. zur Lösung. Zeigt grosse Neigung mit Bleioxyd zu basischen Verbindungen zusammenzutreten. Das Casslergelb = PbCl,7PbO, schön gelbe blättrig krystallinische Masse von hohem spec. Gew. Eine wässrige Lösung des Chlorbleis mit Schwefelwasserstoffwasser und Salzsäure gemischt gibt einen rothen Niederschlag von Chlorblei-Schwefelblei = 2PbCl,3PbS.

Zinnchlorür (Stannum chloratum) = SnCl. Aeq. 94,5.

Wird erhalten durch Auflösen des Zinns in Salzsäure, Eindampfen und Erhitzen bei Luftabschluss bis zur Rothgluht in einer Retorte und Auffangen des Destillats in trockener Vorlage. Fast weisse fettglänzende Masse von muschligem Bruch, bei 250° C. zu öliger Flüssigkeit schmelzend. Löslich in Wasser und im Weingeist. Mit Wasser verbunden stellt es das Zinnsalz (Sal stanni) = SnCl,HO bis SnCl + 2HO dar.

Zu dessen Darstellung lässt man Salzsäure, wie sie sich aus der Retorte entwickelt, sogleich auf gekörntes Zinn einwirken, welches sich in Vorlagen von Steingut befindet.

Die entstandene Lösung wird unter Zusatz von gekörntem Zinn in zinnernen Pfannen verdampft und durch Abkühlung in Krystalle gebracht. Diese bilden wasserhelle Octaëder und Säulen von widrig metallischem Geschmack, löslich in Wasser.

Die Lösung trübt sich an der Luft durch Abscheidung von Zinnoxydulchlorzinn, während salzsaures Zinnoxyd gelöst bleibt.

Das Zinnchlorür dient als Reagens; es reducirt aus Quecksilbersublimat metallisches Quecksilber, aus Goldchlorid metallisches Gold oder Goldpurpur; verwandelt schweflige Säure in Schwefelwasserstoff etc.

Zinnchlorid = $SnCl^2$, Aeq. 130, (Spiritus fumans Libavii),

entsteht, wenn schwefelsaures Zinnoxyd (erhalten durch Lösen von 1 Th. Zinn in 3 Th. concentrirter Schwefelsäure) mit gleichviel Kochsalz gemischt aus einer Retorte mit trocken angelegter Vorlage destillirt wird.

$$2NaCl + SnO^2,2SO^3 = 2(NaO,SO^3) + SnCl^2.$$

Eine farblose, dünne Flüssigkeit, bei 120° C. siedend, an der Luft weisse Nebel bildend. Gibt, mit wenig Wasser vermischt, Krystalle = $SnCl^2 + 3HO$ und $SnCl^2 + 5HO$, und mit mehr Wasser salzsaures Zinnoxyd. Geht auch mit Salzsäure bei der Destillation über. Dient in der Färberei.

Kupferchlorür = Cu^2Cl, Aeq. 99, (Resina cupri Boylii),

erhält man bei'm Erwärmen einer salzsauren Lösung des Kupferoxyds mit Kupferfeile und scheidet sich bei'm Erkalten der heissfiltrirten Lösung in tetraëdrischen Krystallen ab. Auf Wasserzusatz fällt abermals Kupferchlorür als weisses Pulver nieder. Färbt sich am Lichte bläulich, schmilzt in der Hitze und zerstreut sich in der Luft in weissen Dämpfen. Mit Kalilauge gekocht liefert es gelbes Kupferoxydulhydrat. Die salzsaure Lösung des Kupferchlorürs ist ein Absorptionsmittel für Kohlenoxydgas.

Kupferchlorid.

Cuprum chloratum. Deutochlorüre de Cuivre. Muriate of Copper.

Syn.: Chlorkupfer. Chloretum cupricum. Salzsaures Kupferoxyd. Cuprum muriaticum oxydatum.

Formel. $CuCl$. Aequivalent = 67,25.

Darstellung. Reines metallisches Kupfer wird in concentrirter Salzsäure unter Zusatz kleiner Antheile Salpetersäure aufgelöst und die filtrirte Auflösung bis zum Krystallisationspunkte verdunstet, welcher erst bei der syrupdicken Flüssigkeit eintritt.

Erklärung. Das Kupfer zersetzt zwar die Salzsäure unter Wasserstoffgasentwickelung, aber nur langsam, so dass zur Beschleunigung der Arbeit eine Beimischung von Salpetersäure angewandt wird, welche mit der Salzsäure Königswasser bildet. Das hierbei frei werdende Chlor verbindet sich leicht mit dem Kupfer und die frei gewordene Untersalpetersäure entweicht.

Eigenschaften. Das wasserfreie Kupferchlorid = CuCl entsteht durch Erhitzen des oben erhaltenen krystallisirten Kupferchlorids = CuCl,2HO und ist gelb, an der Luft zerfliesslich. Das wasserhaltende krystallisirt in vierseitigen nadelförmigen, schön smaragdgrünen Krystallen, von unangenehmen metallischen Geschmack; es zerfliesst ebenfalls an der Luft und ist in Wasser und Weingeist leicht löslich.

Prüfung. Mit Aetzammoniak im Ueberschuss versetzt, darf die Lösung keinen Niederschlag von dunklerer Farbe absetzen; die mit Schwefelwasserstoff vollkommen gefällte und filtrirte Auflösung darf mit Schwefelammonium keinen weissen Niederschlag geben; im ersten Falle würde ein Eisengehalt, im zweiten ein Zinkgehalt verrathen werden.

Anwendung. Das Kupferchlorid ist für sich nicht officinell, bildet aber einen Bestandtheil des Liquor antimiasmaticus Koechlini.

Man erkennt das Kupferchlorid durch sein Verhalten zur Silberlösung und zu Aetzammoniak, welches den anfangs in der Lösung entstehenden blauen Niederschlag zu einer dunkelblauen Flüssigkeit wieder auflöst.

Quecksilberchlorür oder Calomel.

Hydrargyrum chloratum. Protochlorure de Mercure. Submuriate of Mercury.

Syn.: Halb Chlorquecksilber. Chloretum hydrargyrosum. Mildes salzsaures Quecksilber. Hydrargyrum muriaticum mite. Versüsstes Quecksilber. Mercurius dulcis. Calomelas. Hydrargyri submurias.

Formel. Hg^2Cl. Aequivalent = 235,5.

Entdecker. Beguin und Croll, im Anfange des siebenzehnten Jahrhunderts.

Vorkommen. Es findet sich natürlich als Quecksilberhornerz, jedoch nur selten und wird für pharmaceutischen Gebrauch durch Kunst erzeugt.

Darstellung.

1) Auf trockenem Wege. 1 Aeq. Quecksilber = 100 Theile und 1 Aeq. = 135,5 Theile Quecksilberchlorid, welchen in einfachen Zahlen 3 Theile des erstern und 4 Theile des letztern ent-

sprechen, werden unter Zusatz von wenigem Weingeist in einer Porzellanreibschale recht innig gemischt, bis keine Quecksilberkügelchen mehr zu erkennen sind; das in gelinder Wärme getrocknete Pulver wird in 8—12 Unzen fassende grüne Medizingläser gegeben, bis sie zur Hälfte davon erfüllt sind und mehrere derselben werden nebeneinander so in die Sandkapelle gesetzt, dass sie bis zum Halse mit Sand umgeben sind. Die Gläser selbst verstopft man lose mit Stöpseln aus weissem Bolus und gibt anfangs gelindes, später bis zur Sublimation des Inhaltes verstärktes Feuer. Um diese Zeit fängt man an, die Sandschicht vom obern Theile der Gläser nach und nach zu entfernen, damit sich die Wände derselben abkühlen und das Sublimirte sich anlegen könne. Wenn Alles in die Höhe getrieben ist, verstärkt man das Feuer, um das noch vorhandene metallische Quecksilber vollständig zu verjagen und nimmt die Gläser noch warm aus dem Sandbade, umgibt sie mit nassen kalten Tüchern, damit das Glas zertrümmert und der Sublimat von den Gläsern leicht getrennt werde; man befreit ihn von den grauen, metallisches Quecksilber einschliessenden Theilchen und bewahrt ihn zum Gebrauche auf. Gewöhnlich lassen die Pharmacopöen das Präparat noch ein zweites Mal sublimiren. Es ist zweckmässig, vor der ersten Sublimation das Gemenge in der Porzellanschale mit aufgedeckter Porzellanuntertasse im Sandbade zu erhitzen, bis alle Feuchtigkeit und das überschüssige metallische Quecksilber verjagt sind und letzteres sich als ein grauer Anflug an die aufgedeckte Porzellantasse angelegt hat (Mohr). Um das Quecksilberchlorür sogleich höchst fein zertheilt zu erhalten, sublimirt man das Calomel aus Retorten und lässt die Dämpfe in einen Ballon treten, in welchem etwas Wasser befindlich ist und in welchen gleichzeitig Wasserdämpfe geleitet werden (Dampfcalomel nach Henry und Soubeiran). Auch in eine mit glattem Papier ausgeklebte, luftdicht verschlossene Holzkiste lassen sich die Calomeldämpfe leiten und das Präparat nachher als ein höchst feines Pulver sammeln.

2) Auf nassem Wege, Calomel durch Fällung, gewinnt man das Quecksilberchlorür höchst fein zertheilt, wenn eine verdünnte klare kalte Auflösung des salpetersauren Quecksilberoxyduls mit einer verdünnten kalten Auflösung von Chlornatrium so lange versetzt wird, als noch ein Niederschlag entsteht, welcher gut mit destillirtem Wasser ausgewaschen und in gelinder Wärme vor Licht geschützt, getrocknet wird.

Erklärung. Aus $Hg + HgCl$ wird Hg^2Cl.

Man befeuchtet die Mischung bei'm Reiben mit Weingeist, um das Stäuben des Sublimats zu verhüten. Schon bei'm Reiben nnd vollständig bei der Sublimationshitze vereinigen sich beide Körper zu der neuen Verbindung, welche in halb damit gefüllten Gläsern sublimirt wird, damit das Präparat dicht und fest werde. Das auf nassem Wege bereitete Calomel entsteht durch doppelte Wahlverwandtschaft, nach der Gleichung:

$$Hg^2O,NO^5 + NaCl = Hg^2Cl + NaO,NO^5.$$

Woehler's Methode. Man leitet in eine 70—80° C. heisse verdünnte Lösung von Quecksilberchlorid gasige schwefelige Säure bis zur Sättigung und wäscht den gefällten Niederschlag gut aus.

Eigenschaften. Das sublimirte Quecksilberchlorür stellt eine feste, halbdurchsichtige, glänzende, weisse Masse dar, von faserig krystallinischem Gefüge; wenn die Gefässe im Verhältnisse zur Masse zu gross sind, legt sich das Quecksilberchlorür oft in durchsichtigen Krystallnadeln von bedeutender Länge an. Das natürlich vorkommende krystallisirt in quadratischen Octaëdern. Es ist geschmack- und geruchlos, unlöslich in Wasser und Weingeist, von 7,14 spec. Gew. Mit harten Körpern gerieben, nimmt es eine schwefelgelbe Farbe an; am Lichte wird es geschwärzt und in mässiger Hitze verflüchtigt es sich völlig und unzersetzt, ohne vorher zu schmelzen. Das als Pulver sublimirte und auf nassem Wege bereitete ist ein blendend weisses Pulver.

Durch Wasserdampf und kochendes Wasser wird das Calomel einem kleinen Theile nach in Quecksilberchlorid und metallisches Quecksilber zersetzt.

Kochende Salzsäure zersetzt es ebenfalls in $HgCl$ und Hg, bei Luftzutritt löst sich das Calomel darin vollständig zu Sublimat, ohne Quecksilber abzuscheiden.

Kochende Salpetersäure löst das Hg^2Cl zu Quecksilberchlorid und salpetersaurem Quecksilberoxyd unter NO^2-Entwickelung.

Siedende Schwefelsäure löst das Hg^2Cl zu $HgCl$ und schwefelsaurem HgO, unter Entwickelung von schwefeliger Säure.

Wässerige Blausäure zersetzt das Hg^2Cl, unter Abscheidung von metallischem Quecksilber und Bildung des giftigen Cyanquecksilbers; ausserdem findet sich Salmiak unter den Zersetzungsprodukten.

Chlorammonium, Chlornatrium, Chlorkalium in wässeriger Lösung mit Calomel gekocht, zerlegen es theilweise in Quecksilbersublimat und metallisches Quecksilber.

Mit Aetzkali, Aetznatron und Wasser behandelt, gibt es schwarzes Quecksilberoxydul und Chlorkalium oder Chlornatrium.

Mit Ammoniak übergossen, bildet es Chlorammonium und schwarzes Quecksilberchlorür-Quecksilberamidür.

Jodkalium, Eisenjodür und andere Jodmetalle zerlegen das Calomel unter Bildung von dunkelgrünem Quecksilberjodür.

Mit Jod und Wasser behandelt, liefert es HgJ und HgCl.

Mit Goldschwefel oder Mineralkermes zersetzt sich das Calomel allmälig in schwarzes Schwefelquecksilber und Chlorantimon, welches die Feuchtigkeit der Luft anzieht.

Auch kohlensaurer Kalk, schwefelsaurer Kalk, kohlensaure Talkerde, Glaubersalzlösung wirken bei Gegenwart von Wasser zersetzend auf Calomel.

Aus allen diesen Reactionen ist ersichtlich, wie vorsichtig bei'm innerlichen Gebrauche die neben Calomel gereichten Mittel gewählt werden müssen, damit das Calomel nicht schon zersetzt werde, ehe es in den Körper gelangt.

Nach Mialhe erleidet das Calomel im Körper durch das vorhandene Chlornatrium ebenfalls eine Umwandlung in Sublimat.

Prüfung. Das Quecksilberchlorür muss auf's Feinste zerrieben sein, sich leicht und vollständig verflüchtigen lassen, darf an Aether und Alkohol oder Wasser bei'm Schütteln damit kein HgCl abgeben, welches theils durch Verdunsten des Weingeistes, theils durch Vermischen desselben mit Schwefelwasserstoff oder Zinnchlorür erkannt wird. Der erstere würde, bei Gegenwart von Quecksilberchlorid in dem Weingeist oder Aether einen schwarzen, das letztere einen grauen Niederschlag erzeugen.

Das Quecksilberchlorür kann auch als Verunreinigung enthalten: basisch salpetersaures Quecksilberoxydul und -Oxyd und metallisches Quecksilber. Bei'm Erhitzen in der Glasröhre lagert sich letzteres gesondert an und vorhandene salpetersaure Salze geben rothe Dämpfe. Erdige Theile vom Präparirstein herstammend, bleiben als nicht flüchtig zurück und etwaige organische Theile verkohlen.

Anwendung. Man benutzt es innerlich und äusserlich. Die heftigere Wirkung, welche man bei dem auf nassem Wege bereiteten Calomel beobachtet hat, schrieb man nicht selten einem Gehalte an Quecksilberchlorid zu. Dem ist aber wohl nicht so gewesen; die heftigere Wirkung des auf nassem Wege präcipitirten Calomels lässt sich von der feinern Vertheilung desselben sehr leicht ableiten. Aus diesem Grunde ist die Verwendung eines solchen ohne Wissen des Arztes nicht erlaubt, sondern das sublimirte Calomel muss durch Reiben in einem Porzellanmörser mit Wasser und Schlemmen zu einem höchst feinen Pulver gebracht werden, bei welcher Operation aber aller Lichteinfluss vermieden werden muss.

Man erkennt das Quecksilberchlorür an den oben angegebenen Eigenschaften und durch Reiben mit Aetzkalilauge, welche es in ein schwarzes Pulver, Quecksilberoxydul, umändert, während in der

filtrirten Kalilauge nach der Sättigung mit Salpetersäure der Chlorgehalt durch Silberlösung nachgewiesen wird.

Quecksilberchlorid oder Quecksilbersublimat.

Hydrargyrum bichloratum. Deutochlorure de Mercure. Oxymuriate of Mercury.

Syn.: Doppelt-Chlorquecksilber. Chloretum hydrargyricum. Aetzendes salzsaures Quecksilber. Hydrargyrum muriaticum corrosivum. Aetzender Quecksilbersublimat. Mercurius sublimatus corrosivus. Aetzsublimat. Sublimé corrosif. Corrosive Sublimate. Murias Hydrargyri.

Formel. $HgCl = 135,5$.

Entdecker. Den Aetzsublimat lehrte schon der Araber Geber im 8. Jahrhundert bereiten.

Darstellung. Gleiche Theile vollkommen trockenes, neutrales, schwefelsaures Quecksilberoxyd (dessen Bereit. s. d. A.) und wasserfreies Kochsalz (Chlornatrium) werden auf's Innigste durch Reiben gemischt und aus einer von dem Gemisch nur halb angefüllten Retorte im Sandbade der Sublimation unterworfen. Die Sublimationshitze wird möglichst gleichmässig unterhalten und am Ende so vermehrt, dass die anfangs sublimirte lockere Masse sich zu einem Kuchen vereinigt. — Auf nassem Wege lässt sich das Quecksilberchlorid durch Auflösen von Quecksilberoxyd in Chlorwasserstoffsäure bereiten; die Auflösung dampft man zum Krystallisationspunkte ab und fährt mit der Mutterlauge ebenso fort, so lange noch Krystalle erhalten werden.

Erklärung. $HgO,SO^3 + NaCl = HgCl + NaO,SO^3$.

Das schwefelsaure Natron bleibt als nicht flüchtiger Körper in der Retorte zurück. Man hat besonders darauf zu sehen, dass sowohl das angewandte schwefelsaure Quecksilberoxyd, als das Chlornatrium vollkommen trocken seien, damit durch Wassertropfen kein Zerspringen der Retorte herbeigeführt werde. Auch durch Zurückfliessen des schon sublimirten Quecksilberchlorids werden leicht die Sublimationsgefässe zertrümmert, daher sie so gestellt sein müssen, dass ein solches nicht stattfinden könne. Bei der Arbeit selbst ist überhaupt Vorsicht gegen die giftigen HgCl-dämpfe zu empfehlen, gegen welche man sich durch eine Schwammmaske zu schützen sucht. Die Darstellung des Quecksilberchlorids auf nassem

Wege erklärt sich durch das Schema $HgO + HCl = HgCl + HO$. Nach dem alten holländischen Verfahren werden 3 Th. Quecksilber mit 2 Th. Kochsalz, 2 Th. Salpeter und 4 Th. calcinirtem Eisenvitriol extinguirt, dann sublimirt.

$$Hg + NaCl + (KO,NO^5) + (Fe^2O^3, 2SO^3,HO) =$$
$$HgCl + NaO,SO^3 + KO,SO^3 + Fe^2O^3 + NO^4 + HO.$$

Eigenschaften. Das sublimirte Quecksilberchlorid stellt dichte weisse, fast durchsichtige Salzkrusten dar, welche sich leicht zu einem weissen Pulver zerreiben lassen und mit einem harten Körper gerieben, einen weissen Strich geben. Das spec. Gew. desselben ist = 5,42. Aus den wässerigen Lösungen krystallisirt das Quecksilberchlorid in farblosen vierseitigen, mit zwei Flächen zugeschärfte Säulen des zwei- und zweigliedrigen Systems. Die nicht selten bei der Sublimation erhaltenen Krystalle sind von den auf nassem Wege dargestellten verschieden. Bei'm Erhitzen schmilzt das Quecksilberchlorid bei 265° C. und verflüchtigt sich bei 295° C. unzersetzt. Zur Auflösung erfordert es 18,5 Th. Wasser von 14° C. und 3 Th. siedendes; von kochendem Alkohol bedarf es nur $1\frac{1}{6}$ und von kaltem 3 Th. zur Auflösung. Es löst sich in 4 Th. Aether, auch in ätherischen Oelen. Die Lösungen röthen Lakmuspapier, schmecken, wie das Pulver selbst, scharf und lange anhaltend unangenehm metallisch. Das Quecksilberchlorid ist eines der heftigsten Gifte. Mit den Alkalimetall-Chloriden (Salmiak, Kochsalz u. s. w.) bildet der Sublimat leicht lösliche, weniger leicht zersetzbare Chlorsalze, Chlorohydrargyrate, die oft neutral reagiren (z. B. NaCl, HgCl).

Prüfung. Der Sublimat muss sich leicht verflüchtigen lassen und in 3 Th. Alkohol vollkommen löslich sein. Er zersetzt sich leicht, besonders im Lichte, und enthält dann Quecksilberchlorür, welches bei der Auflösung zurückbleibt, oder wird grau und enthält dann metallisches Quecksilber. Organische Substanzen zersetzen ihn leicht.

Anwendung. Der Quecksilbersublimat wird sowohl innerlich, als äusserlich als Arzneimittel angewandt, wobei besonders auf seine leichte Zersetzbarkeit sowohl in den Auflösungen, als bei'm Vermischen mit organischen Substanzen Rücksicht zu nehmen ist. Im Eiweiss kennt man das wirksamste Gegenmittel bei Vergiftung mit Quecksilberchlorid. Eine Mischung aus Quecksilberchloridlösung mit Kalkwasser ist als Aqua phagedaenica im Gebrauche.

Man erkennt das Quecksilberchlorid an seinem Verhalten gegen Silbersalze, an seiner Löslichkeit in Wasser und Weingeist und an dem gelben Niederschlage, welchen ätzende Alkalien in seiner wässerigen Lösung hervorbringen, während dieselbe durch Aetzammoniak weiss gefällt wird. Zinnchlorür scheidet aus HgCl zuerst weisses Hg^2Cl, dann graues metallisches Quecksilber ab. Wenig Schwefelwasserstoff gibt in HgCl-lösungen einen gelben, bald weiss werdenden Niederschlag, eine Verbindung von HgS mit HgCl; mehr HS fällt schwarzes HgS.

Quecksilberoxychloride.

Bei Einwirkung von einfach kohlensauren feuerbeständigen Alkalien auf Sublimatlösung entsteht niemals kohlensaures Quecksilberoxyd, sondern ein Gemenge von gelbem amorphen Quecksilberoxyd mit dunkel-ziegelrothem amorphen Quecksilberoxychlorid = 3HgO,HgCl.

Bei Einwirkung von doppelt kohlensauren fixen Alkalien auf Quecksilberchloridlösung entsteht ebenfalls kein kohlensaures Quecksilberoxyd, sondern es bilden sich wenigstens acht verschiedene Oxychloride, die theils physikalisch, theils stöchiometrisch von einander verschieden sind. Je nach den verschiedenen Mengen der aufeinander wirkenden Substanzen, nach der Dauer der Einwirkung, der Temperatur, je nachdem umgerührt wird, oder die Sublimatlösung zum doppelt kohlensauren Alkali oder dieses zu jener gegossen wird, erhält man sauerstoffärmere oder sauerstoffreichere, hellere oder dunklere, amorphe oder krystallinische, lockere oder dichte Oxychloride mit den Formeln 2HgO,HgCl — 3HgO,HgCl bis 4HgO,HgCl (Millon).

Silberchlorid oder Chlorsilber.

Argentum chloratum. Chlorure d'Argent. Muriate of Silver.

Syn.: Chloretum argenticum. Hornsilber. Luna cornua.

Formel. AgCl = 143,5.

Vorkommen. In der Natur findet sich das Hornsilber in Octaëdern krystallisirt.

Darstellung. Eine Auflösung von reinem oder mit Kupfer legirtem Silber in Salpetersäure wird mit Chlorwasserstoffsäure oder Chlornatrium in einem dem Lichte nicht direct ausgesetzten Gefässe gefällt, der Niederschlag auf einem Filtrum gesammelt, vollkommen ausgewaschen und getrocknet, wobei stets die directe Einwirkung des Lichtes vermieden werden muss.

Erklärung. Die ausgezeichnete Verwandtschaft des Silbers zum Chlor ist ein Mittel, das Silber vollständig und leicht von

seinen übrigen metallischen Beimischungen, Quecksilberoxydulsalze ausgenommen, zu trennen. Nur muss die Fällung und das Auswaschen im Dunkeln vorgenommen werden, weil das Chlorsilber im Lichte gefärbt und und theilweise reducirt wird.

Eigenschaften. Das Chlorsilber fällt als weisse käsige Flocken nieder, bildet im getrockneten Zustande ein weisses Pulver und schmilzt zu einer weissen hornartig durchscheinenden Masse. Es ist unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, aber löslich in Aetzammoniak und manchen concentrirten Salzlösungen, so in Chlornatrium und auch in concentrirter Chlorwasserstoffsäure. Im feuchten Zustande wird es durch Eisen, Zink und manche andere Metalle reducirt, eben so durch Schmelzen mit Aetzkali und kohlensauren Alkalien oder durch Kochen mit Kalilauge und Krümelzucker oder Syrupzucker. Im Lichte färbt es sich violett.

Prüfung. Reines Chlorsilber muss sich in Aetzammoniak vollkommen und leicht lösen, und darf an Wasser nichts abgeben.

Anwendung. Für sich wird es als Arzneimittel nicht gebraucht, aber es ist für den Pharmaceuten wichtig, um daraus reines Silber mit Leichtigkeit darzustellen. Man erkennt es an den angeführten Eigenschaften.

Goldchlorid oder Dreifach Chlorgold.

Aurum chloratum. Chlorure d'Or. Oxymuriate of Gold.

Syn.: Chlorgold. Chloretum auricum. Salzsaures Goldoxyd. Aurum muriaticum.

Formel. $AuCl^3 = 302,5$.

Geschichtliches. Man kannte die Löslichkeit des Goldes in Königswasser schon im 8. Jahrhundert.

Darstellung. Reines oder mit Silber legirtes Gold, z. B. Ducaten, werden in Königswasser gelöst und vom ausgeschiedenen Chlorsilber durch Filtriren getrennt. Die Auflösung wird bis zum Krystallisationspunkte abgedampft, den man erkennt, wenn etwas der Flüssigkeit, auf einen kalten Körper gebracht, erstarrt. So erhält man eine Verbindung von Goldchlorid und Chlorwasserstoffsäure; dampft man in gelinder Hitze weiter, bis sich keine Dämpfe von Chlorwasserstoff mehr entwickeln, so bleibt reines Goldchlorid zurück.

Erklärung. Wird in Königswasser Gold gelöst, so verbindet sich das frei gewordene Chlor mit dem Golde zu Goldchlorid. Das zugleich gebildete Chlorsilber bleibt ungelöst zurück.

Eigenschaften. Das saure Goldchlorid krystallisirt in goldgelben vierseitigen Säulen, welche gewöhnlich nadelförmig sind. Es ist so leicht in Wasser löslich, dass es an der Luft zerfliesst; es löst sich auch in Weingeist und Aether. Es schmeckt bitterlich-herbe und färbt die Haut dunkelpurpurroth. Bis zum Schmelzen erhitzt, verliert es die Salzsäure und hinterlässt eine dunkelrubinrothe krystallinische Masse, eigentliches Goldchlorid, welches mit rothbrauner Farbe im Wasser löslich ist. Noch weiter erhitzt, verliert es Chlor und verwandelt sich in gelbweisses Goldchlorür = AuCl, welches zuletzt in Gold und Chlor zerfällt.

Prüfung. Bei'm Erhitzen bis zur Reduction darf nur reines metallisches Gold zurückbleiben, welches, wie bei Gold angegeben, geprüft wird.

Anwendung. Das saure sowohl, als das reine Goldchlorid werden nicht mehr für sich als Arzneimittel benutzt. Es macht aber das $AuCl^3$ einen Bestandtheil des chlorgoldsauren Chlornatriums = NaCl, $AuCl^3$ + 4HO, des Auro-Natrium chloratum der Pharmacop. boruss. und a. Ph. aus.

Das Goldchlorid erkennt man an seinem Chlorgehalte und an dem rothbraunen Niederschlage von metallischem Golde, welchen Eisenoxydulsalze darin erzeugen.

Platinchlorid oder Zweifach Chlorplatin.

Platina bichlorata. Deutochlorure de Platine. Oxymuriate of Platina.

Syn.: Chlorplatin. Chloretum platinicum. Salzsaures Platinoxyd. Platina muriatica. Platinum chloretum.

Formel. $PtCl^2$ = 169,7.

Darstellung. Reines Platin wird in Königswasser aufgelöst, (was hier etwas schwieriger als bei'm Golde vor sich geht und einer gelinden Wärmeunterstüzung bedarf) und die gelbbraune Lösung bis zur Trockne verdunstet.

Eigenschaften. Das Platinchlorid krystallisirt schwierig, ist rothbraun, wenn es noch Wasser enthält und im wasserfreien Zustande schwarzbraun. Es löst sich leicht im Wasser und Weingeist mit gelbbrauner Farbe. Die Lösung röthet Lacmus, schmeckt sehr schrumpfend und färbt die Haut braunschwarz. Bei'm starken Erhitzen entweicht Chlor und es bleibt grüngraues Platinchlorür = PtCl zurück. Das Platinchlorid verbindet sich mit Salmiak und Chlorkalium zu $H^4NCl,PtCl^2$ und $KCl,PtCl^2$, gelben, schwer löslichen Salzen.

Prüfung. Bei'm Glühen des Platinchlorids muss reines Platin zurückbleiben (siehe Platin).

Anwendung. Das Platinchlorid ist sehr wichtig als Reagens auf Kali, Ammoniak und ihre Salze; in der neuern Zeit wird es in Verbindung mit Chlornatrium als Arzneimittel benutzt.

Man erkennt das Platinchlorid an seinem Chlorgehalte und an den hellgelben Niederschlägen, welche in seiner Lösung durch Chlorammonium und Chlorkalium hervorgebracht werden.

IV. Bromide.

Das dem Chlor in seinen chemischen Eigenschaften so ähnliche Brom bildet mit den Metallen die Bromide, welche den Chloriden ebenfalls sehr ähnlich sind. Es gilt bei ihnen hinsichtlich der Entstehung, Benennung und Löslichkeitsverhältnisse fast alles, was über die Chloride erwähnt worden ist. Der Niederschlag, welchen Silbersalzlösung in ihren Auflösungen hervorbringt, ist in concentrirtem, nicht in verdünntem Aetzammoniak auflöslich. Sie werden durch freies Chlor zersetzt, indem sich Brom abscheidet, löslich in Aether und Chloroform.

Ammoniumbromid oder Brom-Ammonium.

Ammonium bromatum. Bromure d'Ammonium.

Formel. H^4NBr. Aequivalent = 98.

Darstellung.

1) Man sättigt Aetzammoniakflüssigkeit mit Bromwasserstoffsäure und dampft zur Krystallisation ein.

2) Man gibt eine kleine Menge Brom in eine Porzellanschale, bedeckt es mit einer Schicht Wasser, um die Verdunstung desselben zu hindern und setzt Aetzammoniakflüssigkeit hinzu, bis sich kein Stickgas mehr entwickelt. Man trägt nun auf's neue Brom ein und bringt es durch Ammoniakflüssigkeit zur Auflösung und so abwechselnd, bis das zur Arbeit gegebene Brom aufgebraucht ist. Die Flüssigkeit wird bei gelinder Wärme concentrirt und krystallisiren gelassen (Vorsicht wegen möglicher Bildung des explodirenden Bromstickstoffes, Verhütung seiner Bildung durch Eintröpfeln des Bromwassers in den verdünnten Salmiakgeist und Vermeidung eines grossen Ueberschusses von Brom): $4H^3N + Br^3 = 3(H^4NBr) + N$.

3) Man vermengt 3 Th. gepulvertes Bromkalium genau mit 2 Theilen schwefelsaurem Ammoniak und erhitzt das Gemenge in einer Retorte mit Vorlage im Sandbade. Das Bromammonium legt sich als weisses Sublimat im Retortenhalse an.

4) Man versetzt in einem geräumigen Glase Brom mit der gleichen Menge Wasser und mischt nach und nach vorsichtig frisch bereitetes Schwefelammonium hinzu, bis alles Brom verschwunden ist und der ausgeschiedene Schwefel eine graue Farbe angenommen hat. Man erhitzt die milchige farblose Flüssigkeit zum Sieden, filtrirt vom Schwefel ab und dampft das Filtrat zur Krystallisation ab (Jahrb. f. pract. Pharm. März 1855, S. 139.).

Eigenschaften des Bromammoniums. Lange farblose Säulen, von scharf salzigem Geschmack, die in der Wärme, ohne zu schmelzen, verdampfen. Leicht löslich in Wasser, sehr wenig löslich in Weingeist.

Prüfung. Gibt mit Chlorwasser und Aether geschüttelt, an diesen Brom ab, welches den Aether gelb färbt.

Anwendung. In der Photographie.

Kaliumbromid oder Bromkalium.

Kalium bromatum. Bromure de Potassium. Bromate of Potass.

Syn.: Brometum kalicum. Hydrobromsaures oder bromwasserstoffsaures Kali. Kali hydrobromatum.

Formel. KBr. Aequivalent = 119,1.

Entdecker. Balard, 1826.

Darstellung. Man sättigt reines kohlensaures Kali mit Bromwasserstoffsäure und dampft zur Krystallisation ab, oder man kocht Eisenbromür = FeBr mit kohlensaurem Kali, filtrirt und dampft zur Krystallisation ein.

Erklärung. $KO,CO^2 + HBr = KBr + HO + CO^2$ und $FeBr + KO,CO^2 = KBr + FeO,CO^2$.

Eigenschaften. Das Kaliumbromid krystallisirt wie das Kaliumchlorid in Würfeln, welche weiss, durchscheinend und luftbeständig sind. Es schmeckt stechend salzig, schärfer als Kochsalz, löst sich leicht im Wasser, aber schwierig in Weingeist auf. Bei'm Erhitzen verknistert es, in der Rothhglühhitze schmilzt es ohne Zersetzung und verdampft in noch höherer Temperatur.

Prüfung. Das Kaliumbromid muss ganz neutral, weiss und luftbeständig sein; mit verbrennlichen Körpern erhitzt, darf es nicht verpuffen, sonst enthält es bromsaures Kali. Ein Gehalt an Chlorkalium wird entdeckt, wenn 1 Theil Bromkalium mit $1\frac{1}{2}$ Theil doppelt-chromsaurem Kali und 3 Th. concentrirter Schwefelsäure in einer kleinen Retorte erhitzt und das sich entbindende Gas in Aetzammoniak geleitet wird. Färbt sich die Ammoniakflüssigkeit hierbei gelb, so enthält das Bromkalium Chlor. (Es bildet nämlich Chlorkalium unter diesen Umständen die flüchtige Chlorchromsäure = CrO^2Cl, die mit Wasser zusammenkommend in Chromsäure und Salzsäure zerfällt. Bromkalium erzeugt mit Chromsäure keine flüchtige Verbindung.) Ein Jodgehalt gibt sich zu erkennen, wenn die Lösung mit etwas Stärkmehlkleister und einigen Tropfen salpetriger Salpetersäure vermischt wird, durch die blaue Farbe der Mischung.

Anwendung. Das Bromkalium wird in neuerer Zeit innerlich und äusserlich als Arzneimittel benutzt.

Man erkennt das Bromkalium an seinem Verhalten zu Chlorwasser, worin es mit gelber Farbe gelöst wird. Der mit dieser Lösung geschüttelte Aether nimmt das frei gewordene Brom unter gelber Färbung auf. Den Kaligehalt erkennt man an der krystallinischen Fällung durch Weinsäure.

Eisenbromür oder Einfach Bromeisen.

Ferrum bromatum. Protobromure de Fer.

Syn.: Brometum ferrosum. Hydrobromsaures Eisen. Ferrum hydrobromatum.

Formel. FeBr. Aequivalent = 108.

Darstellung. Brom und Wasser zu gleichen Theilen versetzt man so lange, unter Umschütteln in einem engmündigen Glase, mit feingepulvertem Eisen in kleinen Antheilen, als dasselbe noch nach einiger Zeit verschwindet und bis die Flüssigkeit selbst farblos erscheint; ein kleiner Ueberschuss von Eisen ist jedenfalls nothwendig. Man filtrirt vom ungelösten Eisenpulver ab, wäscht mit wenigem Wasser Filter und Eisenpulver aus und dampft die Flüssigkeit in gelinder Wärme unter beständigem Rühren zur Trockne ein.

Erklärung. Brom und Eisen verbinden sich unmittelbar zu Eisenbromür; man sucht einen kleinen Ueberschuss von Eisen zu

bewahren, damit sich kein Eisenbromid erzeuge; es treten hier dieselben Verhältnisse ein, wie bei Darstellung des Eisenchlorürs; durch längere Lufteinwirkung geht ein Theil der Verbindung in Eisenoxyd über, daher man möglichst wenig Flüssigkeit bei der Bereitung anwenden muss, um das längere Abdampfen zu vermeiden.

Eigenschaften. Das Eisenbromür soll eigentlich eine dem Eisenchlorür ähnliche grünlich-gelbe Salzmasse bilden; unter Lufteinfluss verdunstet, stellt es aber eine bräunliche Masse dar, welche an der Luft zerfliesst, im Wasser und Weingeist leicht löslich ist und unangenehm eisenartig zusammenziehend schmeckt.

Prüfung. Um das Eisenbromür auf einen Gehalt an Chlor oder Jod zu prüfen, löst man es im Wasser, präcipitirt mit reinen kohlensaurem Kali sämmtliches Eisen und prüft die Flüssigkeit, welche nur Bromkalium enthalten soll, auf die bei'm Kaliumbromid angegebene Weise.

Anwendung. Man benutzt das Eisenbromür als Arzneimittel zum innerlichen Gebrauche.

Im Eisenbromür erkennt man den Eisengehalt wie bei'm Eisenchlorür und den Bromgehalt wie bei'm Kaliumbromid angegeben worden ist.

V. Jodide.

Das Jod ist in seinem chemischen Verhalten dem Chlor und Brom sehr ähnlich und bildet mit den Metallen eine Reihe Verbindungen, die wir unter obigen Namen kennen. Aus den Jodiden wird durch concentrirte Schwefelsäure, Chlor, Brom, salpetrige Säure und Salpetersäure das Jod abgeschieden, welches sich an seinen violetten Dämpfen und an seinem Verhalten zu Stärkmehl oder Chloroform leicht erkennen lässt.

Ammoniumjodid oder Jodammonium.

Ammonium jodatum. Jodure d'ammonium.

Formel. H^4NJ oder H^3N,HJ. Aequivalent = 145.

Darstellung. Man sättigt Aetzammoniakflüssigkeit mit wässriger Jodwasserstoffsäure und dampft zur Krystallisation ein.

Eigenschaften. Farblose Krystalle, sehr zerfliesslich und leicht im Wasser, wie im Weingeist löslich. Bei abgehaltener Luft unzersetzt sublimirbar, bei Luftzutritt sublimirt, sich theilweise zersetzend, unter Gelbfärbung von freigewordenem Jod.

Prüfung. Salpetrige Salpetersäure oder Chlorwasser müssen daraus Jod abscheiden.

Kaliumjodid oder Jodkalium.

Kalium jodatum. Jodure de Potassium. Jodate of Potass.

Syn.: Jodetum kalicum. Jodwasserstoffsaures Kali. Kali hydrojodicum. Hydriodsaures Kali. Hydriodate de Potasse.

Formel. KJ. Aequivalent = 166,1.

Geschichtliches. Wurde von D. Coindet zuerst als Arzneimittel angewandt.

Darstellung:

I. Aus Jodwasserstoffsäure:

a) Nach der Dubliner Pharmacopöe von 1826 wird Jod in Wasser vertheilt, Schwefelwasserstoffgas hindurch geleitet und der gebildete Jodwasserstoff durch kohlensaures Kali gesättigt.
$J + HS = HJ + S$; sodann $HJ + KO,CO^2 = KJ + HO + CO^2$.

b) Nach Leroyer und Dumas (auch nach Béchamp) sättigt man die Jodwasserstoffsäure (deren Bereitung siehe bei Jodwasserstoff) mit kohlensaurem Kali oder Aetzkali. Da letzteres theurer und meistens unreiner als kohlensaures Kali ist, so nimmt man zweckmässiger Kali carb. e Tartaro oder doppelt kohlensaures Kali.

Zur Beschleunigung der Bildung von Jodwasserstoffsäure und zur Vermeidung des Verlustes an Jod durch Entstehung von Jodschwefel aus dem gefällten Schwefel und dem ungelösten Jod beginnt man damit, etwas fertiges Jodkalium von früheren Darstellungen in Wasser aufzulösen, dann soviel Jod einzutragen, als sich auflösen will, leitet HS bis zur Entfärbung ein, löst dann wieder Jod auf u. s. f., bis die nöthige Menge HJ gebildet ist; den überschüssigen HS entfernt man durch Kochen, den Schwefel durch Filtriren und neutralisirt jetzt den HJ durch KO,CO^2 in der Wärme, um die Bildung von doppelt kohlensaurem Kali zu vermeiden. Dann dampft man bis zur Krystallisation ein.

c) Strating löst 10 Theile Jod in 160 Theilen Weingeist, leitet durch die Flüssigkeit HS bis zur Entfärbung, filtrirt, destillirt den meisten Weingeist ab, verdünnt den Retortenrückstand mit 132 Theilen Wasser, destillirt den Rest des Weingeists ab, sättigt die hinterbleibende HJ mit 11 Th. kohlensaurem Kali und dampft zur Krystallisation ein.

II. Aus Jod, kohlensaurem Kali und Schwefelwasserstoff:

10 Gew. Th. Jod und $5^1/_2$ Th. trockenes kohlensaures Kali werden mit der 10fachen Menge destillirten Wassers übergossen und die Mischung in einem Gefässe, welches höchstens zu $^3/_4$ davon erfüllt wird, mit einem Strome HS-gas behandelt.

Sobald die Mischung farblos geworden ist und der abgeschiedene Schwefel sich gesetzt hat, zerreibt man die gebildeten Schwefelklumpen, bringt den Schwefelbrei in die Flüssigkeit zurück und leitet noch kurze Zeit etwas HS-gas durch dieselbe.

Die Flüssigkeit wird zum Sieden erhitzt, bis sie den Geruch nach HS verloren hat filtrirt und falls sie sauer reagirt mit kohlensaurem Kali in der Hitze genau neutralisirt; dann in Porzellangefässen so weit eingedampft, bis sich einige Krystalle an der Oberfläche zu zeigen beginnen und in die Kälte gestellt. Die ausgeschiedenen Krystalle werden auf einem Glastrichter gesammelt und nachdem die Mutterlauge abgelaufen, mit wenig kaltem destillirten Wasser gewaschen; mit der Mutterlauge wird auf gleiche Weise verfahren, so lange noch gute Krystalle zu gewinnen sind. Die letzten Mutterlaugen werden bei der nächsten Bereitung benutzt.

Erklärung. Bei dieser Methode sind 2 Stadien der Zersetzung zu unterscheiden. Anfangs entsteht neben Jodkalium und ausgeschiedenem Schwefel auch doppeltkohlensaures Kali, nach folgender Gleichung:

$$J + HS = HJ + S \text{ und}$$
$$HJ + 2(KO,CO^2) = KJ + (KO,HO,2CO^2).$$

Das gebildete Jodkalium löst neue Mengen Jod zu dunkelbrauner Flüssigkeit, die aufs Neue durch weiter zutretendes HS in der angegebenen Weise zerlegt wird.

Später wird durch die gebildete HJ das 2fach kohlensaure Kali unter Entwickelung von Kohlensäure zersetzt

$$KO,HO,2CO^2 + HJ = KJ + 2HO + 2CO^2.$$

Dabei entfärbt sich die Mischung.

Sollte das angewandte KO,CO^2 etwas Feuchtigkeit enthalten haben, so reicht es nicht zur Sättigung der gebildeten HJ aus und es muss noch eine entsprechende Menge KO,CO^2 zur Sättigung zugefügt werden. $J = 127$ braucht $KO,CO^2 = 69$ Theile, mithin 10 Theile Jod brauchen 5,43 Theile kohlensaures Kali oder annähernd $5^1/_2$ Theile wie oben vorgeschrieben sind. Waltet die HJ etwas vor, so bräunt sich bei'm Abdampfen durch Oxydation ihres Wasserstoffs und Abscheidung von Jod die Salzlauge, weshalb man lieber das Kali ein wenig vorwalten lässt (Marquart).

Ausser den angegebenen Vorgängen muss auch noch die Bildung von etwas jodsaurem Kali zu Anfang der Reaction stattfinden, welches später bei Auftreten freier Jodwasserstoffsäure wieder zerlegt wird.

III. Aus Jod, Aetzkalilauge und Schwefelwasserstoff:

Turners Methode. Man löst in erwärmter Kalilauge so viel Jod, dass die Flüssigkeit sich eben bräunlich färbt und geröthetes Lakmuspapier nicht mehr bläut, verdünnt mit Wasser und leitet so lange HS-gas hindurch, bis die Flüssigkeit bleibend danach riecht, filtrirt, erhitzt zum Sieden, bis der Geruch nach HS verschwunden ist, sättigt mit Kali, wenn die Flüssigkeit sauer reagiren sollte, oder mit HJ bei alkalischer Reaction und verdampft zur Krystallisation.

Erklärung. Der Theorie nach sollte hier das nach der Gleichung

$$6KO + 6J = 5KJ + KO,JO^5$$

gebildete jodsaure Kali durch den HS zu KJ reducirt werden,

$$KO,JO^5 + 6HS = KJ + 6HO + 6S.$$

Allein es bildet sich hierbei nach Schindler auch Schwefelkalium, welches das Jodkalium gelb färbt und nach H. Rose auch schwefelsaures Kali, sobald man die Mischung erwärmte. Diese Methode ist nach Mohr die schlechteste, ungeachtet sie viel gerühmt wird. Sie war von der älteren hannöverschen Pharmacopöe (1831) vorgeschrieben, ist aber von der neuesten Ausgabe ders. (1861) verlassen worden.

IV. Aus Jod und Schwefelkalium:

Taddei's Methode, von Duflos, Brandes und Schrader befürwortet. Man versetzt in Wasser vertheiltes oder in Weingeist gelöstes Jod so lange mit einer wässrigen oder weingeistigen Lösung von Schwefelkalium, bis die Mischung entfärbt ist, filtrirt und verdampft zur Krystallisation.

Erklärung. Die Gleichung $KSx + J = KJ + Sx$ drückt nur unvollkommen den Vorgang aus, denn es bleibt bei Anwendung von Weingeist organische schwefelhaltige Substanz dem Jodkalium beigemengt, neben den Verunreinigungen der angewandten Schwefelleber.

„Diese Methode gehört zu den schlechtesten" (Mohr). Da sich in den Schwefellebern auch unterschwefligsaures Alkali befindet und sich bei Einwirkung von Jod auf diese tetrathionsaures Alkali erzeugt, so muss auch KO,S^4O^5 dem Jodkalium beigemengt bleiben.

V. Aus Jod und Kalihydrat und Zerstörung des jodsauren Kalis durch Glühen:

a) Ohne Zusatz von Kohle. Man dampft ein Gemisch aus 1 Theil Kalihydrat, 2 Theilen Jod und Wasser zur Trockne und glüht den Salzrückstand, bis die Sauerstoffentwickelung aufhört; den Glührückstand löst man in Wasser, sättigt das freie Kali mit HJ und dampft zur Krystallisation ab (Dumas und Leroyer). Diese Methode findet sich vorgeschrieben von der sächsischen Pharmacopoë (1837), der österreichischen (1834 und 1841), der preussischen Ph. ed. V., der dänischen (1840) und schwedischen (1845).

Erklärung. Das eingetrocknete Salzgemenge $= 5KJ + KO,JO^5$ gibt bei'm Glühen 6 Aequivalent O und 6 Aequivalent KJ.

Da die Zersetzung erst in heftiger Gluht vor sich geht, so erleidet man namhaften Verlust durch verdampftes Jodkalium.

Das Schmelzen im hessischen Tiegel ist eine heillose Arbeit, wobei man das KJ wegfliegen sieht und hört; man kann mit dem Tiegel nicht aus dem Feuer, die Schmelze läuft über und steigt in's Feuer (Mohr).

b) Unter Zusatz von Kohle. Von Orfila empfohlene, von Girault, Freundt und Mohr bewährt gefundene Methode.

Statt des Kalihydrats, welches oft sehr unrein ist, wendet man kohlensäurefreie Kalilauge aus Sal tartari an, bringt in die erwärmte Lauge so lange Jod, bis sich die Lösung eben bräunt, dampft die Flüssigkeit zur Trockne, mengt die Salzmasse mit etwas Kohlenpulver (mit $^1/_{10}$ vom Gewicht des angewandten Jods Holzkohlenpulver, das man zur Flüssigkeit gibt, diese dann damit abdampft, Mohr) und glüht im eisernen Tiegel. Durch Wasser laugt man den Glührückstand aus und verdampft die filtrirte Lösung in der Porzellanschale zur Krystallisation.

Erklärung. Die Zersetzung der Salzmasse bei'm Glühen mit Kohle geschieht nach der Gleichung:

$$KO,JO^5 + 5KJ + 3C = 6KJ + 3CO^2.$$

Sie geht bei gelinderer Hitze vor sich, als die der Salzmasse ohne Kohlenzusatz.

VI. Schwefelbaryum wird durch Jod in Jodbaryum verwandelt und aus letzterem durch kohlensaures Kali oder schwefelsaures Kali der Baryt entfernt:

von Liebig, Wittstock, H. Rose und von Mohr empfohlene Methode.

Erklärung. $BaS + J = BaJ + S$ und
$BaJ + KO,CO^2 = KJ + BaO,CO^2$ oder
$BaJ + KO,SO^3 = BaO,SO^3 + KJ$.

Wegen Giftigkeit der Barytverbindungen und möglicher Verunreinigung des so dargestellten Jodkaliums mit Barytsalz ist diese Methode nicht zu empfehlen, obgleich sie in der Hand des kundigen Arbeiters gute Resultate liefern kann.

VII. Aus Jodcalcium und kohlensaurem Kali:

a) Man behandelt Jod mit Kalkmilch, dampft die Lösung ($CaJ + CaO,JO^5$) zur Trockne, glüht und zersetzt das hinterbleibende CaJ mit KO,CO^2. Da das Salz nicht ohne grossen Jodverlust geglüht werden kann, so ist diese Methode ganz verwerflich.

b) Man bereitet sich aus Jod, Wasser und HS Jodwasserstoffsäure, sättigt diese durch gepulverten Marmor (CaO,CO^2) zerlegt das CaJ durch KO,SO^3, entfernt durch Zusatz von Weingeist Gyps und überschüssiges KO,SO^3 und dampft zur Krystallisation (Nic. Gräger). Weder einfach, noch leicht, noch ökonomisch (Mohr).

VIII. Aus Jod, Eisen und Aetzkali oder kohlensaurem Kali:

a) Eisenjodür durch Aetzkali oder kohlensaures Kali gefällt; Methode von Baup und Caillot:

Man bereitet eine Lösung von Eisenjodür aus 1 Theil Eisenfeile, 2 Theilen Jod und 10 Theilen Wasser, filtrirt die blassgrünliche Flüssigkeit und fällt aus dem Filtrate durch eine genügende Menge Kalilauge oder Lösung des kohlensauren Kalis das Eisenoxydul; das Filtrat wird zur Krystallisation abgedampft. Zur Darstellung des Eisenjodürs kann ein gusseiserner Kessel dienen; das Eintragen des Jods zu dem unter Wasser befindlichen Eisen geschieht nach und nach, damit nicht eine zu heftige Erhitzung stattfinde, in deren Folge Jod durch Verdampfung verloren gehen kann (Schindler).

Das Alkali muss etwas im Ueberschusse angewendet werden, um das Eisenoxydul so vollständig als eben möglich zu fällen. Zur Verdichtung des Niederschlags muss man einige Zeit kochen. Man erhält viel Auswaschflüssigkeit und braucht zum Abdampfen derselben viel Zeit und Feuer. Der Niederschlag hält etwas Jod zurück und die Lösung kleine Mengen von Eisen (Mohr). Die Fällung des Eisenjodürs durch Aetzkalilauge bei Siedehitze möchte am dienlichsten sein (L. Gmelin).

Diese Methode unter Benutzung von kohlensaurem Kali haben die folgenden Pharmacopöen aufgenommen: die kurhessische von 1827, die schleswig-holsteinische von 1831 mit Nachträgen von 1843, die badische von 1841, die hamburger von 1845, die russische von 1840, die londoner von 1836 und 1851, die edinburger von 1841 (welche das Jodkalium aus Weingeist umkrystallisiren lässt, um es von KO,CO^2 zu befreien) und die Pharm. der vereinigten Staaten von Nordamerika.

Erklärung. Die Auflösung des Jods bei überschüssigem Eisen geschieht nach der Gleichung $Fe + J = FeJ$; die Fällung durch kohlensaures Kali nach der Gleichung $FeJ + KO,CO^2 = FeO,CO^2 + KJ$.

Das FeO,CO^2 ist sehr voluminös und erfordert viel Waschwasser, um alles KJ abzugeben. Bei'm Stehen an der Luft oxydirt es sich zu Fe^2O^3,HO, welches Jod zurückhalten würde, falls man nicht durch Beschleunigung des Auswaschens seine Bildung möglichst verhütete.

b) Eisenjodür mit Jod vermischt, durch Aetzkali oder kohlensaures Kali gefällt:

1. Vorschrift der preuss. Pharmacopoe ed. VI. Auf 2 Unzen Eisen 6 Unzen Jod und 36 Unzen Wasser; nach Bildung des Eisenjodürs bei 40—50° C. und Uebergang der braunen Farbe in die hellgrünliche wird filtrirt, im Filtrat werden 2 Unzen Jod aufgelöst und aus der Lösung wird durch Zusatz von einfach kohlensaurem Kali das Eisen in Form von Eisenoxydoxydul gefällt. Die eine Stunde lang bei 100° C. erhaltene Mischung wird filtrirt, das Filtrat mit Jodwasserstoffsäure neutralisirt und zur Krystallisation eingedampft. Die anzuwendenden Gefässe müssen von Porzellan sein.

Erklärung. Der Theorie nach sollte Eisenoxydoxydul fallen, denn

$$Fe^3J^3 + J = Fe^3J^4 \text{ und}$$
$$Fe^3J^4 + 4(KO,CO^2) = Fe^3O^4 + 4CO^2 + 4KJ.$$

Allein es fällt anfangs etwas Eisenoxydhydrat, später Eisenoxydul und zuletzt hellgrünes kohlensaures Eisenoxydul nieder. Dies ist ein Nachtheil (Mohr).

Die Digestion bei 100° C. soll die Bildung des Aethiops martialis Fe^3O^4,HO befördern. Die hannöversche Pharmacopöe von 1861 hat diese Vorschrift adoptirt. Die 7. Ausgabe der preuss. Pharm. lässt die Fällung durch doppeltkohlensaures Kali bei Siedhitze vornehmen.

2. Liebigs Abänderung. Man bereitet wie gewöhnlich aus 3 Th. Jod und 1 Th. Eisen Eisenjodür, löst aber jetzt das übrige Jod (1 Th.) nicht im Eisenjodür auf, da dies nur langsam vor sich geht, sondern in der nöthigen Menge verdünnter Kalilauge, oder in etwas weniger derselben, als zur Fällung des Eisenoxyduls nöthig ist und vervollständigt die Fällung durch kohlensaures Kali. Erwärmung oder Kochen ist nicht nöthig. Der breiartige anfangs ungleichartige Niederschlag wird über Nacht stehen gelassen und anfangs gut umgerührt. So wandelt er sich in Aethiops martialis um und lässt sich gut auswaschen.

Nimmt man 2 Theile Jod zur Bereitung von Eisenjodür und 1 Theil Jod zur Auflösung in Kalilauge, so besteht der Niederschlag aus Eisenoxydhydrat, welches sich weniger gut auswaschen lässt, als Eisenoxydoxydul.

Erklärung. Das jodsaure Kali, welches sich bei Lösung des Jods in Aetzkalilauge neben Jodkalium bildet, zersetzt sich mit dem, durch das noch frei vorhandene Kali abgeschiedenen Eisenoxydul zu Jodkalium und Eisenoxydoxydul oder im zweiten Falle zu Jodkalium und Eisenoxyd:

$$KO,JO^5 + 18FeO = KJ + 6Fe^3O^4$$
$$\text{oder } KO,JO^5 + 12FeO = KJ + 6Fe^2O^3.$$

IX. Aus Jodzink und kohlensaurem Kali:

Man bereitet aus feingekörntem Zink, Jod und Wasser eine Lösung von Jodzink, fällt dieselbe durch eine genau hinreichende Menge von kohlensaurem Kali, filtrirt und dampft zur Trockne ein (Dumas und Leroyer).

Das gefällte basisch kohlensaure Zinkoxyd hält hartnäckig etwas Zinkoxyd-Jodzink zurück (Hermann, Wendt).

Die Bildung des Zinkjodürs geht erst nach längerem Kochen vor sich und weit schwieriger als die des Eisenjodürs (O. Eder).

Es entweicht Wasserstoffgas unter Bildung von Zinkoxyjodür; das voluminöse basisch kohlensaure Zinkoxyd ist schwer auszuwaschen und hält hartnäckig Jod zurück. Deshalb ist diese Methode nicht zu empfehlen (Mohr). Auch bleibt das gewonnene Jodkalium zinkhaltig.

X. Aus Antimonjodür und kohlensaurem Kali

Jodkalium zu gewinnen ist kostspielig und das gewonnene Jodkalium bleibt antimonhaltig.

XI. Aus Jodphosphor nach Liebig und Pettenkofer:

1 Unze wasserfreier Phosphor wird in einer Porzellanschale mit 36 Unzen heissem Wasser übergossen, nach und nach so viel feinzerriebenes Jod unter Umrühren hinzu gegeben, als sich davon farblos löst (nahezu 13½ Unzen Jod). Man giesst die wasserhelle Flüssigkeit von der geringen Menge gebildeten rothen Phosphors ab und sättigt mit einer Kalkmilch, die man aus 8 Unzen gebranntem Kalk bereitet hat. Man bringt auf Leinwand, wäscht den darauf befindlichen phosphorsauren Kalk mit Wasser und versetzt die colirten Flüssigkeiten (welche Jodcalcium enthalten) mit einer noch heissen Lösung von 9 Unzen schwefelsauren Kalis in 48 Unzen Wasser. Nach 6stündigem Stehen trennt man den Gyps durch Coliren, dampft die abgelaufenen Flüssigkeiten auf 1 Liter ein und fällt sie mit reinem kohlensauren Kali. Abermals filtrirt und zur Krystallisation verdampft, erhält man gegen 13 Unzen schöner Jodkaliumkrystalle und noch 3½ Unzen pulvriges Jodkalium (Pettenkofer).

Nach Liebig kann man auch amorphen Phosphor hierbei benutzen.

Eigenschaften. Das Jodkalium krystallisirt in weissen, schwach glänzenden, durchscheinenden, oft sehr grossen Würfeln; es schmeckt dem Kochsalze ähnlich, doch weit unangenehmer, bitterlich herbe, dem Schlunde lange anhängend. An trockener Luft bleibt es unverändert, zerfliesst nur an sehr feuchter Luft, leichter, wenn kohlensaures Kali oder andere zerfliessliche Salze ihm anhängen; es erfordert nur 0,7 Theile Wasser von 18° C. und 6 Theile Weingeist zur Lösung. Seine bei 120° C. siedende gesättigte wässrige Lösung enthält auf 1 Theil Jodkalium nur 0,45 Theile Wasser. In der Rothglühhitze schmilzt es ohne zersetzt zu werden und verdampft in höherer Temperatur völlig. Spec. Gew. = 3,0. Bläut schwach das geröthete Lacmuspapier.

Prüfung. Das Jodkalium darf Curcumapapier nicht bräunen. Die bedenklichste Verunreinigung ist die mit jodsaurem Kali, wodurch es als innerliches Arzneimittel unbrauchbar wird. Man erkennt diese Beimischung theils an der Schwerlöslichkeit des Salzes im Wasser, (das jodsaure Kali erfordert 13 Th. Wasser von 14° C.), theils an der Unlöslichkeit im Weingeist. Ein mit jodsaurem Kali verunreinigtes Jodkalium wird ferner durch verdünnte Essigsäure, concentrirten Essig, gelb gefärbt, indem sich Jod ausscheidet und auflöst,

während dies bei'm Jodkalium erst durch concentrirte Säuren stattfindet. Ein Gehalt an Chlorkalium ist schwieriger zu entdecken, wenn er sehr geringe ist. Der Niederschlag, welchen salpetersaures Silberoxyd in Jodkaliumlösung hervorbringt, ist gelb und in Aetzammoniak sehr schwerlöslich, nicht absolut unlöslich; wird die mit dem Niederschlage geschüttelte Aetzammoniakflüssigkeit daher durch Sättigung mit Salpetersäure stark weiss getrübt, so könnte man annehmen, dass eine Beimischung von Chlor- oder Bromkalium vorhanden wäre. Man bedient sich zu dieser Prüfung auch einer Auflösung von 1 Theil Kupfervitriol und $2\frac{1}{2}$ Theil Eisenvitriol, welche beide von Chlor frei sein müssen und versetzt mit derselben die Auflösung des Jodkaliums, so lange ein Niederschlag von Cu^2J (Kupferjodür) entsteht. Die von diesem getrennte Flüssigkeit versetzt man mit etwas Salpetersäure, kocht die Mischung auf und schlägt sie mit Aetzammoniak im Ueberschusse nieder. Die vom Niederschlage getrennte Flüssigkeit wird wieder mit Salpetersäure angesäuert und mit salpetersaurem Silberoxyd geprüft; entsteht ein Niederschlag, so kann er von Brom oder Chlor herrühren; löst er sich in verdünntem Aetzammoniak ganz oder zum Theil, so enthielt das Jodkalium Chlor; bleibt ein in verdünntem Aetzammoniak unlöslicher, in concentrirtem löslicher Rückstand, so enthielt es auch Bromkalium. Auf die Verunreinigung des Salzes mit Metallen prüft man wie schon oft, z. B. bei'm Kaliumchlorid, angegeben. Bei Anwesenheit von einfachkohlensaurem Kali reagirt das Jodkalium stark alkalisch, bei Gegenwart von doppeltkohlensaurem Kali reagirt es beinahe neutral, braust aber stark mit Säuren. Bei Gegenwart von schwefelsaurem Kali fällt es Chlorbaryum. Bei Anwesenheit von anderen Schwefelverbindungen gibt es mit Salpeter geglüht einen SO^3-haltigen Rückstand.

Anwendung. Das Jodkalium wird innerlich und äusserlich als Arzneimittel angewandt, am besten als einfache wässerige Lösung zum innerlichen und als Mischung mit reinem Fett zum äusserlichen Gebrauche. Die Jodkaliumsalbe wird schnell gelb, wenn das Salz jodsaures Kali enthielt oder Wachssalbe zur Bereitung diente. Das Jodkalium muss besonders fein zerrieben sein, da sonst eine zarte Haut leicht mechanisch durch die Krystalltheilchen verletzt wird. Das Jodkalium ist fähig, noch mehr Jod zu lösen; auch diese braune Lösung, jodhaltiges hydriodsaures Kali hat arzneiliche Anwendung gefunden.

Man erkennt das Jodkalium durch Platinchlorid, welches die Lösung violett färbt und den charakteristisch gelben Niederschlag von Kalium-Platinchlorid erzeugt; auch durch freie Weinsäure kann der Gehalt an Kali entdeckt werden; der Jodgehalt wird theils mit Silbersolution durch den gelben, in Aetzammoniak unlöslichen Niederschlag erkannt, theils durch Quecksilberchlorid, dessen Lösung mit Jodkalium einen schönen ziegelrothen Niederschlag von Quecksilberjodid erzeugt, theils durch Chlorwasser oder salpetrige Salpetersäure und Stärkekleister an der Bläuung desselben.

Aus der Lösung des KJ in wenig Wasser fällt Chlor zuerst Jod; mehr Chlor macht das Jod wieder löslich, die Flüssigkeit wird gelb und lässt bald die Verbindung KCl,JCl^3 krystallisiren.

Mit Salpetersäure abgedampft gibt das Jodkalium einen Rückstand von Salpeter.

Mit concentrirter Schwefelsäure gibt das Jodkalium KO,SO^3, SO^2,HO und freies Jod.

Salpetrige Säure gibt mit KJ salpetrigs. Kali, NO^2 und Jod.

Antimonjodür.

Stibium jodatum. Jodure d'Antimoine.

Syn.: Dreifach-Jodantimon. Jodetum stibicum.

Formel. SbJ^3. Aequivalent = 503.

Darstellung. 1 Aequivalent feingepulvertes Antimonmetall wird mit 3 Aequivalenten Jod, dem Gewichte nach werden 10 Theile Antimon mit 32 Theilen Jod gemischt, in ein trockenes Kölbchen gegeben und im Wasserbade gelinde erwärmt. Die Vereinigung geht plötzlich mit einer gelinden Verpuffung vor sich; bei grösseren Mengen unter Explosion.

Eigenschaften. Das Antimonjodür ist braunroth, schwach metallisch glänzend, von krystallinischem Gefüge; zerrieben stellt es ein zinnoberrothes Pulver dar. Es ist leicht schmelzbar und flüchtig. Mit Wasser vermischt zersetzt es sich in unlösliches Antimonoxyd-Antimonjodür und in ein lösliches jodwasserstoffsaures Antimonjodür. Es schmeckt metallisch scharf.

Anwendung. Es wird zerrieben und mit reinem Fett gemischt äusserlich angewandt.

Man erkennt das Antimonjodür an seinem Verhalten zu Königswasser, von welchem es unter Entwickelung von violetten Joddämpfen aufgelöst wird. In der Auflösung lässt sich durch Vermischen mit Wasser und durch Schwefelwasserstoff, wie im Antimonchlorür, der Antimongehalt nachweisen.

Eisenjodür.

Ferrum jodatum. Protojodure de Fer.

Syn.: Einfach-Jodeisen. Jodetum ferrosum. Jodwasserstoffsaures Eisenoxydul. Ferrum hydrojodinicum.

Formel. FeJ. Aequivalent = 155.

Darstellung. 1 Aequivalent feingepulvertes Eisen (= 28 Gew. Th.) verbindet sich unter Wasservermittelung schon bei gewöhnlicher Temperatur mit 1 Aequivalent Jod (= 127 Gew. Th.). Man pflegt aber einen geringen Ueberschuss an Eisen anzuwenden und nimmt daher 1 Gew. Th. Eisen und 3 Gew. Th. Jod, übergiesst sie mit 8 Gew. Th. Wasser in einem hohen Glase und lässt die Verbindung, wobei sich viel Wärme entwickelt, ruhig vor sich gehen, indem man das Glas nur wenig bewegt; nachdem die Flüssigkeit klar und grünlich geworden, filtrirt man sie ab, wäscht mit wenig Wasser aus und dampft sie vorsichtig unter Rühren zur Trockne ein.

Eigenschaften. Das Eisenjodür sollte eigentlich eine hellgrüne Salzmasse darstellen, ähnlich wie das Eisenchlorür, aber man erhält es bei'm Abdampfen an der Luft nur als eine braune Masse, welche aus der Luft begierig Wasser und Sauerstoff anzieht und sich in Fe^2O^3 + J-haltiges Eisenjodür umwandelt. Es muss daher in wohlverschlossenen Gefässen aufbewahrt werden. Das Eisenjodür ist im Wasser und Weingeist leicht löslich und schmeckt herbe eisenartig. Aus concentrirten Lösungen scheidet es sich in, dem Eisenvitriol ähnlichen, grünen Krystallen aus.

Prüfung. Die mit etwas Säure versetzte Lösung des Eisenjodürs darf durch Schwefelwasserstoff keine schwarze Fällung erleiden, in welchem Falle es kupferhaltig wäre. Auf einen Gehalt an Chlor prüft man dasselbe durch Fällung der Lösung mit Aetzkali

und die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit, wie bei'm Jodkalium angegeben worden ist.

Anwendung. Das Eisenjodür wird innerlich als Arzneimittel angewandt; wenn es in Auflösung gegeben werden soll, wird es am besten augenblicklich aus Jod und Eisen angefertigt, da das verdunstete eine Zersetzung erlitten hat und wegen des Gehalts an freiem Jod giftig wirkt. Man hat im Zucker ein Mittel gefunden, die höhere Oxydation des Eisens zu verhindern und bereitet zu dem Zwecke einen Zuckersaft mit bestimmtem Gehalte an Eisenjodür. Das Eisenjodür dient zur Darstellung des Jodkaliums, wie weiter oben mitgetheilt wurde.

Jodeisensyrup.

Syrupus ferri jodati.

Zuerst durch Frederking, Apotheker in Riga, 1838 und durch Wackenroder empfohlen.

Darstellung. 1 Drachme feingepulvertes Eisen und 3 Drachmen Jod werden in einem geräumigen Glase mit 1 Unze Wasser erwärmt und die klar gewordene FeJ-Lösung wird in eine tarirte Porzellanschale filtrirt, worin sich 6 Drachmen reiner Zucker vorfinden. Mit möglichst wenig Wasser wäscht man das auf dem Filter befindliche Eisen vollkommen aus und verdampft unter gelindem Sieden das Filtrat, bis die ganze Menge der Flüssigkeit 15 Drachmen beträgt. Man kolirt dann noch heiss durch Leinwand und füllt mit dem Syrup kleine fest zu verschliessende Arzneiflaschen.

Eigenschaften. Eine syrupartige Flüssigkeit von hellgrüner Farbe, die nach und nach in nicht ganz gefüllten Flaschen von der Oberfläche aus sich zu bräunen beginnt, aber in gefüllten gut verstopften Flaschen sich Jahre lang unverändert hellgrün erhält. Jede Drachme desselben enthält 14½ Gran Eisenjodür. Das Präparat zeigt alle Eigenschaften einer reinen Lösung dieses Salzes mit der Ausnahme, dass sie sich viel langsamer verändert.

Man erkennt das Eisenjodür an den violetten Joddämpfen, welche durch Erhitzen mit Salpetersäure daraus entwickelt werden. Uebrigens verhält es sich wie alle Eisenoxydulsalze.

Quecksilberjodür.

Hydrargyrum jodatum. Protojodure de Mercure.

Syn.: Halbjodquecksilber. Jodetum hydrargyrosum.

Formel. Hg^2J. Aequivalent = 327.

Darstellung. 8 Theile reines metallisches Quecksilber und 5 Theile Jod werden zusammen gerieben, indem man dem Pulver von Zeit zu Zeit einige Tropfen Alkohol zumischt, bis es eine grünlich-gelbe Farbe annimmt. Auch durch Fällung einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit einer Lösung von Jodkalium lässt es sich darstellen. Der erhaltene Niederschlag wird gut ausgewaschen und im Schatten in gelinder Wärme getrocknet.

Erklärung. Jod und Quecksilber verbinden sich unmittelbar mit einander zu Quecksilberjodür, wenn die richtigen Verhältnisse genommen werden. Zur Darstellung auf nassem Wege muss besonders für eine oxydfreie Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyduls gesorgt werden. In diesem Falle geht die Zersetzung nach der Gleichung vor sich:

$$Hg^2O,NO^5 + KJ = Hg^2J + KO,NO^5.$$

Wenn das Quecksilbersalz oxydhaltig war, wird der Niederschlag durch Quecksilberjodid verunreinigt.

Eigenschaften. Ein grünlich-gelbes Pulver, unlöslich im Wasser und Weingeist, bei'm Erhitzen anfangs roth werdend, dann schmelzend und sich endlich verflüchtigend. Durch Lichteinfluss zersetzt es sich und färbt sich dunkler. Spec. Gew. = 7,75.

Prüfung. Die obengenannten Eigenschaften geben seine Güte zu erkennen.

Anwendung. Zum innerlichen und äusserlichen Gebrauche.

Quecksilberjodürjodid. $Hg^4J^3 = Hg^2J + 2HgJ$.

Entsteht, wenn der Niederschlag, welchen KJ in salpetersaurer Quecksilberoxydullösung bewirkt, längere Zeit mit der überstehenden Flüssigkeit in Berührung bleibt. Das Hg^4J^3 bildet ein gelbes Pulver, das bei'm jedesmaligen Erhitzen roth wird.

Quecksilberjodid.

Hydrargyrum bijodatum. Deutojodure de Mercure.

Syn.: Einfach-Jodquecksilber. Doppelt-Jodquecksilber. Jodetum hydrargyricum.

Formel. HgJ. Aequivalent = 227.

Darstellung. Eine klare Auflösung von Quecksilberchlorid wird mit einer ebenfalls klaren und ziemlich verdünnten Lösung von Jodkalium so lange versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Zu 8 Theilen Quecksilberchlorid sind ohngefähr 10 Theile Jodkalium erforderlich. Der entstandene Niederschlag wird sorgfältig mit destillirtem Wasser gewaschen und im Schatten getrocknet.

Erklärung. $HgCl + KJ = HgJ + KCl$.

Bei'm Fällen ist sowohl ein Ueberschuss des Quecksilberchlorids, als des Jodkaliums zu vermeiden, indem der Niederschlag in den Auflösungen jedes der beiden Salze löslich ist. Der bei'm ersten Zusatze des Jodkaliums entstehende Niederschlag verschwindet daher wieder bei'm Umschütteln und ebenso würde er wieder verschwinden, wenn man nach der vollständigen Fällung noch mehr Jodkaliumlösung zusetzen würde.

Eigenschaften. Ein Pulver von schön zinnoberrother Farbe, unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Weingeist. Bei'm Erhitzen wird es gelb, schmilzt und verflüchtigt sich unzersetzt. An kalte Körper legt es sich als schwefelgelbe Blättchen an, die bei'm Zerreiben wieder roth werden. Wie schon bemerkt ist es in Jodkalium und Quecksilbersalzen, ausserdem auch in Säuren und Alkalien löslich. Am Lichte zersetzt es sich und färbt sich dunkel.

Prüfung. Die angegebenen Eigenschaften entscheiden über seine Güte.

Anwendung. Es wird innerlich und äusserlich als Arzneimittel benuzt.

Man erkennt in beiden Jodquecksilberarten das Jod durch Erhitzen mit Königswasser, wodurch sich violette Joddämpfe entwickeln, während wie bei'm Quecksilberchlorid das Quecksilber in

der Lösung nachgewiesen wird. Schwefelammonium bildet schwarzes Schwefelquecksilber, während Jodammonium in Lösung geht, welches durch Chlorwasser oder salpetrigsaures Kali und NO^5 auf Jod geprüft werden kann.

VI. Sulfurete und Sulfide.

Die Verbindungen des Schwefels mit Metallen und Nichtmetallen fasst man unter diesen Namen zusammen, wenn der Schwefel der electronegative Bestandtheil der Verbindung ist. Diese Schwefelverbindungen sind entweder electropositiv oder electronegativ und verbinden sich unter einander zu den Schwefelsalzen. Den electropositiven Bestandtheil dieser Verbindungen nennt man Sulfobase, den electronegativen Sulfosäure; oft bezeichnet man die ersteren auch mit dem Namen Sulfurete, die letzteren mit dem Namen Sulfide. Die verschiedenen Verbindungsstufen des Schwefels mit einem und demselben Metalle drückt man am besten durch die Beiworte: einfach, doppelt oder zweifach, dreifach geschwefelt u. s. w. aus. Wenige derselben sind im Wasser löslich, die meisten unlöslich, viele feuerbeständig, einige ohne Zersetzung flüchtig. Die meisten werden durch Säuren zersetzt und entwickeln damit Schwefelwasserstoffgas.

a) Sulfurete. Sulfobasen.

Ammoniumsulfuret oder Einfach-Schwefelammonium.

Ammonium sulfuratum. Ammoniaque hydrosulfuré.
Hydrosulphuret of Ammonia.

Syn.: Sulfuretum ammonicum. Schwefelwasserstoff-Ammoniak. Hydrosulfuretum Ammoniae. Hydrothionsaures Ammoniak.

Formel. $H^4NS = H^3N,HS$. Aequivalent = 34.

Darstellung. Man bringt 4 Volumen Ammoniakgas mit 2 Volumen Schwefelwasserstoffgas zusammen oder erhitzt ein trockenes Gemenge von Calciumsulfuret mit Ammoniumchlorid. Im flüssigen Zustande, als Liquor Ammoniaci hydrothionici, erhält man

es, wenn eine beliebige Menge Ammoniakflüssigkeit in zwei gleiche Theile getheilt und in die eine Hälfte so lange Schwefelwasserstoffgas geleitet wird, als es davon aufnimmt. Wenn dieser Zeitpunkt eingetreten, mischt man die zweite Hälfte der Ammoniakflüssigkeit hinzu.

Erklärung. $CaS + H^4NCl = CaCl + H^4NS$.

Wenn Ammoniakflüssigkeit vollkommen mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt wird, so bildet sich Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium, aus welchem durch Hinzumischen einer gleichen Quantität Ammoniakflüssigkeit einfach Schwefelammonium entsteht.

Eigenschaften. Das feste Schwefelammonium bildet farblose, im Wasser und Weingeist lösliche, an der Luft gelb werdende Krystalle. Das flüssige hydrothionsaure Ammoniak stellt eine farblose, unangenehm nach Schwefelwasserstoff und Ammoniak riechende Flüssigkeit dar, aus welcher Säuren Schwefelwasserstoff entwickeln, ohne Schwefel zu fällen. Die Flüssigkeit wird von der Auflösung der schwefelsauren Magnesia getrübt. An der Luft zersetzt sie sich leicht und wird gelb, indem sie Sauerstoff anzieht und mehrfach Schwefelammonium bildet, gemengt mit freiem Ammoniak; zuletzt wird sie durch Bildung von H^4NO,S^2O^2 wieder farblos.

Anwendung. Das einfache Ammoniumsulfuret findet keine medizinische Anwendung und ist nur aufgeführt zur Verständigung über die Natur der folgenden Verbindungen.

Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium.

Syn.: Doppelt hydrothionsaures Ammoniak. Liquor Ammonii hydrosulfurati. Ammoniumsulfhydrat.

Formel. H^4NS,HS. Aequivalent = 51.

Darstellung. Wenn gleiche Volumen trocknes Schwefelwasserstoffgas und Ammoniakgas zusammentreten, erhält man es im trockenen Zustande; im flüssigen Zustande, wenn Ammoniakflüssigkeit vollständig mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt wird.

Eigenschaften. Diese Verbindung gehört eigentlich zu der später aufzuführenden Klasse der Schwefelsalze und ist zu betrachten als die Verbindung einer Sulfobase (Ammoniumsulfuret)

mit einer Sulfosäure (Schwefelwasserstoffsäure). Sie steht hier der nähen Beziehung zum Folgenden wegen. Die Flüssigkeit ist farblos, riecht unangenehm, nicht so stark nach Ammoniak wie die vorige, entwickelt mit Säuren viel Schwefelwasserstoffgas, ohne Schwefel fallen zu lassen und ist fähig, noch mehr Schwefel unter Abscheidung von Schwefelwasserstoffgas aufzulösen. An der Luft färbt sie sich gelb, wie die vorige, durch Anziehung des Sauerstoffs der Luft und Bildung von mehrfach Schwefelammonium. Zuletzt scheidet sie S aus und enthält H^4NO,S^2O^2 aufgelöst; sie taugt dann nicht mehr als Reagens.

Prüfung. Die Flüssigkeit muss farblos sein mit HCl angesäuert HS entwickeln und darf durch die Lösung der schwefelsauren Magnesia nicht getrübt werden.

Anwendung. Als Arzneimittel ist die Verbindung weniger wichtig; sehr wichtig aber als Reagens auf Metalle, indem sie die Lösung vieler Metalle präcipitirt und Veranlassung gibt, dieselbe in vier Gruppen zu ordnen:

1) in solche, die von Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium nicht gefällt werden: Alkalimetalle und Erdalkalimetalle;

2) solche, die als Oxyde gefällt werden, z. B. Aluminium und Chrom;

3) solche, die als Schwefelmetalle gefällt werden und in einem Ueberschusse des Fällungsmittels nicht löslich sind, z. B. Mangan, Eisen, Zink, Kadmium, Blei, Wismuth, Kupfer, Silber und Quecksilber;

4) solche, die als Schwefelmetalle gefällt werden und in einem Ueberschusse des Fällungsmittels löslich sind: Arsen, Antimon, Zinn, Gold, Platin.

Mehrfach-Schwefelammonium.

Man kennt Zweifach-Schwefelammonium = H^4NS^2, Vierfach-Schwefelammonium = H^4NS^4, Fünffach- und Siebenfach-Schwefelammonium = H^4NS^5 und H^4NS^7, welche gelbe bis rothe Krystalle bilden und in Wasser zu ebenso gefärbten Flüssigkeiten sich lösen. Die folgende Flüssigkeit ist ein Gemenge solcher Ammoniumpolysulfurete.

Beguins flüchtiger Schwefelgeist.

Spiritus sulphuris volatilis Beguini.

Syn.: Boyle's rauchende Flüssigkeit. Liquor fumans Boylii. Flüchtige Schwefelleber. Hepar sulfuris volatilis.

Darstellung. Wie das Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium, mit dem Unterschiede, dass man in das mit HS-gas gesättigte Aetzammoniak gewaschene Schwefelblumen gibt und dieselben erneuert, sobald sie sich aufgelöst haben. Die klare Flüssigkeit giesst man von dem ungelösten Schwefel ab.

Nach der ursprünglichen Vorschrift Beguins wird ein Gemisch aus 3 Theilen Kalkhydrat, 2 Theilen Salmiak und 1 Theil Schwefelblumen aus einer Retorte destillirt. Die tubulirte Vorlage wird hierbei fest anlutirt und mit einem Gasleitungsrohre versehen, um den sich entwickelnden Gasen einen Ausweg zu verschaffen. Zugleich muss aber für gute Abkühlung der Vorlage gesorgt werden, während die Feuerung bis zum Glühen des Retortenbodens gesteigert wird. Nach späteren Vorschriften schlägt man in der Retorte 3 Gewichtstheile Wasser vor.

Erklärung. Das Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium ist fähig, noch mehr Schwefel aufzulösen, daher die Ammoniakflüssigkeit in diesem Falle gleich damit gemischt wird. Bei der Destillation wirkt der Kalk zerlegend auf den Salmiak, wie bei der Aetzammoniakbereitung angegeben wurde; später verbindet sich der Schwefel mit den Bestandtheilen des Wassers und bildet Schwefelwasserstoff und Schwefelsäure, welche letztere sich mit einem Antheile Kalk zu Gyps vereinigt. Der Schwefelwasserstoff verbindet sich mit dem Ammoniakgase zu Ammoniumsulfuret, welches sich in dem übergegangenen Wasser auflöst; zuletzt folgen stark schwefelhaltige Ammoniumsulfurete, die sich ebenfalls mit dem Uebergegangenen vermischen. Der Rückstand in der Retorte enthält Chlorcalcium, Schwefelcalcium und schwefelsauren Kalk.

Eigenschaften. Die Flüssigkeit besteht dem Wesentlichen nach aus Ammoniumpolysulfureten. Sie besitzt eine dunkel-orangegelbe Farbe, dickliche Consistenz und riecht unangenehm nach Schwefelwasserstoffammoniak. Die nach der Beguin'schen

Vorschrift durch Destillation erhaltene Flüssigkeit raucht an der Luft durch einen Gehalt an freiem Ammoniak und ist fähig, noch mehr Schwefel aufzulösen, wodurch sie diese rauchende Eigenschaft verliert. Mit Säuren zersetzt, entwickelt sie Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel.

Prüfung. Sie muss die angegebenen Eigenschaften besitzen. Der Einfluss des Sauerstoffes der Luft zersetzt das Präparat, daher es in wohl verschlossenen völlig damit gefüllten Gefässen aufbewahrt werden muss.

Anwendung. Zum äusserlicheu Gebrauche. Mit 3 Theilen Alkohol vermischt, stellt sie die Tinctura sulfuris volat. oder den Liquor antipodagricus Hoffmanni dar.

Kaliumsulfuret oder Schwefelkalium.

Kalium sulfuratum. Sulfure de Potassium. Sulfuret of Potass.

Syn.: Einfach-Schwefelkalium. Sulfuretum kalicum.

Formel. KS. Aequivalent = 55,1.

Darstellung. 4 Theile schwefelsaures Kali mit 1 Theil feingepulverter Kohle innig gemischt, bringt man in einem wohlverschlossenen Schmelztiegel zur Weissglühhitze. Auf nassem Wege ist es darzustellen, indem man aus einer Lösung von Baryumsulfuret mit einer Lösung von kohlensaurem Kali den Baryt genau ausfällt.

Erklärung. $KO,SO^3 + 3C = KS + CO^2 + C^2O^2$.

Bei'm Glühen des Gemenges bleibt das Kaliumsulfuret zurück, während Kohlensäure und Kohlenoxydgas entweichen. Auf nassem Wege geschieht die Zersetzung folgendermassen:

$$BaS + KO,CO^2 = KS + BaO,CO^2.$$

Eigenschaften. Das KS stellt eine braunrothe oder durch etwas feinzertheilte Kohle schwärzlich gefärbte Masse dar, welche sich im Wasser zu einer farblosen Flüssigkeit auflöst. Die Auflösung reagirt alkalisch, kann noch mehr Schwefel lösen, zieht den Sauerstoff der Luft an und oxydirt sich zu unterschwefligsaurem Kali. Mit Säuren zersetzt, entwickelt die Auflösung Schwefelwasserstoffgas, ohne Abscheidung von Schwefel. Ausser dem Ein-

fach-Schwefelkalium kennt man noch Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium oder Kaliumsulfhydrat = KS,HS, Zweifach-, Dreifach-, Vierfach- und Fünffach-Schwefelkalium (KS^2, KS^3, KS^4, und KS^5), gelbbraune, schmelzbare, alkalischreagirende, im Wasser leicht lösliche Massen, als Bestandtheile der Schwefellebern.

Kalischwefelleber.

Hepar sulphuris kalinum. Foie de Soufre. Liver of Sulfur.

Syn.: Schwefelkali. Kali sulphuratum. Potasse sulfurée. Kalium sulfuratum.

Darstellung. Im Allgemeinen durch Zusammenschmelzen von kohlensaurem Kali mit Schwefel; da die Verhältnisse dieser beiden Ingredienzien aber in den verschiedenen Landespharmacopöen wechseln, so sind die Schwefellebern derselben auch verschieden. Als die hauptsächlichsten Modificationen sind folgende anzuführen:

1) Nach der preuss. Pharmacopöe ed. VI. werden 1 Th. Schwefelblumen und 2 Th. reines kohlensaures Kali in einem bedeckten Tiegel unter öfterem Umrührem so lange geschmolzen, bis die Masse ruhig wie Oel fliesst, diese wird dann auf einen kalten Stein ausgegossen, noch warm in Stücke zerschlagen und in wohlverschlossenen, trockenen Gefässen aufbewahrt.

Dasselbe Verhältniss wird von Pharm. bor. ed. VII. angewandt zur Bereitung der Schwefelleber zu Bädern, Kalium sulphuratum pro balneo, mit dem Unterschiede, dass in diesem Falle rohe Pottasche und roher Schwefel genommen werden dürfen. Die Darstellung derselben in grösseren Mengen kann im gusseisernen Schmelzgefässe vorgenommen werden.

2) Die badische, die hannövrische und die hamburger Pharmacopöe lassen 4 Theile Schwefel und 7 Theile kohlensaures Kali nehmen.

Auf nassem Wege stellt man die Auflösung der Schwefelleber dar, indem man in Aetzkaliflüssigkeit durch Kochen so viel Schwefel auflöst, als sich darin aufzulösen vermag.

Erklärung. Wenn man auf 1 Th. Schwefel 1½ Th. kohlensaures Kali verwendet, so entspricht solches dem Verhältnisse von

8 Aeq. Schwefel zu 3 Aeq. kohlensaurem Kali. Werden diese mit einander geschmolzen, so entstehen Dreifach-Schwefelkalium und unterschwefligsaures Kali, während Kohlensäure entweicht.

$$8S + 3(KO,CO^2) = 2(KS^3) + KO,S^2O^2 + 3CO^2.$$

Die nach diesem Verhältnisse dargestellte Schwefelleber hätte demnach die Formel $2KS^3 + KO,S^2O^2$.

Die nach der preussischen Pharmacopöe aus 1 Gewichtstheil Schwefel und 2 Gewichtstheilen kohlensauren Kalis bereitete Schwefelleber entsteht nach der Gleichung:

$$6S + 3(KO,CO^2) = 2(KS^2) + KO,S^2O^2 + 3CO^2.$$

Werden zur Bereitung der Schwefelleber gleiche Gewichtstheile Schwefel und kohlensaures Kali verbraucht, so wirken auf 12 Aequivalente Schwefel 3 Aequivalente kohlensaures Kali ein und es bilden sich Fünffach-Schwefelkalium und unterschwefligsaures Kali, während freie Kohlensäure entweicht.

$$12S + 3(KO,CO^2) = 2(KS^5) + KO,S^2O^2 + 3CO^2.$$

Die Formel derselben wäre demnach $2(KS^5) + KO,S^2O^2$.

Wird die Schmelzhitze zu hoch gesteigert, so zersetzt sich das unterschwefligsaure Kali in schwefelsaures Kali und Schwefelkalium: $4(KO,S^2O^2) = KS^5 + 3(KO,SO^3)$. Die Darstellung der Schwefelleber auf nassem Wege erklärt sich auf dieselbe Weise, wie die bei angewandten gleichen Gewichtstheilen Schwefel und kohlensaurem Kali, mit dem Unterschiede, dass hier keine Kohlensäure entweichen kann da Aetzkali (KO,HO) zur Lösung des S diznt.

Eigenschaften. Die Schwefelleber im frisch bereiteten Zustande ist leberbraun, fest, leicht im Wasser und bis auf das unterschwefligsaure Salz auch im Weingeist löslich. Sie zieht die Feuchtigkeit der Luft rasch an und riecht aus diesem Grunde schwach nach Schwefelwasserstoff; im vollkommen trockenen Zustande ist sie geruchlos. Sie schmeckt unangenehm, scharf alkalisch und schweflig. Durch die Einwirkung der Luft zersetzt sie sich allmälig, wird grünlich, indem sich aus dem Schwefelkalium durch Sauerstoffabsorption Schwefel ausscheidet und sich unterschwefligsaures Kali bildet. Die Auflösung ist dunkelbraun und dieser Zersetzung noch mehr unterworfen. Bei'm Vermischen der Auflösung mit Salz- oder Schwefelsäure entweicht Schwefelwasserstoffgas, und mehr oder weniger Schwefel scheidet sich aus, je

nachdem das Schwefelkalium fünffach oder dreifach oder zweifach geschwefeltes war.

Prüfung. Eine gute Schwefelleber muss sich leicht und vollkommen im Wasser lösen; die mit rohem Schwefel und gewöhnlicher Pottasche bereitete wird natürlich stets die Verunreinigungen beider Körper mit sich führen. Bleibt bei ihrer Lösung viel Schwefel zurück, so war die Masse nicht hinreichend geschmolzen. Eine Entwickelung von schwefligsaurem Gas bei'm Vermischen einer Schwefelleberlösung mit Säuren zeigt, dass sie durch Oxydation verdorben ist und das Schwefelkalium sich in unterschwefligsaures Salz verwandelt hat.

Anwendung. Man gebraucht die Schwefelleber innerlich und äusserlich. Zum innerlichen Gebrauche kann nur die mit reinem kohlensauren Kali und reinem Schwefel bereitete angewandt werden. Bei der Verordnung derselben müssen alle Säuren und durch Schwefelammonium fällbare Metallsalze vermieden werden, da Schwefelkalium gegen letztere ähnlich wirkt, wie Schwefelammonium; nur das Schwefelquecksilber löst sich in Schwefelkalium auf, nicht in H^4NS.

Man erkennt die Schwefelleber leicht an ihrem Verhalten zu verdünnten Säuren, welche daraus Schwefel abscheiden und Schwefelwasserstoffgas entwickeln; in der vom Schwefel abfiltrirten Flüssigkeit wird sowohl Weinsäure als Platinchlorid den Kaligehalt anzeigen.

Natriumsulfuret oder Schwefelnatrium.

Natrium sulfuratum. Sulfure de Sodium. Sulfuret of Soda.

Syn.: Einfach-Schwefelnatrium. Sulfuretum natricum.

Formel. NaS. Aequivalent = 39.

Darstellung. Das Einfach-Schwefelnatrium wird auf ähnliche Weise dargestellt, wie das Schwefelkalium, indem 7 Th. wasserleeres schwefelsaures Natron mit 1 Th. feingepulverter Kohle gemischt und bei Abschluss der Luft geglüht werden.

Eigenschaften. Denen des Schwefelkaliums im Allgemeinen ähnlich. Fleischrothe Masse, im Wasser farblos löslich. An der Luft geglüht, in schwefelsaures Natron übergehend. Wird in der mit Säure zersetzten Lösung durch Weinsäure nicht gefällt.

Dasselbe gilt von den höheren Schwefelungsstufen des Natriums, welche denen des Kaliums sehr ähnlich sind.

Anwendung. Die Natron-Schwefellebern sind nicht officinell. Das Einfach-Schwefelnatrium bildet mit Schwefelantimon ein Schwefelsalz, welches zur Darstellung des Goldschwefels dient. (Vergl. Schwefelantimon-Schwefelnatrium.)

Baryumsulfuret oder Schwefelbaryum.

Baryum sulfuratum. Sulfure de Baryum. Sulfuret of Baryum.

Sulfuretum baryticum. Baryta sulfurata. Barytschwefelleber.

Formel. BaS. Aequivalent = 84,5.

Entdecker. Scheele, 1775.

Darstellung. Man bereitet sich aus natürlichem schwefelsauren Baryt durch Glühen, Ablöschen im Wasser, Pulvern und Schlemmen ein höchst feines Pulver, trocknet es und mischt 8 Th. desselben mit 2 Theile höchst feinem Kohlenpulver und 1 Theil Roggenmehl, dann mit so viel Wasser, dass das Ganze eine steife bildsame Masse darstellt, aus welcher Kugeln von der Grösse einer starken Wallnuss geformt werden. Nachdem dieselben getrocknet worden, richtet man einen Windofen zu, der gut zieht, gibt einige brennende Kohlen hinein, bedeckt sie mit einer starken Lage todter Holzkohlen und legt auf diese die Schwerspathkugeln mit Kohlenlagen abwechselnd, so viel der Ofen fasst. Sobald das langsam anglimmende Feuer sich zur vollen Gluth gesteigert, schliesst man die Schieber des Ofens und bedeckt das Ganze mit Asche und Ziegelsteinen, damit es langsam erkalte. Die nach dem Erkalten herausgenommenen Kugeln stellen rohes Baryumsulfuret dar. Durch Auskochen desselben mit destillirtem Wasser, Filtriren und Erkaltenlassen in verstopften Flaschen erhält man reines Baryumsulfuret krystallisirt; oder noch schöner in grossen Krystallen, wenn man die gewonnene Lösung mit einer Schicht Alkohol bedeckt und ruhig stehen lässt. Auch durch Glühen eines Gemenges aus 8 Th. gepulvertem BaO,SO^3, 2 Th. Holzkohlenpulver und 1 Th. Leinöl im hessischen Tiegel lässt sich Schwefelbaryum bereiten.

Erklärung. Wenn schwefelsaurer Baryt mit Kohle geglüht wird, so verbindet sich der Sauerstoff der Säure und der Basis

mit dem Kohlenstoff und entweicht als Kohlenoxydgas; die Kohle muss aber sehr fein vertheilt und innig mit dem Schwerspathe vermischt sein, daher man denselben mit Mehlbrei oder Leinöl mengt, aus welchen durch Glühen dann feinzertheilter Kohlenstoff entsteht, der kräftig reducirend einwirkt.

$$BaO,SO^3 + 4C = BaS + 4CO.$$

Eigenschaften. Das rohe Schwefelbaryum ist weiss oder gelblich, meist hie und da etwas grau von nicht vollkommen verbrannter Kohle und enthält gewöhnlich noch ziemlich viel beigemischten unzersetzten schwefelsauren Baryt; zur Darstellung der Barytsalze ist es jedoch rein genug. Durch Auskochen mit Wasser und Krystallisirenlassen erhält man die reine Verbindung, welche aber Krystallwasser enthält. Die Krystalle sind weiss, bilden 6seitige Tafeln oder abgestutzte flache 6seitige Doppelpyramiden und werden an der Luft schnell gelb. Nach H. Rose sind sie $= BaS + 6HO$, gewöhnlich mit wechselnden Mengen von Aetzbarythydrat $= BaO,10HO$ gemengt.

Durch diese Bildung von Barythydrat verwandelt sich 1 Theil des Einfach-Schwefelbaryums in BaS,HS und durch Oxydation des Wasserstoffes zu Wasser in BaS^2; daher die gelbe Farbe der Lösung.

Prüfung. Mit Schwefelsäure zersetzt und nach der völligen Zersetzung filtrirt, darf die Flüssigkeit abgedampft keinen feuerbebeständigen Rückstand geben.

Anwendung. Zur Darstellung des Chlorbaryums, salpetersauren und kohlensauren Baryts. Das frisch bereitete und im Sonnenschein erkaltete, dann in hermetisch verschlossenen Gefässen aufbewahrte, im Dunkeln phosphorescirende Schwefelbaryum ist schon lange als Bononischer Leuchtstein bekannt.

Man erkennt das Schwefelbaryum an seinem Verhalten zu verdünnter Schwefelsäure, welche, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, schwefelsauren Baryt aus der Lösung fällt.

Calciumsulfuret oder Schwefelcalcium.

Calcium sulfuratum. Sulfure de Calcium. Sulfuret of Calcium.

Syn.: Sulphuretum calcicum. Schwefelkalk. Calcaria sulfurata. Kalkschwefelleber. Hepar sulfuris calcareum.

Formel. CaS. Aequivalent = 36.

Entdecker. Canton, 1768.

Darstellung. Man stellt das Schwefelcalcium aus schwefelsaurem Kalk und feingepulverter Kohle dar, entweder gleich dem Schwefelbaryum, indem man 4 Theile feines Gypspulver mit 1 Theil Kohlenpulver, ½ Theil Roggenmehl und Wasser zum Teige anstösst, Kugeln daraus formt und diese glüht, oder indem man 4 Theile Gyps mit 1 Theil feingepulverter Kohle mischt, das Pulver fest in einen hessischen Tiegel stampft, den Tiegel mit einem Ziegelstücke bedeckt, mit Lehm verstreicht und in einem gut ziehen den Windofen einer mehrstündigen, bis zum Hellrothglühen gesteigerten Hitze aussetzt.

Erklärung. Der schwefelsaure Kalk erfordert zur Zersetzung, die nach der Gleichung

$$(CaO,SO^3 + 2HO) + 4C = CaS + 4CO + 2HO$$

vor sich geht, mehr Kohle als der schwefelsaure Baryt (nämlich auf 86 Th. Gyps 24 Th. Kohle, während diese Kohlenmenge ausreicht, um 116½ Th. Schwerspath zu zersetzen). Bei der zweiten Methode muss sehr starkes und anhaltendes Feuer gegeben werden, wenn eine vollständige Zersetzung erzielt werden soll, daher die erste Methode den Vorzug verdient.

Eigenschaften, Im reinsten Zustande ein weisses, gewöhnlich aber ein grauliches oder gelblich-weisses Pulver, ohne Geruch und von ätzendem schwefligen Geschmack. Im Wasser löst es sich schwierig auf; 1 Theil Schwefelcalcium erfordert 500 Theile Wasser zur Lösung. In Salzsäure löst es sich unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas leicht auf. Der Luft ausgesetzt, zersetzt es sich nach und nach wie die Schwefelleber und riecht im feuchten Zustande nach Schwefelwassertoffgas. Nachdem es dem Sonnenlichte ausgesetzt worden, leuchtet es im Dunkeln (Cantons Phosphor).

Prüfung. In Salzsäure muss sich das Schwefelcalcium leicht und vollkommen unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas lösen. Bleibt ein schwarzer Rückstand, so rührt derselbe von unzersetzter Kohle her; ist derselbe weiss, und löst er sich nach und nach im Wasser auf, so war es unzersetzter schwefelsaurer Kalk; lässt der Rückstand sich im eisernen Löffel leicht verflüchtigen, so war er Schwefel. Die beiden ersten Rückstände zeigen sich gewöhnlich, nur sollen sie nicht zu reichlich auftreten.

In diesem Falle ist das Präparat entweder nicht hinreichend geglüht, oder nach der in manchen Dispensatorien angegebenen Methode durch Glühen von 3 Theilen gebranntem Marmor und 1 Theil Schwefelblumen gewonnen. Ein solches Präparat besteht aus 3 Aeq. Schwefelcalcium und 1 Aeq. Gyps ($= 3CaS + CaO,SO^3$). Durch Lufteinfluss gänzlich zersetztes Schwefelcalcium enthält CaO,S^2O^2 und entwickelt auf Säurezusatz schweflige Säure.

Anwendung. Das Schwefelcalcium wird für sich als Arzneimittel benutzt; entweder in Abkochungen oder unter Säurezusatz zu Bädern. Es bildet mit Schwefelantimon das officinelle Schwefelsalz Schwefelantimon-Schwefelcalcium.

Man erkennt das Schwefelcalcium bei der Behandlung mit Salzsäure an der Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas. Die salzsaure Lösung gibt mit der Lösung des schwefelsauren Kalkes keinen Niederschlag, wird aber durch oxalsaures Kali weiss gefällt.

Eisensulfuret oder Schwefeleisen.

Ferrum sulfuratum. Sulfure de Fer. Subfuret of Iron.

Syn.: Einfach-Schwefeleisen. Sulfuretum ferrosum. Eisensulfür.

Formel. FeS. Aequivalent = 44.

Vorkommen. Das Einfach-Schwefeleisen findet sich in der Natur da, wo faulende schwefelhaltige organische Substanzen mit Eisenverbindungen zusammentreffen, im Schlamm der Schwefelwässer, der Gossen etc. Häufiger findet man andere Verbindungen des Schwefels mit Eisen, z. B. Anderthalb-Schwefeleisen, Magnetkies, Doppelt-Schwefeleisen, Schwefelkies.

Darstellung. Das Einfach-Schwefeleisen bildet sich leicht auf verschiedene Weise, wenn Schwefel und Eisen in Berührung kommen. 1 Aeq. Eisenfeilspähne = 28 Theile, mit 1 Aeq. Schwefelblumen = 16 Theilen und etwas Wasser gemischt, verbinden sich mit einander unter beträchtlicher Erhitzung.

Der Niederschlag, welchen auflösliche Sulfurete, z. B. Ammoniumsulfuret, in Eisenoxydulsalzen hervorbringen, ist ebenfalls reines Eisensulfuret, welches sich aber bald an der Luft zu schwefelsaurem Eisenoxydul oxydirt.

Am reinsten stellt man die Verbindung dar, indem man Eisenblech in einem bedeckten Gefässe anhaltend mit Schwefel erhitzt, ohne die Erhitzung so weit zu treiben, dass die Verbindung schmilzt. Nach dem Erkalten ist das Eisenblech mit einer metallisch glänzenden Rinde von Eisensulfuret bedeckt, welche leicht abspringt. Oder man mengt 28 Th. rostfreie Eisenfeile mit 17 Th. Schwefelblumen, bringt das Gemenge in einen zu $^2/_3$ damit anzufüllenden hessischen Schmelztiegel, erhitzt zwischen glühenden Kohlen, bis die Vereinigung beider Gemengtheile unter plötzlichem Erglühen vollständig vor sich gegangen ist, entfernt den Tiegel alsbald aus dem Feuer, lässt ihn bedeckt erkalten und zerschlägt die schwarzgraue, glanzlose poröse Masse in erbsengrosse Stücke. Man vermeidet längeres heftiges Glühen, weil dadurch gelbes unlösliches Schwefeleisen entsteht.

Eigenschaften. Das einfach Schwefeleisen auf die beiden ersten Weisen dargestellt, stellt ein schwarzes Pulver dar. Das auf trockenem Wege bereitete ist grau, in's Schwärzliche neigend, meist roth und blau angelaufen. Im Wasser ist es unlöslich, in verdünnten Säuren löslich unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas. In starker Glühhitze schmilzt es, ohne sich zu zersetzen.

Prüfung. Gutes Schwefeleisen muss sich leicht in verdünnten Säuren lösen. Wenn es mit noch unverbundenem metallischen Eisen verunreinigt ist, entwickelt es hierbei Wasserstoffgas, welches daran erkannt wird, dass das Gas bei'm Hineinleiten in Aetzkalilauge nicht vollständig absorbirt wird.

Anwendung. Man benutzt das Schwefeleisen zur Darstellung des Schwefelwasserstoffgases.

Das Eisensulfuret gibt sich durch sein Verhalten gegen Säuren zu erkennen, welche Schwefelwasserstoffgas aus demselben entwickeln; die Lösung enthält Eisenoxydulsalz, dessen Verhalten zu Reagentien bei'm Eisenoxydul angegeben worden ist.

Die Rückstände von der Anwendung des FeS zur HS-entwickelung mittelst verdünnter SO^3 dienen passend zur Bereitung eines reinen Eisenvitriols.

b) Sulfide. Sulfosäuren.

Carbonsulfid oder Schwefelkohlenstoff.

Carboneum sulfuratum. Sulfide de Carbon. Bisulfuret of Carbon.

Syn.: Schwefelalkohol. Alkohol Sulfuris.

Formel. CS^2. Aeq. = 38, auch verdoppelt als C^2S^4 = 76.
Entdecker. Lampadius, im Jahre 1796.

Darstellung. Wenn man Schwefel und Kohle zusammen erhitzt, verbinden sie sich nicht mit einander, da die Temperatur, bei welcher sich der Schwefel verflüchtigt, niedriger ist als diejenigen, welche zur Verbindung beider nothwendig ist. Schwefelkohlenstoff erzeugt sich aber, wenn Schwefeldämpfe über rothglühende Kohlen streichen; man benutzt daher zur Darstellung folgenden einfachen Apparat. Eine gusseiserne Röhre von mehren Fuss Länge und 2—3 Zoll Weite, wird an einem Ende mit einem Stöpsel von Thon verschlossen und am andern mit einem langen Glasrohre verbunden. In die Röhre gibt man Stücke Holzkohle, legt die Röhre, nach dem Glasrohre hin, etwas geneigt in einen Ofen und bringt den Theil, wo die Kohlen liegen zum Glühen. Wenn dieses eingetreten ist, werden in die obere Oeffnung der Röhre in kleinen Zeiträumen Schwefelstückchen gelegt und die Oeffnung wird jedesmal rasch wieder verschlossen. Der Schwefel schmilzt, fliesst zu den Kohlen, verflüchtigt sich dort und sein Dampf streicht über die glühenden Kohlen. Dabei verbindet sich der Kohlenstoff mit dem Schwefel zu Schwefelkohlenstoff, der durch die Glasröhre in eine Vorlage geleitet wird, in welcher etwas Wasser befindlich und welche mit einem zweiten Rohre versehen ist, um die zugleich entstehenden Gasarten fortzuleiten. Das Glasrohr muss durch Umgebung mit Eis und Schnee oder durch daraufliessendes Wasser stets kalt gehalten werden, damit der Schwefelkohlenstoff sich hier verdichte. Das Nachschieben der Schwefelstückchen wird von Zeit zu Zeit wiederholt, so lange noch hinreichend unzersetzte Kohlen vorhanden sind. Der unter dem Wasser der Vorlage angesammelte Schwefelkohlenstoff wird bei gelindem Feuer rectificirt und in wohl verschlossenen Gefässen unter Wasser aufbewahrt.

Erklärung. Wenn Schwefeldämpfe mit glühenden Kohlen in Berührung kommen, so bildet sich Schwefelkohlenstoff und zugleich auch Schwefelwasserstoff, da die Pflanzenkohlen auch Wasserstoff gebunden enthalten. Dieser Schwefelwasserstoff entweicht durch das zweite gebogene Rohr der Vorlage. Sollte der Schwefelwasserstoff noch dem Schwefelalkohol theilweise anhängen, so schüttelt man denselben mit trockenem Bleiweiss so lange, als dasselbe noch gebräunt wird, lässt absetzen und rectificirt die Flüssigkeit in gelinder Wärme.

Eigenschaften. Der Schwefelkohlenstoff ist eine farblose, leicht bewegliche, durchsichtige Flüssigkeit, welche das Licht sehr stark bricht. Ihr spec. Gewicht ist = 1,272. Der Schwefelkohlenstoff riecht eigenthümlich unangenehm, schmeckt unangenehm gewürzhaft stechend und ist höchst flüchtig, indem er schon bei 46°,6 C. siedet. Bei'm Verflüchtigen erzeugt er eine bedeutende Temperatur-Erniedrigung, die bis zu — 60° C. sinken kann. Gefriert noch nicht bei — 52° C. Er ist höchst brennbar, verbrennt mit blauer Flamme, ist unlöslich im Wasser, leicht löslich im Weingeist und Aether. Der Schwefelkohlenstoff ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für Schwefel und Phosphor. Mit den Sulfobasen, den Alkalisulfureten, verbindet das Carbonsulfid sich zu Salzen, den Sulfocarbonaten. Mit HS bildet es die Hydrothiocarbonsäure = HS,CS^2 oder die Rothsäure.

Prüfung. Der Schwefelkohlenstoff muss die angegebenen Eigenschaften haben und namentlich frei von Schwefelwasserstoff und gelöstem Schwefel sein, welcher letztere ihn gelb färbt. Man ermittelt die Gegenwart desselben durch trockenes Bleiweiss, welches vom Schwefelkohlenstoffe nicht braun gefärbt werden darf. Die kleinste Menge von Jod färbt den C^2S^4 violett.

Anwendung. Der Schwefelkohlenstoff dient als Einreibungsmittel. Im Grossen zum Ausziehen des Fettes aus den Knochen und fetter Oele aus Oelsamen.

Eine Abbildung und Beschreibung von E. Deis's Apparat zur Bereitung des C^2S^4 im Grossen siehe in J. R. Wagner's Jahresbericht der chemischen Technologie, f. 1861, S. 162, wo auch auf S. 486 der Apparat von Deiss zur Ausziehung der Fette und Oele durch C^2S^4 abgebildet ist; Lunge's Oelextractor Abbildung und Beschreibung ebend. f. 1863, S. 558.

Arsenbisulfid oder Zweifach-Schwefelarsen.

Arsenium bisulfuratum.

Syn.: Rothes Schwefelarsen. Sulfidum hyparseniosum. Arsenic rouge. Realgar. Rubinschwefel. Sandarach.

Formel. AsS^2. Aequivalent = 107.

Geschichtliches. Das rothe Schwefelarsen war schon in den ältesten Zeiten bekannt.

Vorkommen. Es findet sich in der Natur krystallisirt in Siebenbürgen.

Darstellung. Wenn Schwefel mit überschüssiger arseniger Säure zusammengeschmolzen wird, bildet sich Realgar.

Eigenschaften. Das natürliche rothe Schwefelarsen kommt in Formen des zwei- und eingliedrigen Systems, in schiefen rhombischen Säulen, krystallisirt vor, findet sich aber auch in derben Massen. Das künstlich dargestellte bildet feste Massen von rothbrauner Farbe und muschlichem Bruche. Es ist geruch- und geschmacklos, wirkt giftig, hat ein spec. Gew. = 3,544, ist unlöslich im Wasser, theilweise löslich in Salzsäure und vollkommen löslich im Königswasser. Erhitzt, schmilzt es leicht und verflüchtigt sich ohne Zersetzung. Von ätzenden Alkalien wird es mit Hinterlassung einer braunen noch niedrigeren Schwefelungsstufe des Arsens = As^6S gelöst.

Arsentrisulfid oder Dreifach-Schwefelarsen.

Arsenium trisulfuratum.

Syn.: Gelbes Schwefelarsen. Sulfidum arseniosum. Rauschgelb. Operment. Auripigmentum. Arsenic jaune. Orpiment.

Formel. AsS^3. Aequivalent = 123.

Geschichtliches. Auch das gelbe Schwefelarsen war schon in den frühesten Zeiten als Arsenicon bekannt.

Vorkommen. Das gelbe Schwefelarsen findet sich natürlich, seltener deutlich krystallisirt in Formen des zwei- und zweigliedrigen Systems, meist derb oder angeflogen.

Darstellung. Wenn man in eine wässrige Lösung der arsenigen Säure Schwefelwasserstoffgas leitet, so färbt sie sich gelb und lässt auf Zusatz von Salzsäure einen citronengelben Niederschlag von Dreifach-Schwefelarsen fallen. Im Grossen erhält man die Verbindung durch Zusammenschmelzen von Schwefel und rothem Schwefelarsen.

Eigenschaften. Das künstlich dargestellte Schwefelarsen stellt entweder ein schön citronengelbes Pulver oder eine feste ähnlich gefärbte Masse dar, von 3,48 spec. Gew. Im Uebrigen verhält es sich wie das rothe Schwefelarsen; ist aber leicht und vollständig in ätzenden Alkalien löslich, auch in Aetzammoniak und kohlensaurem Ammoniak. Es ist giftig.

Prüfung. Beide Schwefelarsenarten müssen die angegebenen Eigenschaften haben und sich namentlich leicht und vollständig verflüchtigen lassen. An Wasser dürfen sie nichts Lösliches abgeben; dies ist gewöhnlich bei dem gelben Schwefelarsen der Fall, wenn es durch Schmelzung oder Sublimation gewonnen worden und meist einen Ueberschuss an arseniger Säure enthält. Es wirkt besonders in diesem Falle sehr giftig.

Anwendung. Man gebraucht die Schwefelarsen-Verbindungen nur äusserlich.

Man erkennt die Schwefelarsen-Verbindungen theils an dem angegebenen chemischen Verhalten, theils indem man sie mit der dreifachen Menge Salpeter verpufft, wodurch sich Arsensäure und Schwefelsäure aus den Bestandtheilen des Schwefelarsens erzeugen. Die SO^3 wird dann ermittelt durch Barytsalze, welche die Schwefelsäure weiss fällen und die AsO^5 durch Silbersolution, welche in der Auflösung des verpufften Rücktandes einen rothbraunen Niederschlag hervorbringt.

Antimontrisulfid oder Dreifach-Schwefelantimon.

Stibium sulfuratum. Sulfure d'Antimoine. Sulfuret of Antimony.

Syn.: Sulfidum hypo-stibiosum. Anderthalb-Schwefelantimon. Sesquisulfuretum Stibii. Schwefelspiesglanz. Antimonium sulfuratum. Rohes Antimon. Antimonium crudum.

Formel. SbS^3. Aequivalent = 170.

Geschichtliches. Das schwarze Schwefelantimon ist schon den alten Griechen bekannt gewesen.

Vorkommen. Findet sich in der Natur als Grauspiesglanzerz sehr verbreitet. Aus ihm wird das rothe amorphe Schwefelantimon künstlich bereitet.

Darstellung.

a) des schwarzen Schwefelpiesglanzes, Stibium sulfuratum nigrnmm. Es wird gewonnen durch Schmelzen des natürlich vorkommenden Grauspiesglanzerzes, um es von erdigen Beimischungen zu befreien. Dies geschieht gewöhnlich in Gefässen mit durchlöchertem Boden, welche so gestellt sind, dass sie von den Seiten erhitzt werden können und das schmelzende Erz durch die Oeffnungen im Boden abfliessen kann.

Zum pharmaceutischen Gebrauche pflegt man die Verbindung auch durch Zusammenschmelzen von 10 Th. reinem Antimonmetall mit 4 Th. Schwefelblumen zu bereiten, deren Gemisch man in einem glühenden hessischen Schmelztiegel zum vollen Flusse bringt und erkalten lässt. Man gibt die Masse such wohl in einen Schmelztiegel, bedeckt sie mit einer Lage verknistertem Kochsalz und setzt den Tiegel einem allmälig verstärkten Kohlenfeuer aus.

Erklärung. Die angegebenen Verhältnisse sind die genauen der Zusammensetzung des Präparats. Etwas mehr hinzugesetzter Schwefel verdampft bei'm Schmelzen; überschüssiges Antimonmetall findet sich nach dem Erkalten als der specifisch schwerere Theil am Boden des Tiegels und wird durch einen Hammerschlag vom Schwefelantimon getrennt.

Eigenschaften. Das natürlich vorkommende SbS^3 krystallisirt meist in langen geraden rhombischen Säulen mit den Flächen des Octaëders combinirt. Das künstlich geschmolzene bildet strahlig-krystallinische Massen von blaugrauer Farbe und metallischem Glanze. Es ist undurchsichtig, spröde, färbt ab und hat ein spec. Gewicht = 4,62 (natürliches), bis 4,752 (geschmolzen gewesenes). Das natürliche liefert ein schwarzes, das künstlich dargestellte ein ähnlich gefärbtes Pulver mit einem Stich in's Rothbraune. Es ist geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser und Weingeist, an der Luft unveränderlich und bei schwacher Rothglühhitze schmelzbar; in höherer Temperatur verflüchtigt es sich allmälig in offenen, nicht in bedeckten Gefässen. Von kochender Salzsäure wird es unter Schwefelwasserstoff-Entwickelung gänzlich gelöst. Durch Kochen mit Aetzkalilauge wird es theilweise aufgelöst und zersetzt.

Prüfung. Das durch Ausschmelzen des natürlichen Grauspiesglanzerzes gewonnene Schwefelantimon ist selten rein; man zieht das durch schönes, strahlig-krystallinisches Gefüge ausgezeichnete vor. Die gewöhnlichen Verunreinigungen sind die mit den Sufureten des Eisens, Bleis, Kupfers und Arsens. Wenn die beiden ersten in grösserer Menge vorhanden sind, so erscheint der durch Verpuffen von Schwefelantimon und Salpeter erhaltene Rückstand gelb. Reines Schwefelantimon muss sich in kochender Salzsäure vollkommen auflösen. Findet sich ein metallischer Rückstand, so kann derselbe Antimonmetall sein; ist er gelb, Schwefelarsen. Trübt sich die Salzsäure, der man am Ende des Kochens etwas Salpetersäure zutröpfelt, um eine vollkommene Lösung zu bewirken, bei'm Erkalten, so verräth dies einen Gehalt an Blei. Die salzsaure Lösung mit Schwefelammonium versetzt, muss einen orangerothen Niederschlag geben, der sich in einem Uebermass des Fällungsmittels wieder vollkommen auflöst; bleibt ein dunkler Rückstand, so ist dieser wahrscheinlich Schwefeleisen oder Schwefelblei oder Schwefelkupfer. Der Arsengehalt kann auch ermittelt werden durch den knoblauchartigen Geruch, wenn man Schwefelantimon mit Soda auf der Kohle vor'm Löthrohre behandelt: oder wenn man die durch Verpuffung mit Salpeter erhaltene Masse im Wasser auflöst, genau mit Salpetersäure sättigt, filtrirt und die neutrale Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt. Entsteht hierdurch ein rothbrauner Niederschlag, so zeigt derselbe den Arsengehalt bestimmt an. Besser ist es, das fein zerriebene Schwefelantimon mit salpetersaurem Natron nebst kohlensaurem Natron im Porzellantiegel zu schmelzen, die erkaltete Schmelze mit Wasser auszulaugen, dem man etwas Weingeist zusetzt; das vorhandene Arsen geht als arsensaures Natron in Lösung und kann jetzt nach Verjagung der NO^5 durch SO^3 mittelst des Marsh'schen Apparat u. s. w. erkannt werden.

Anwendung. Das schwarze Schwefelspiesglanz wird im höchst fein präparirten Zustande, als Stibium sulfuratum nigrum laevigatum, innerlich angewandt. Es darf ein solches Pulver keine metallisch-glänzenden Theilchen mehr zeigen. Nach einigen Dispensatorien soll nur das durch Zusammenschmelzen gewonnene Präparat zum innerlichen Gebrauche verwandt werden. Das natürlich vorkommende Schwefelantimon dient zur Darstellung des Antimons und vieler Antimonpräparate.

b) Darstellung des rothen Schwefelspiesglanzes. Stibium sulfuratum rubeum.

Syn.: Antimonsulfid auf nassem Wege. Oxydfreier Kermes.

Ein Theil feingepulvertes, arsenfreies Schwefelantimon, 4 Theile Aetzkalilauge von 1,25 spec. Gew. und 12 Theile Wasser werden gemischt eine halbe Stunde lang in einem blanken eisernen Gefässe gekocht, dann mit 50 Theilen Wasser verdünnt und filtrirt. Die klare Lösung schlägt man mit verdünnter Schwefelsäure nieder, giesst die Flüssigkeit vom Niederschlage ab und kocht denselben mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure aus. Nach dem Auskochen wird er vollständig ausgewaschen und getrocknet.

Erklärung. Wenn Antimonsulfid und Kalilauge mit einander gekocht werden, so bildet sich Schwefelkalium und Antimonoxyd durch einen Austausch der Bestandtheile beider angewandten Stoffe, der sich aber nicht auf die ganze Menge des angewandten Schwefelantimons erstreckt, wie folgende Gleichung zeigt:

$$4(SbS^3) + 3KO = SbO^3 + 3KS + 3SbS^3$$

Von den 3 Aequivalenten SbS^3 verbinden sich 2 Aeq. mit 1 Aeq. gebildeten Antimonoxydes zu einem grünlich-gelben Körper, der ungelöst bleibt und Spiesglanzsafran, Crocus Antimonii, genannt wird; er enthält ausserdem Antimonoxydkali. Das noch übrige Aequivalent Schwefelantimon geht mit dem gebildeten Schwefelkalium eine lösliche Verbindung ein $= 3KS + SbS^3$. Die Verhältnisse können hier nur annähernd angegeben werden, da sie durch verschiedene Umstände eine Veränderung erleiden.

Wird die Lösung $3KS + SbS^3$ mit Schwefelsäure zersetzt, so bildet sich aus der Verbindung KS durch Wasserzersetzung Kali, welches mit der Schwefelsäure zu schwefelsaurem Kali sich vereinigt und Schwefelwasserstoff wird als Gas frei. Das schwefelsaure Kali ist nicht fähig, das SbS^3 in Lösung zu halten und lässt dasselbe als rothbraunen Niederschlag fallen, welcher, um etwas gebildetes Antimonoxydkali zu entfernen, mit überschüssiger Schwefelsäure gekocht und gut ausgewaschen wird.

Eigenschaften. Ein rothbraunes, lockeres, geschmack- und geruchloses Pulver. Es enthält Wasser, welches bei 125° C. entweicht. Im Wasser und Weingeist ist es unlöslich; in kochender Lösung von kohlensaurem Kali löst es sich auf und fällt bei'm Erkalten wieder nieder. In Salzsäure löst es sich bei Wär-

meunterstützung vollständig unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas auf.

Prüfung. Es darf kein Antimonoxyd enthalten, welches durch eine verdünnte Lösung von Weinsäure aus dem Präparate aufgenommen und in der Lösung durch Schwefelwasserstoffgas erkannt wird. Auf übrige Verunreinigungen wird es wie Stib. sulf. nigr. geprüft.

Beide, das schwarze und rothe Schwefelantimon haben gleiche procentische Zusammensetzung und unterscheiden sich nur durch die mehr oder weniger feine Zertheilung; das künstlich dargestellte schwarze Schwefelantimon kann durch höchst feines Reiben ebenfalls in ein rothbraunes Pulver verwandelt werden. Das gefällte Schwefelantimon nennt man auch amorphes Antimonsulfid.

Der rothbraune Niederschlag, welcher durch Schwefelwasserstoffgas aus den Lösungen der Antimonoxydsalze gewonnen wird, ist von dem Obigen verschieden. Er ist ein Antimonsulfidhydrat, welches sein Wasser erst bei 300° C. fahren lässt und dann schwarz wird. Man erkennt das Schwefelantimon vor dem Löthrohre auf der Kohle, wodurch der Schwefel zu schwefliger Säure verbrennt und die Kohle mit weissem Antimonoxyd beschlagen wird. Bei seiner Auflösung in kochender Salzsäure entwickelt das Schwefelantimon Schwefelwasserstoffgas und die Lösung verhält sich dann wie die des Antimonchlorürs.

Mineralkermes.

Kermes minerale. Kermès mineral.

Syn.: Sulfur stibiatum rubeum. Stibium sulfuratum cum Stibio oxydato. Rothbraunes Schwefelspiesglanz. Antimonium sulfuratum fuscum. Sulfure brun d'antimoine. Precipitated sulfur of antimony. Cartheuserpulver. Pulvis Carthusianorum.

Formel. $SbS^3 + xSbO^3$.

Geschichtliches. Glauber bereitete schon 1658 Mineralkermes; die deutliche Vorschrift zu demselben gab jedoch erst Lemery 1702.

Darstellung. Aelteste Methode nach Glauber, Simon und La Ligerie. Man kocht feingepulvertes graues Schwefelantimon längere Zeit mit wässerigem kohlensauren Kali

oder kohlensauren Natron, filtrirt kochend und lässt zur Abscheidung des Kermes langsam erkalten. Die von dem niedergefallenen Kermes abfiltrirte, noch alkalisch reagirende Flüssigkeit wird mit dem ungelöst gebliebenen Rückstande gekocht und heiss filtrirt; sie setzt wieder Kermes ab. So noch einige Male. La Ligerie nahm auf 1 Th. SbS^3 4 Th. KO,CO^2 und 16 Th. Wasser.

Die badische Pharmacopöe (1841) hat 1 Pfund rohes feingepulvertes SbS^3, 4 Pfund Kali carbon. e tartaro, 16 Pfund Wasser zum Kochen und 16 Pfund Wasser zur Aufnahme des Filtrats. Der auf dem Filter gebliebene Rückstand wird noch einmal mit 4 Pfund Kali carbon. e tart. und 16 Pfund Wasser gekocht nnd wie oben verfahren. Beide Niederschläge werden vereinigt.

Die Pharmacopöe f. d. K. Hannover (1861) hat 1 Th. Stibium sulfurat. nigr. laevigat., 4 Th. Kali carb. depur. u. 60 Th. Wasser. Sie werden im Eisenkessel unter fortwährendem Rühren mit einem Eisenspatel ½ Stunde lang gekocht, während das verdampfte Wasser ersetzt wird. Die Flüssigkeit wird siedend heiss in ein gläsernes oder irdenes Gefäss filtrirt, dieses nach dem Filtriren durch einen Kork verschlossen und das Filtrat langsam erkalten gelassen. Nach 24 Stunden wird die Flüssigkeit von dem zu Boden gesunkenen Kermes abgehebert, mit dem bei'm Filtriren gebliebenen Rückstande wie früher ½ Stunde lang gekocht, siedend filtrirt und diese Operation mit der von dem auf's Neue entstandenen Niederschlag getrennten Flüssigkeit und dem auf dem Filter gebliebenen Rückstande zum dritten Male wiederholt. Die alkalische Flüssigkeit wird von dem Niederschlage entfernt und weggegossen, die drei erhaltenen Niederschläge werden in einem Glashafen vereinigt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis dieses nicht mehr alkalisch reagirt, auf einem Filter gesammelt und bei höchstens 30° C. getrocknet.

Erklärung. Bei'm Kochen zersetzt sich ein Theil des kohlensauren Kalis mit Schwefelantimon in Schwefelkalium und Antimonoxyd. Das Schwefelkalium löst etwas Schwefelantimon auf, das überschüssige kohlensaure Alkali etwas Antimonoxyd, so dass in der heissen Flüssigkeit Antimonoxydkali und Schwefelantimon-Schwefelkalium neben überschüssigem kohlensauren Kali gelöst sind.

$$4(KO,CO^2 + SbS^3) = KO,SbO^3 + 3(KS,SbS^3) = 4CO^2.$$

Bei'm Erkalten fällt der grösste Theil des gelösten Dreifach-Schwefelantimons als amorphes rothbraunes Pulver nieder, zugleich auch das gelöste Antimonoxyd in farblosen mikroskopischen Prismen.

Dieser Vorgang wiederholt sich bei den späteren Kochungen, da überschüssiges Schwefelantimon ungelöst und überschüssiges kohlensaures Kali gelöst blieb. In dem zuletzt bleibenden ungelösten Rückstande findet sich neben SbS^3 auch etwas SbO^3 und Kali.

Andere Chemiker lassen das SbS^3 mit kohlensaurem Natron kochen, so Cluzel, welcher 1 Theil graues SbS^3 mit 20 Th. krystallisirten kohlensauren Natrons und 100 Th. Wasser kochen lässt; dieser Kermes enthält nach Gay-Lussac 30 Proc. Antimonoxyd. Der Kermes der VI. Ausgabe der Pharmac. boruss. wurde durch einmaliges, 2 Stunden dauerndes Kochen einer Unze Stib. sulf. nigr. laev. mit 24 Unzen Natrum carb. crud. und 240 Unzen Wasser bereitet.

Auch auf trockenem Wege, durch Zusammenschmelzen von SbS^3 mit kohlensaurem Kali oder kohlensaurem Natron und Schwefel und Auskochen der Schmelze kann Kermes gewonnnen werden (so der Kermès par la voie sèche der Franzosen).

Eigenschaften des Mineralkermes. Ein rothbraunes, zartes leichtes Pulver, von sammetartigem Ansehen, ohne Geruch und Geschmack, bei mikroskopischer Betrachtung amorphe braune Kügelchen von SbS^3 und farblose prismatische Kryställchen von SbO^3 zeigend. Unlöslich im Wasser. Mit Weinsäurelösung geschüttelt, gibt es an dieselbe Antimonoxyd ab, erkennbar durch HS. In Salzsäure unter Entwickelung von HS-gas vollständig löslich. Unlöslich in Aetzammoniakflüssigkeit. Mit Kalilauge gekocht, löst es sich grösstentheils auf, mit Hinterlassung einer geringen Menge eines gelblichen Pulvers. In einer Glasröhre erhitzt, gibt der Kermes etwas Wasser ab, aber kein festes Sublimat und hinterlässt einen dem schwarzen SbS^3 ähnlichen Rückstand.

Unter Einfluss des Lichtes und der Luft oxydirt sich der Kermes und verbleicht.

Die Prüfung des Kermes ergibt sich aus dem eben Mitgetheilten.

Anwendung. Innerlich. Wegen seines Oxydgehaltes wirkt er schon in geringen Gaben brechenerregend.

Antimonpentasulfid oder Fünffach-Schwefelantimon.

Stibium sulfuratum aurantiacum. Persulfure d'Antimoine.

Syn.: Drittehalb-Schwefelantimon. Sulfidum stibicum. Goldschwefel. Sulfur auratum Antimonii. Sulfur stibiatum aurantiacum. Soufre doré.

Formel. SbS^5. Aequivalent = 202.

Entdecker. Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert.

Darstellung. Das später zu erwähnende Schwefelsalz, bestehend aus Antimonpentasulfid und Natriumsulfuret, das sogenannte Schlippe'sche Salz = $3NaS,SbS^5 + 18HO$ wird in seinem vierfachen Gewichte reinen Wassers gelöst, die Lösung filtrirt und mit dem 10fachen Gewichte des angewandten Salzes reinem Wasser verdünnt. Die erhaltene Lösung fällt man vollständig mit verdünnter arsenfreier Schwefelsäure, welche aus 1 Th. concentrirter Schwefelsäure und 8 Th. Wassers bereitet worden ist. Man nimmt die Fällung, des entweichenden Schwefelwasserstoffs wegen, in einem hinreichend geräumigen Gefässe und unter freiem Himmel oder unter einem gutziehenden Rauchfange vor. Das erhaltene Präcipitat wird mit kaltem Wasser so lange ausgewaschen, bis dasselbe völlig geschmacklos abläuft, dann im Schatten und bei gelinder Wärme getrocknet.

Erklärung. Wenn zur Lösung des Fünffach-Schwefelantimon-Schwefel-Natriums verdünnte Schwefelsäure bis zur schwachsauren Reaction der Flüssigkeit gegossen wird, so zersetzt sich das Natriumsulfuret und das seines Lösungsmittels beraubte Antimonpentasulfid scheidet sich als Niederschlag ab.

$$3NaS,SbS^5 + 3(HO,SO^3) = SbS^5 + 3(NaO,SO^3) + 3HS.$$

Das Schwefelwasserstoffgas entweicht und das schwefelsaure Natron bleibt in Lösung.

Eigenschaften. Der Goldschwefel ist ein feines, lockeres, lebhaft orangerothes Pulver, ohne Geschmack und Geruch, unlöslich in kaltem Wasser und Weingeist. Er löst sich in Aetzammoniak, Kali- und Natronlauge vollständig, in kochender Salzsäure unter Abscheidung von Schwefel und Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas. Weinsäure entzieht ihm kein Antimonoxyd. Durch längere Einwirkung von sauren Substanzen zersetzt er sich aber unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas und Bildung von

Antimonoxyd. Bei'm Erhitzen in der Glasröhre zerlegt er sich in graues Schwefelantimon = SbS^3 und freien Schwefel.

Prüfung. Die angegebenen Eigenschaften dienen zugleich, die Güte des Goldschwefels zu erkennen. Man hat ferner darauf zu sehen, dass er gut ausgewaschen sei. Bleibt bei'm Auflösen im Aetzammoniak ein rothbrauner Rückstand, der sich wie Kermes verhält, so enthielt er zu wenig, bleibt ein weisser oder hellgelber flüchtiger Rückstand, der sich wie Schwefel verhält, so enthielt er zu viel Schwefel und war nicht nach der angegebenen Methode bereitet.

Anwendung. Der Goldschwefel wird am besten in Pulverform innerlich angewandt. Mit manchen Substanzen in Verbindung gebracht, erleidet er eine Zersetzung. Eine Mischung aus gleichen Theilen Sulfur auratum und Quecksilberchlorür ist als Pulvis alterans Plumeri bekannt. Sie darf nicht lange gemischt vorräthig gehalten werden, weil sich ihre Bestandtheile gegenseitig bald in Schwefelquecksilber und Antimonchlorür zerlegen.

Quecksilbersulfid oder Schwefelquecksilber.

Hydrargyrum sulfuratum. Sulfure de Mercure. Sulfuret of Mercury.

Syn.: Sulfidum hydrargyricum. Sulfuretum hydrargyricum.

Formel. HgS. Aequivalent = 116.

Geschichtliches. Der Zinnober war schon den alten Aegyptiern bekannt.

a) Rothes Quecksilbersulfid.

Hydrargyrum sulfuratum rubrum. Sulfure de Mercure rouge. Red Sulfuret of Mercury.

Syn.: Zinnober. Cinnabaris. Cinnabre. Cinnabare. Vermillon.

Vorkommen. Der Zinnober findet sich in der Natur gebildet, theils krystallisirt, theils derb oder als Anflug.

Darstellung. Ein Gemisch von 1 Th. Schwefelblumen mit 6 Th. Quecksilber wird in einen erhitzten Tiegel getragen; hier verbinden sich beide unter schwacher Explosion. Dann wird der Tiegel mit einem Deckel bedeckt, um die Schwefelflamme zu löschen. Die

erkaltete Masse wird zu höchst feinem Pulver zerrieben, in offenen Gefässen unter Umrühren so lange erhitzt, bis aller Schwefel verflüchtigt ist, und endlich der Sublimation unterworfen.

Auch auf nassem Wege lässt sich der Zinnober gewinnen, z. B. durch Digestion des frischgefällten weissen Quecksilberpräcipitats mit Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium bei 40—50° C. (Liebig); oder durch längeres Schütteln und Reiben einer Mischung von 30 Th. Quecksilber, 11 Th. Schwefelblumen, 8 Th. Aetzkali und 40 Th. Wasser. Da das Reiben lange fortgesetzt werden muss, so gibt man diese Mischung am besten in starke mit Kork verstopfte Flaschen, packt diese in kleine Kisten mit Sägespähnen fest und befestigt die Kisten an dem oberen Balken der Säge einer Sägemühle, um hier die gehörige Schüttelung zu erzielen (Th. Martius).

Erklärung. Die Verwandtschaft des Quecksilbers zum Schwefel ist sehr gross; bei'm gewöhnlichen Zusammenschmelzen beider entsteht schwarzes amorphes Schwefelquecksilber, welches durch längeres Erhitzen von seinem überschüssigen Schwefel befreit werden muss. Durch Sublimation wird die Vereinigung beider inniger und die rothe Verbindung erzeugt. Bei der Bereitung auf nassem Wege bildet sich Schwefelkalium, welches die innige Vereinigung von Schwefel und Quecksilber befördert.

Eigenschaften. Der natürliche Zinnober, Cinnabaris nativa, krystallisirt in schön rothen, oft durcheinenden Rhomboëdern und in den zu diesem System gehörigen Abänderungen. Der künstlich sublimirte, Cinnabaris factitia, stellt eine nicht so schön rothe, strahlig-krystallinische Masse dar, welche durch lange fortgesetztes Reiben, Präpariren, weit lebhafter roth wird. Er erreicht aber selten die schöne Farbe des auf nassem Wege dargestellten. Der Zinnober ist geschmack- und geruchlos, von 8,12 spec. Gewicht, unlöslich im Wasser, Weingeist, verdünnten Säuren und Alkalien. Bei'm Erhitzen wird er dunkler und verdampft ohne Zersetzung; ein stark erhitzter Zinnober, in kaltes Wasser geworfen, bleibt schwarz. Im Königswasser ist der Zinnober löslich.

Prüfung. Auf Kohlen oder in der Glasröhre erhitzt, muss der Zinnober vollständig sich verflüchtigen; eine Reduction zu Metall oder ein gelber Beschlag auf der Kohle zeigt Mennige an. An Salpetersäure oder Salzsäure, mit denen er digerirt wurde, darf er

nichts durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium Fällbares abgeben.

Anwendung. Der Zinnober wird innerlich in Pulverform gegeben; auch in Abkochungen, z. B. im Decoctum Zittmanni (der hannöv. Pharm., nicht der preuss.). Wichtiger ist seine Anwendung als schöne rothe Farbe.

b) Schwarzes Quecksilbersulfid.

Hydrargyrum sulfuratum nigrum. Sulfure noir de Mercure. Black Sulfuret of Mercury.

Syn.: Schwarzes Schwefelquecksilber. Amorphes Quecksilbersulfid. Quecksilbermohr. Mineralischer Mohr. Aethiops mineralis seu mercurialis. Aethiops mineral ou mercuriel.

Entdecker. Harris lehrte es auf die jetzt gebräuchliche Weise bereiten im Jahre 1689.

Darstellung. Gleiche Theile Quecksilber und Schwefel werden in einer steinernen Reibschale, welche im Verhältniss sehr flach ist, mit einem breiten Pistill so lange gerieben, bis das Quecksilber vollkommen für das Auge verschwunden ist. Man kann diesen Process beschleunigen durch gelindes Erwärmen der Reibschale und pflegt das Gemisch von Zeit zu Zeit mit etwas Wasser zu befeuchten. Noch leichter wird die Verbindung bewirkt, wenn man die Mischung mit etwas Schwefelammonium befeuchtet. Es ist jedoch vorzuziehen, die Vereinigung nur durch fleissiges Reiben ohne alle andere Hülfsmittelchen zu bewirken.

Eigenschaften. Der Quecksilbermohr, nach obigen Verhältnissen bereitet, besteht aus Schwefelquecksilber mit überschüssigem Schwefel gemengt und unterscheidet sich hierdurch von dem durch Schwefelammonium in löslichen Quecksilberoxydsalzen entstehenden schwarzen Niederschlage. Der durch Reiben entstandene Quecksilbermohr stellt ein schwarzes, schweres, geschmack- und geruchloses Pulver dar. Er ist unlöslich im Wasser und wässerigen Säuren. In gewöhnlicher Temperatur entzieht ihm Aetzkalilauge nur Schwefel, mit concentrirter kochender gibt er ein aus Quecksilbersulfid und Kaliumsulfuret bestehendes Salz. In der Wärme verflüchtigt er sich völlig; an der Luft erhitzt, verbrennt anfangs der überschüssige Schwefel mit blauer Flamme.

Prüfung. Mit der Loupe besehen, dürfen sich im Quecksilbermohr keine Queckilberkügelchen erkennen lassen. Verdünnte Salpetersäure darf dem Aethiops ebenfalls kein Quecksilber entziehen. Im eisernen Löffel erhitzt, darf er keinen Rückstand lassen. Durch Zusammenschmelzen des Quecksilbers und Schwefels lässt sich die Verbindung zwar viel leichter bewirken, aber ein so bereiteter Mohr darf nicht angewandt werden; er ist dann mehr grauschwarz, gewichtiger und wird meist durch Kochen mit Aetzkalilauge in rothes Quecksilbersulfid umgewandelt.

Anwendung. Der Quecksilbermohr wird zum innerlichen Gebrauche angewandt. Er ist ein Bestandtheil des Schwefelantimon-Schwefelquecksilbers, Hydrargyrum sulfurato-stibiatum, welches schon lange Zeit als Spiesglanzmohr, Aethiops antimonialis, bekannt und gebraucht worden ist. Die Bestandtheilverhältnisse zu beiden Aethiops-Arten werden von den Landespharmacopöen festgestellt. Nach den mehrsten Pharmacopöen wird der Aethiops antimonialis bereitet durch inniges Mischen von 2 Theilen schwarzen Schwefelantimon, 1 Theil Schwefel und 1 Theil Quecksilber, bis letzteres selbst mit der Loupe nicht mehr bemerkt werden kann; andere lassen nur 2 Theile Schwefelantimon und 1 Theil Quecksilber bis zur Tödtung des letzteren mischen. Die hannöversche Pharmacopöe lässt gleiche Theile Stib. sulf. nigr. laevigatum und Hydrargyrum sulf. nigr. innigst mischen. Diese Aethiops-Arten sind dann sehr verschieden. Der erstere und letztere ist ein Gemisch aus gleichen Theilen amorphen Quecksilbersulfid und schwarzem Schwefelantimon; der mittlere ein inniges Gemenge von metallischem Quecksilber und Schwefelantimon. Er muss stets ein schweres schwarzes Pulver darstellen und mit der Loupe keine Quecksilberkügelchen erkennen lassen. Zur Erkennung der Quecksilbersulfide schlägt man verschiedene Wege ein. Der Zinnober ist an seinem Verhalten in der Hitze und zu Säuren leicht von andern rothen Körpern zu unterscheiden. Durch Königswasser wird sein Quecksilber in Chlorid umgewandelt und der Schwefel entweder als solcher ausgeschieden oder zu Schwefelsäure oxydirt. Das gelöste Quecksilberchlorid erkennt man durch HS und die Gegenwart der Schwefelsäure durch Barytsalze. Das schwarze Schwefelquecksilber erkennt man an seinem Verhalten bei'm Glühen in der Glasröhre, wodurch es zu rothem Queecksilbersulfid sublimirt, begleitet von dem vorhandenen überschüssigen Schwefel.

C. Verbindungen der zweiten Ordnung.

Die Verbindungen zweiter Ordnung entstehen, wenn zwei Verbindungen erster Ordnung sich mit einander vereinigen. Hierher gehören vor allem die gewöhnlichen Salze, die man nach der Natur ihres gemeinschaftlichen electro-negativen Elementes in Sauerstoffsalze, Chlorsalze, Schwefelsalze u. s. w. eintheilt.

I. Sauerstoffsalze.

Verbindungen einer Sauerstoffsäure mit einer Sauerstoffbase.

a) Kohlensaure Salze.

Sie werden an ihrer unter Brausen stattfindenden Lösung in verdünnter Salpetersäure oder Salzsäure erkannt; das entwickelte Gas ist farblos, von prickelnd säuerlichem Geruche und trübt Kalkwasser, Barytwasser oder Bleiessig. Die Lösung der im Wasser löslichen kohlensauren Salze trübt dieselben Reagentien.

Wasserfreies kohlensaures Ammoniak = H^3N,CO^2.

Bringt man Ammoniakgas und Kohlensäuregas im wasserfreien Zustande zusammen, so bildet sich diese Verbindung. Weisse, feste, nach Ammoniak riechende Masse, von stark alkalischer Reaction, bis über 60° C. erhitzt verdampfend, unter 60° C. sich wieder verdichtend. Unzersetzt sublimirbar. Besteht aus 1 Volum Kohlensäuregas und 2 Volumen Ammoniakgas.

Einfach kohlensaures Ammoniumoxyd.

Formel = H^4NO,CO^2. Aequivalent = 48.

In Verbindung mit wasserfreiem kohlensauren Ammoniak = H^3N,CO^2 bildet es ein krystallinisches unzersetzt sublimirbares Salz = $H^3N,CO^2 + H^4NO,CO^2$, das an der Luft zerfliesst, leicht im Wasser löslich ist, aber aus der wässerigen Lösung nicht wieder erhalten werden kann, indem bei'm Verdunsten derselben Ammoniak entweicht, während saures kohlensaures Ammoniak hinterbleibt.

Das Salz $H^3N,CO^2 + H^4NO,CO^2 = 2(H^3N,CO^2) + HO$ entsteht bei'm gelinden Erwärmen des officinellen anderthalb kohlensauren Ammoniaks, dessen Formel $2H^3N,3CO^2 + 2HO = 2H^4NO,3CO^2$ ist. Dabei entweicht anfangs Kohlensäure und später sublimirt sich das wasserhaltige einfach kohlensaure Ammoniak.

Doppelt kohlensaures Ammoniumoxyd.

Bei'm Verwittern des officinellen anderthalb kohlensauren Salzes (wenn dieses in schlecht verschlossenen Gefässen aufbewahrt wird), oder bei'm Fällen der wässerigen Lösung desselben durch Weingeist, oder bei'm langsamen Abdunsten dieser wässerigen Lösung hinterbleibt zweifach kohlensaures Ammoniumoxyd = $H^4NO,HO,2CO^2$. Man kennt Verbindungen desselben mit mehr oder weniger Krystallwasser. Das zweifach kohlensaure Ammoniumoxyd ist geruchlos, schmeckt nicht alkalisch und verdunstet nur langsam. Es besitzt dieselbe Krystallform wie das doppelt kohlensaure Kali (zwei- und eingliedrig) und löst sich erst in 6 Theilen Wasser von 13° C. Schon bei 40° C. entwickelt es viel Kohlensäure.

Anderthalbkohlensaures Ammoniumoxyd.

Ammonium sesquicarbonicum. Carbonate d'Ammoniaque. Carbonate of Ammonia.

Syn.: Kohlensaures Ammoniak. Ammonium carbonicum. Sesqui-Carbonas ammonicus. Trocknes flüchtiges Laugensalz. Sal Alkali volatile siccum.

Formel. $2H^4NO,3CO^2$ oder $2H^3N,2HO,3CO^2$. Aeq. = 118. Das Salz kann als eine Verbindung von kohlensaurem Ammoniak mit doppelt kohlensaurem Ammoniumoxyd = $H^3N,CO^2 + H^4NO,HO,2CO^2$ angesehen werden.

Entdecker. Raimund Lull stellte es im 13. Jahrhundert aus dem Harn dar.

Vorkommen. Es bildet sich überall, wo stickstoffhaltige Körper entweder faulen oder durch trockene Destillation zersetzt werden.

Darstellung. Ein Theil Chlorammonium wird mit 2 Theilen trockener Kreide (kohlensaurem Kalk) innig gemengt und aus irdenen oder gläsernen Retorten mit angelegter Vorlage destillirt.

Erklärung. Bei diesem Processe entweicht anfangs freies Ammoniak und Wasser und später sublimirt anderthalb kohlensaures Ammoniak.

$$3(H^4NCl) + 3(CaO,CO^2) = 3(CaCl) + (2H^4NO,3CO^2) + H^3N + HO.$$

Eigenschaften. Es wird in weissen durchscheinenden, harten trockenen Massen erhalten, von faserigem Gefüge, welche stark nach Ammoniak riechen, alkalisch schmecken, in 4 Theilen Wasser von

13° C. und in 2 Theilen Wasser von 49° C. löslich sind. Aus diesen Auflösungen krystallisirt es in rhombischen Octaëdern. Im Weingeist ist es unlöslich. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es flüchtig; es zersetzt sich an der Luft, indem einfach kohlensaures Ammoniak entweicht, Wasser angezogen und fast geruchloses, schwerlösliches zweifach kohlensaures Ammoniumoxyd gebildet wird. Man bewahrt es daher in sorgfältig verschlossenen Gefässen auf. Behandelt man das Salz mit weniger Wasser, als zur völligen Lösung erforderlich ist, so zieht letzteres einfach kohlensaures Ammoniak aus und lässt zweifach kohlensaures Ammoniak zurück.

Prüfung. Es muss sehr weiss hart und trocken sein, stark nach Ammoniak riechen, sich im Löffel über der Spiritusflamme vollkommen verflüchtigen und in 3 Theilen Wasser löslich sein, sonst ist es durch Lufteinwirkung zersetzt. In der Lösung darf durch Schwefelammonium kein dunkelfarbiger Niederschlag von Schwefelmetallen erzeugt werden und in der mit Salpetersäure gesättigten Lösung darf durch Silberlösung kein Chlorgehalt angezeigt werden, sonst enthielt es Salmiak. Früher zeigte das fabrikmässig bereitete kohlensaure Ammoniak nicht selten eine schwarze Kruste von metallischem Blei, welche von den in den Fabriken benutzten bleiernen Vorlagen herrührte. Als Verunreinigungen finden sich zuweilen: Kalk, Chlorcalcium, schwefelsaures und unterschwefligsaures Ammoniak, letzteres durch Schwärzung des salpetersaures Silberoxyds erkennbar.

Anwendung. Das kohlensaure Ammoniak wird für sich innerlich und äusserlich benutzt, selten zur Darstellung von Ammoniaksalzen, häufig von Zuckerbäckern zum Auftreiben des Teigs. Eine filtrirte Auflösung des kohlensauren Ammoniaks in 5 Theilen destillirtem Wasser ist als kohlensaure Ammoniakflüssigkeit, Liquor Ammonii carbonici, Spiritus salis amoniaci aquosus, gebräuchlich; sie sei farblos, von der Eigenschaft des kohlensauren Ammoniaks und einem specifischen Gew. = 1,065.

Man erkennt das kohlensaure Ammoniak an seiner Flüchtigkeit, seinem starken Ammoniakgeruch, dem Aufbrausen mit verdünnter Salpetersäure und dem gelben Niederschlage, welchen Platinchlorid in der mit Salzsäure neutralisirten Lösung hervorbringt.

Offa. Helmontii hiess früher der Niederschlag von zweifach kohlensaurem Ammoniumoxyd, welchen Weingeist in der wässerigen Lösung des 1½fachen kohlensauren Ammoniumoxyds erzeugt.

Brenzöliges kohlensaures Ammoniumoxyd.

Ammonium carbonicum pyro-oleosum.

Syn.: Hirschhornsalz. Sal volatile cornu cervi. Spiritus cornu cervi. Sel volatil de corne de cerf.

Darstellung. Wenn thierische stickstoffhaltige Körper, wie Knochen, Klauen u. s. w. der trockenen Destillation unterworfen werden, so erhält man neben brenzlichem Thieröl eine ammoniakalische Flüssigkeit und ein Sublimat von Ammoniaksalz, zu dessen Darstellung man früher Hirschhorn benutzte, während man es jetzt gewöhnlich bei der Bereitung von Knochenkohle gewinnt. Das mit brenzlichem Oele sehr verunreinigte Salz wird durch mehrmalige Sublimation über Kreide und Kohlenpulver gereinigt, bis es fast weiss geworden ist.

Eigenschaften. Es kommt in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften mit dem reinen anderthalb kohlensauren Ammoniak überein, ist aber meist etwas gelblich gefärbt oder färbt sich mit der Zeit so und riecht zugleich stark nach ätherischem Thieröle.

Prüfung. Wie das reine Salz. Ein künstlich bereitetes brenzöliges kohlensaures Ammoniak, welches aus reinem kohlensauren Ammoniak mit ätherischem Thieröle bereitet worden, soll sich von dem echten durch einen Mangel an blausaurem Ammoniak unterscheiden. Dieses ist aber nicht richtig, da auch das durch Sublimation bereitete nicht immer einen Gehalt an Blausäure zeigt. Diesen entdeckt man durch Vermischen der Auflösung mit etwas Eisenchlorür-Chlorid und Ansäuern mit Salzsäure, wobei Berlinerblau hinterbleibt, wenn Blausäure vorhanden war.

Anwendung. Es wird theils für sich angewandt, theils dient es zur Darstellung anderer Arzneimittel.

Brenzölige kohlensaure Ammoniakflüssigkeit.

Liquor Ammonii carbonici pyro-oleosi.

Syn.: Rectificirter Hirschhorngeist. Spiritus cornu cervi rectificatus. Esprit de corne de cerf.

Darstellung. Die bei der trockenen Destillation thierischer Körper erhaltene wässerige Flüssigkeit ist gewöhnlich braun und wird nach Abscheidung von dem mechanisch beigemengten Thieröle einer ein- oder mehrmaligen Rectification unterworfen, bis sie nur

noch blassgelb gefärbt erscheint. Ihre Eigenschaften sind die einer wässrigen Auflösung des Hirschhornsalzes.

Kohlensaures Kali.

Kali carbonicum. Carbonate de Potasse. Sub-Carbonate of Potass.

Syn.: Kohlensaures Kaliumoxyd. Carbonas kalicus. Einfach oder basisch kohlensaures Kali. Kali subcarbonicum. Kohlensäuerliches Kali. Weinsteinsalz. Sal Tartari. Alkali vegetabile aëratum.

Formel. KO,CO^2. Aequivalent = 69,1.

Entdecker. Schon Dioscorides stellte dasselbe aus Weinstein dar.

Vorkommen. Das kohlensaure Kali ist ein Bestandtheil der Asche der meisten Pflanzen und wird gebildet aus den pflanzensauren Kalisalzen der Gewächse.

Darstellung.

1) Das rohe kohlensaure Kali, Kali carbonicum crudum, die rohe Pottasche, Cineres clavellati, gewinnt man durch Auslaugen der Asche von Pflanzen der Binnenländer; nicht alle Pflanzenaschen sind gleich reich an Kali. Die Lauge wird in eisernen Kesseln zur Trockene verdunstet und der trockene Rückstand so lange geglüht, bis er weiss erscheint.

2) Gereinigtes kohlensaures Kali, Kali carbonicum depuratum, kohlensaures Kali aus der Pottasche, Kali carbonicum e cineribus clavellatis, Purified Pearl Ash, gewinnt man, indem gute Pottasche mit ihrem gleichen Gewichte heissen Wassers angerührt und die Mischung einige Tage ruhig in die Kälte gestellt wird; die klar gewordene Lauge wird durch reine Leinwand oder weisses Fliesspapier filtrirt und entweder in blanken eisernen Töpfen zur Trockene verdunstet oder bis zum Krystallisiren gebracht, von der Mutterlauge getrennt und dann das krystallisirte Kali wie oben zur Trockene verdunstet.

3) Reines kohlensaures Kali, Kali carbonicum purum, kohlensaures Kali aus dem Weinstein, Kali carbonicum e Tartaro. Weinstein (weinsaures Kali) wird gepulvert und in von starkem Papier gedrehte Tuten gepackt, welche jede $\frac{1}{4}$—$\frac{1}{2}$ Pfund Weinstein enthält. Die Tuten werden dann

mit Wasser befeuchtet und in einen Windofen mit Kohlen geschichtet welche durch einige glühende Kohlen langsam entzündet werden. Nachdem die Kohlen verbrannt sind und keine Dämpfe mehr entweichen, werden die kohligen und zusammengebackenen Salzklumpen herausgenommen, sorgfältig von allen Aschentheilchen befreit und mit destillirtem Wasser ausgelaugt. Die ausgelaugte, klar filtrirte Flüssigkeit wird dann in Porzellanschalen zur Trockne verdunstet.

Die Glühung kann auch im hessischen Tiegel vorgenommen werden; man bringt den Weinstein in den mit weissem Papier ausgekleideten Tiegel, drückt das Ganze fest ein und glüht gelinde bis kein Rauch mehr austritt.

Die 6. Ausgabe der preussischen Pharmacopöe liess das Kali carbonicum purum durch Verglühen eines Gemisches aus 1 Theil reinem Kalisalpeter und 2 Theilen reinem Weinstein und Auslaugen des schwarzgrauen Rückstandes (des sogenannten schwarzen Flusses, Fluor niger) mit Wasser bereiten. Hierbei wird die Salpetersäure durch den Kohlenstoff der Weinsäure zerstört und es bleibt ein Gemenge von kohlensaurem Kali mit Kohle. Unter den entweichenden Gasen befindet sich etwas Ammoniak. Solches kohlensaures Kali kann noch salpetrigsaures Kali enthalten.

Die 7. Ausgabe der preussischen Pharmacopöe lässt das Kali carbonicum purum durch Erhitzen des reinen doppeltkohlensauren Kalis im blanken Eisengefäss bereiten.

Im Grossen wird auch aus Chlorkalium kohlensaures Kali in ähnlicher Weise gewonnen, wie aus NaCl die Soda (siehe diese); auch aus Feldspath durch Glühen derselben mit Kalk und Auslaugen.

Erklärung. In den Pflanzentheilen, besonders den saftreichen Kräutern, finden sich Salze aus Kali und Weinsäure, Citronensäure, Oxalsäure, Aepfelsäure u. s. w. gebildet. Bei'm Verbrennen der Pflanzensubstanzen werden die organischen Säuren zersetzt in flüchtige Produkte, die entweichen und Kohlensäure, welche theilweise mit dem Kali verbunden als kohlensaures Kali in der Asche zurückbleibt. Durch Auslaugen wird dieses sowohl als die anderen löslichen Salze: schwefelsaures Kali, Chlorkalium, Jodkalium, kieselsaures, phosphorsaures, mangansaures Kali u. s. w. aufgelöst. Meist ist diese Lauge aber auch durch nicht völlig zerstörte organische Theile braun gefärbt, daher das trockene Salz zur vollkommenen Zerstörung dieser Theile noch bis zur Weisse calcinirt wird.

Um aus dieser rohen Pottasche ein reines Kali zu gewinnen, löst man sie in gleichen Theilen Wasser, wobei schwefelsaures Kali theils ungelöst bleibt, theils bei'm Stehen der Lauge krystallinisch abgeschieden wird. Will man dieselbe auch vom Chlorkalium und Jodkalium ziemlich befreien und also ein reineres kohlensaures Kali gewinnen, so verdunstet man die Lauge zum Krystallisationspunkte, wobei kohlensaures Kali in Krystallen anschiesst und das Chlorkalium grösstentheils, das Jodkalium völlig in der Mutterlauge bleibt, die man zu manchen anderen Zwecken verwenden kann.

Auch dieses kohlensaure Kali ist zu allen pharm. Zwecken nicht hinreichend rein; ein reineres gewinnt man durch angegebene Behandlung aus dem Weinstein, der ein schwerlösliches saures weinsaures Kali ist. Der Process, welcher hier vorgeht, ist gleich dem in verkohlendem Holze; die Weinsäure zerfällt in flüchtige Produkte und Kohlensäure, welche letztere mit dem Kaliumoxyd verbunden bleibt. Obgleich dieses Kali reiner ist wie die früheren Arten, sind ihm doch noch gleich zu erwähnende Verunreinigungen eigen.

Eigenschaften. Die rohe Pottasche kommt in weissen, oft blaulich angelaufenen, festen, trockenen Massen vor. Die beiden übrigen Arten stellen weisse Pulver dar. Das kohlensaure Kali lässt sich aber auch in Krystallen erhalten, welche gerade rhombische Säulen mit den Oktaëderflächen zugespitzt, oder rhombische Oktaëder darstellen und 2 Atom Krystallwasser enthalten. Alle Arten ziehen die Feuchtigkeit der Luft mit Begierde an und lösen sich in ihrem gleichen Gewichte kalten Wassers; die rohe Pottasche aber nie vollkommen. Im Weingeist ist es unlöslich. Die Lösungen schmecken laugenhaft alkalisch und reagiren ebenso. Es hat ein spec. Gew. = 2,6. In starker Hitze schmilzt es, ist aber durch Hitze nicht zu zersetzen; erst bei Weissgluht verdampft es.

Prüfung. Da an diese verschiedenen Arten des kohlensauren Kalis nicht gleiche Ansprüche auf Reinheit gemacht werden, so sind auch die Prüfungen, welchen sie unterworfen werden, verschieden. Die Pottasche muss weiss und trocken sein, bei'm Digeriren mit gleichen Theilen Wasser keinen zu grossen Rückstand hinterlassen. Ihr Werth richtet sich nach der Menge Säure, welche sie zur Neutralisation erfordert. Bei'm Sättigen mit Säuren bleibt sie zwar nicht klar, darf aber nur wenige Flocken absetzen und nicht gallertartig werden, sonst enthält sie zu viel kieselsaures Kali. Das gereinigte kohlensaure Kali muss sich in gleichen Theilen Wasser völlig, unter Entwickelung von Wärme, lösen; auch

diese Lösung darf bei'm Sättigen mit Säuren nur unbedeutend sich trüben; die gesättigte Lösung darf ferner nur Spuren schwefelsauren Kalis durch Barytsalze zu erkennen geben; sie enthält aber stste Chlorkalium, welches bei'm gewöhnlichen Reinigungsprocesse nicht abgeschieden werden kann. Schwefelwasserstoff-Ammoniak darf die Farblosigkeit der Lösung nicht verändern. Das Weinsteinsalz muss frei von schwefelsaurem Kali und Chlorkalium sein und sich bei'm Sättigen mit einer Säure nicht trüben. Die durch Salpetersäure gesättigte Lösung gibt zwar zuweilen mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen Niederschlag, der aber meist Cyansilber ist, wenn das Salz durch Verbrennen des rohen Weinsteins bereitet wurde. Letzteres ist nämlich mit einem stickstoffhaltigen Körper (Hefe) verunreinigt, welche bei'm Glühen mit Kali Cyan bildet. Man überzeugt sich von der Gegenwart desselben, indem eine Quantität des Salzes mit Eisenchlorür-Chlorid gefällt wird, wo dann bei Cyangehalt der Niederschlag bei'm Auflösen in Salzsäure einen blauen Rückstand (Berlinerblau) hinterlässt.

Sollte das kohlensaure Kali kohlensaures Natron enthalten, so würde die concentrirte wässerige Lösung durch antimonsaures Kali krystallinisch gefällt werden. Ein Gehalt an kohlensaurem Kalk ergibt sich, wenn die mit Essigsäure gesättigte Lösung durch oxalsaures Kali getrübt wird; diese essigsaure Lösung ist auf Kupfer durch Kaliumeisencyanür zu prüfen. Man darf nicht versäumen, auf einen Gehalt an Salpetersäure oder salpetriger Säure zu prüfen (mit HO,SO^3 und FeO,SO^3). Auch Phosphorsäure ist häufig zugegen (Neutralisiren mit NO^5, Zusatz von AgO,NO^5 und sehr wenig Ammoniak, wo eigelber Niederschlag die PO^5 anzeigt).

Anwendung. Das kohlensaure Kali ist weniger als Arzneimittel für sich wichtig, denn als nothwendiges Material zur Darstellung vieler Präparate, zum Bereiten der Kalisalze, zum Präcipitiren von Metalloxyden u. s. w. Auch als Fluss- und Reductionsmittel wird es häufig angewandt.

Unter dem Namen Anthrakokali ist hier und da ein Mittel im Gebrauch, welches bereitet wird durch Zusammenreiben von 5 Th. höchst feinzerriebener Steinkohle mit 7 Th. schmelzenden Aetzkali. Wird dieser Mischung noch ½ Th. Schwefel zugesetzt, so entsteht das geschwefelte Anthrakokali. Das Anthrakokali gibt an Wasser Kalihydrat, kohlensaures Kali und braunes huminsaures Kali ab. Das geschwefelte Anthrakokali enthält ausserdem noch Schwefelkalium und unterschwefligsaures Kali.

Kohlensaure Kaliflüssigkeit.

Liquor Kali carbonici. Kali carbonicum solutum. Solution de Carbonate de Potasse. Solution of Subcarbonate of Potass.

Syn.: Weinsteinöl. Oleum Tartari per deliquium. Oil of Tartar.

Darstellung. Durch Auflösen von einem Theile reinen kohlensauren Kalis in 2 Theilen destillirtem Wasser und Filtriren der Flüssigkeit. Früher pflegte man das gereinigte kohlensaure Kali in den feuchten Keller zu stellen und das Zerflossene unter obigem Namen anzuwenden. Obgleich die neuen Dispensatorien statt der letzteren Methode die erstere eingeführt haben, so sind doch beide Präparate nicht gleich, indem das Kali im Keller mit der Feuchtigkeit auch zugleich Kohlensäure absorbirt; je nach der längeren Zeit, welche es im Keller zubrachte oder dem Reichthume der Luft an Kohlensäure, wird es ganz oder theilweise zu anderthalb kohlensaurem Kali umgeändert.

Eigenschaften. Die kohlensaure Kaliflüssigkeit nach der jetzigen Methode bereitet, muss klar sein, ein spec. Gew. = 1,330 bis 1,334 besitzen und die Eigenschaften des kohlensauren Kalis zeigen.

Man erkennt das kohlensaure Kali leicht an seinem Verhalten zu Weinsäure. Mit derselben bis zur sauren Reaction versetzt, muss es stark brausen und einen Niederschlag von saurem weinsauren Kali geben.

Doppelt-kohlensaures Kali.

Kali bicarbonicum. Bicarbonate de Potasse. Carbonate of Potass.

Syn.: Zweifach kohlensaures Kali. Bicarbonas kalicus. Neutrales kohlensaures Kali. Kali carbonicum perfecte saturatum. Säuerliches kohlensaures Kali. Kali carbonicum acidulum. Alcali vegetabile crystallisatum.

Formel. $KO,HO,2CO^2$. Aequivalent = 100,1.

Entdecker. Cartheuser, im Jahr 1757.

Darstellung. Das kohlensaure Kali besitzt viel Neigung, sich noch mit 1 Aequivalent Kohlensäure zu verbinden, z. B. bei'm Zerfliessenlassen des kohlensauren Kalis in einem Keller, welcher

gährende Flüssigkeiten enthält, die CO^2 entwickeln. Da bei dieser Methode aber leicht eine Beschmutzung des Salzes eintreten kann, so verfährt man besser folgendermassen. Man verkohlt Weinstein im bedeckten Tiegel, befeuchtet die erkaltete kohlige Masse (KO,CO^2+C) mit wenig Wasser, füllt sie lose in ein zinnernes oder irdenes Gefäss, das in kaltes Wasser gestellt ist und leitet CO^2-gas bis zur Sättigung hinein. Man übergiesst die Masse mit der doppelten Menge bis auf 60° C. erwärmten destillirten Wassers, digerirt 1 Stunde lang bei derselben Temperatur und filtrirt. Bei'm Erkalten schiesst das meiste Salz in grossen Krystallen an (Wöhler, Hannöv. Pharm. von 1861). Aus der Mutterlauge kann durch Verdunsten in einer Wärme, die 60° C. nicht übersteigt, noch der Rest des Salzes durch Krystallisation gewonnen werden.

Erklärung. Die Absorptionsfähigkeit des kohlensauren Kalis für Kohlensäure nimmt auffallend in der Mischung von feinzertheilter Kohle und kohlensaurem Kali zu, so dass sie unter bedeutender Erwärmung stattfindet. Statt des verkohlten Weinsteins lässt sich nach Duflos auch eine Masse benutzen, die man durch Abdampfen einer Mischung von 3 Theilen kohlensaurem Kali, 4 Theilen Wasser und 1 Theil Stärkmehl und Verkohlen des Rückstandes erhält.

Eigenschaften. Das doppeltkohlensaure Kali bildet weisse, durchsichtige, gerade rhomboidische Säulen oder Tafeln, ist luftbeständig, schmeckt nicht alkalisch, sondern milde salzig und erfordert zur Auflösung 4 Theile Wasser von gewöhnlicher Temperatur. Die Auflösung verändert nicht das Curcumapapier. Von siedendem Wasser erfordert es nur sein gleiches Gewicht zur Lösung, während Kohlensäuregas entweicht und anderthalb kohlensaures Kali zurückbleibt. Im Alcohol ist es kaum etwas löslich. Bei'm Glühen des Salzes entweicht die Hälfte Kohlensäure und sämmtliches Wasser, während reines einfach kohlensaures Kali zurückbleibt.

Prüfung. Das Salz muss sich in kaltem Wasser klar auflösen; eine bleibende weisse Trübung rührt meistens von Kieselerde her. Ausser den angegebenen Eigenschaften muss das doppelt kohlensaure Kali sich auch durch sein Verhalten zur schwefelsauren Talkerde auszeichnen, mit welcher es keinen weissen Niederschlag hervorbringen darf, sonst enthält es noch beigemischtes einfach saures Salz. Es muss frei von metallischen Verunreinigungen und denjenigen fremden Salzen sein, die sich im rohen

einfach kohlensauren Kali befinden. Eine Auflösung von HgCl darf höchstens weiss, aber nicht röthlich durch dasselbe gefällt werden.

Anwendung. Das doppelt kohlensaure Kali wird mit Säuren vermischt als Kohlensäuremittel innerlich angewandt. Am wandt. Am besten wird sich hierzu eine Mischung von gepulverter trockener Citronensäure und doppelt kohlensaurem Kali eignen.

Man erkennt das doppelt kohlensaure Kali wie das einfache und unterscheidet es von diesem durch die geringere Löslichkeit und sein Verhalten zur Lösung der schwefelsauren Talkerde.

Kohlensaures Natron.

Natrum carbonicum. Carbonate de Soude. Subcarbonate of Soda.

Syn.: Kohlensaures Natriumoxyd. Carbonas natricus seu Sodae. Einfach kohlensaures Natron. Basisch kohlensaures Natron. Natrum subcarbonicum. Soda. Soda depurata. Salt of Soda. Mildes luftsaures Mineralalkali. Alkali minerale aëratum. Salt of Barilla.

Formel. $NaO,CO^2 + 10HO$. Aequivalent = 143.

Entdecker. Vergl. Natron.

Vorkommen. Das kohlensaure Natron findet sich in der Natur gebildet und wittert an feuchten Mauern, aus der Dammerde und an Felsen aus. Ein kohlensaures Natron mit einem grösseren Gehalte an Kohlensäure wittert in der Berberei, in Ungarn u. a. a. O. aus dem Boden und findet sich in den Natronseen Aegyptens und Columbiens. In der Mineralogie führt das natürliche anderthalbfach kohlens. Natron $2NaO,3CO^2 + 4HO$ den Namen Trona.

Darstellung. Man gewinnt das kohlensaure Natron durch Einäschern einiger Seestrandpflanzen, so mehrer Arten von Salsola, Salicornia, Chenopodium u. s. w. Die Natronsalze sind leicht schmelzbar, die Asche sintert daher zu festen Klumpen zusammen und kommt unter dem Namen Soda cruda, rohe Soda, im Handel vor. Eine schlechtere Soda liefern die am Seestrande angeschwemmt liegenden Algenarten, wohin besonders die Gattungen Fucus und Ulva gehören, deren Asche unter dem Namen Varecsoda oder Kelp bekannt ist.

Der bei weitem grösste Theil des kohlensauren Natrons wird jetzt fabrikmässig aus dem schwefelsauren Natron dargestellt, welches man durch Zerlegen des Kochsalzes mit Schwefelsäure bereitet. Zu diesem Zwecke mengt man das wasserfreie zerstossene schwefel-

saure Natron mit seinem gleichen Gewichte gemahlener Kreide oder gestossenen Kalksteines (kohlensaurem Kalk) und mit der Hälfte des Gewichtes pulverisirter Kohle. Das Gemenge bringt man in einen Flammofen, rührt es oft um, bis es gleichförmig erhitzt ist und endlich in glühenden Fluss geräth. Die Masse wird dann aus dem Ofen genommen und dem Erkalten überlassen. Die erkaltete rohe Soda zerschlägt man, zieht die löslichen Salze mit mässig warmem Wasser aus, dampft die Lösungen zur Trockne ein und glüht die Salzmasse noch einmal in einem Reverberirofen mit einem Viertel ihres Volumens Sägespähnen gemischt, löst abermals nach dem Erkalten im Wasser und lässt die Lauge abdampfen und krystallisiren.

Dieses im Handel vorkommende kohlensaure Natron ist noch nicht völlig rein; es wird durch abermaliges Auflösen in warmem Wasser und Rühren der Lösung bis zum Erkalten, damit das Salz sich pulverförmig ausscheide, noch weiter gereinigt und durch Auflösen und Krystallisirenlassen in die gehörige Form gebracht.

Erklärung. Wenn das obige Gemenge von schwefelsaurem Natron, kohlensaurem Kalk und Kohlenpulver der Glühhitze ausgesetzt wird, so bildet sich Schwefelnatrium durch Einwirkung der Kohle auf das schwefelsaure Natron und durch die Wechselwirkung des Schwefelnatriums, des Kalkes und der CO^2 bildet sich kohlensaures Natron und basisches Schwefelcalcium.

$$3(NaO,SO^3) + 12C = 3NaS + 12CO, \text{ ferner}$$
$$4(CaO,CO^2) = 4CaO + 4CO^2 \text{ und}$$
$$3NaS + 4CaO + 3CO^2 = 3(NaO,CO^2) + (CaO,3CaS).$$

Es wird hierbei also mehr Kalk angewendet, als zur Zersetzung des Schwefelnatrium nothwendig ist, damit sich das entstandene Schwefelcalcium mit diesem Calciumoxyde zu einer unlöslichen Verbindung von Calciumsulfuret und Calciumoxyd vereine. Wendete man diese Vorsicht nicht an, so dass sich nur kohlens. Natron und Schwefelcalcium bilden könnte, so würde bei'm Auflösen der geglühten Masse in Wasser wieder eine Zersetzung eintreten und sich unlöslicher kohlensaurer Kalk und Schwefelnatrium auf's Neue erzeugen.

So rein, wie hier beschrieben, geht dieser Process aber nie vor sich; die durch Auslaugen des zuerst erhaltenen Produktes gewonnene Lauge enthält stets noch einen gewissen Antheil Schwefelnatrium und Natriumoxydhydrat, daher man die zur Trockne verdunstete Salzmasse mit Sägespähnen gemengt glüht, wodurch alles

Natron in kohlensaures Salz umgewandelt wird, welches man durch Auslaugen und Abdampfen ziemlich rein in Krystallen erhält.

Fast immer befindet sich bei demselben aber eine gewisse Menge unzersetztes schwefelsaures Natron und Kochsalz, so wie etwas unterschwefligsaures Natron, welche durch Auflösen in heissem Wasser, Störung der Krystallisation und Auswaschen des Salzbreies mit kaltem Wasser gänzlich entfernt werden können, wenn man diese Operation ein oder einigemale wiederholt.

Eigenschaften. Das kohlensaure Natron bildet farblos durchsichtige Krystalle, deren Grundform die schiefe rhombische Säule ist. Das Salz schmeckt schwach alkalisch, nicht ätzend. An der Luft verwittert es allmälig und zerfällt zu einem weissen Pulver, welches noch 40 Procent Wasser enthält; bis zu 100° C. erhitzt, lässt es auch dieses noch fahren. Das an der Luft zerfallene Salz wird in den Officinen als Natrum carbonicum siccum vorräthig gehalten. Das krystallisirte kohlensaure Natron schmilzt in gelinder Hitze in seinem Krystallwasser und erfordert bei gewöhnlicher Temperatur 2 Theile Wasser zur Auflösung; die Auflösung reagirt alkalisch. Im Weingeist ist es unlöslich. Bei'm Erhitzen verliert es sein Krystallwasser und wird trocken. Das wasserleere Salz schmilzt in der Rothglühhitze auf's Neue, ohne eine Zersetzung zu erleiden.

Prüfung. Das kohlensaure Natron muss sich in der angegebenen Menge Wassers lösen; die Lösung desselben darf bei'm Sättigen mit verdünnter Salzsäure weder Schwefelwasserstoffgas, noch schweflige Säure entwickeln, noch durch ausscheidenden Schwefel sich milchig trüben (HS-entwickelung deutet auf Anwesenheit von NaS, die Abscheidung von SO^2 und S auf Vorhandensein von NaO, S^2O^2). Die mit Salpetersäure gesättigte Lösung darf weder mit salpetersaurem Silberoxyd, noch mit salpetersaurem Baryt eine Reaction der Salzsäure oder Schwefelsäure zu erkennen geben. Das rohe kohlensaure Natron entspricht diesen Anforderungen aber niemals; wenn die Verunreinigungen mit Kochsalz oder Glaubersalz nur unbedeutend sind, treten sie der pharmaceutischen Anwendung der Soda selten hindernd entgegen.

Die rohe natürliche Soda, welche früher zur Darstellung des reinen kohlensauren Natrons angewandt wurde, zeigt diese Verunreinigungen im hohen Grade. Unter den natürlichen Sodaarten zieht man die spanische oder alicantische Soda, welche auch Ba-

rilla genannt wird, den übrigen vor. Wie bei Jod erwähnt wurde, benutzt man die Varecsoda zur Jodgewinnung.

Das kohlensaure Natron kann mit verschiedenen Aequivalenten Wasser krystallisirt erhalten werden: wenn man z. B. eine concentrirte Sodalösung bei warmer Witterung erkalten lässt, so scheidet sich ein Salz in Krystallen aus, welche nur 8 Aequivalente Wasser enthalten und nicht verwittern; geht die Krystallisation aus einer Lauge vor sich, welche lange Zeit auf 25—30° C. erhalten wird, oder kocht man die Lösung des kohlensauren Natrons ein, so scheidet sich ein Salz ab, welches nur 1 Aequivalent Wasser enthält.

Anwendung. Das kohlensaure Natron findet selten als Arzneimittel für sich Anwendung, ist aber zur Darstellung mancher pharmaceutischer Präparate von Wichtigkeit.

Man erkennt das einfach kohlensaure Natron an der alkalischen Reaction seiner Auflösung, an der Entwickelung von Kohlensäure bei'm Ansäuern, an der gelben Flamme, welche die zur Trockne verdunstete salzsaure Lösung der Weingeistflamme ertheilt und an dem krystallinischen Niederschlage, welchen antimonsaures Kali in der Lösung des kohlensauren Natrons gibt.

Doppelt-kohlensaures Natron.

Natrum bicarbonicum. Bicarbonate de Soude. Carbonate of Soda.

Syn.: Zweifach-kohlensaures Natriumoxyd. Bicarbonas natricus. Neutrales kohlensaures Natron. Natrum carbonicum perfecte saturatum. Säuerliches kohlensaures Natron. Natrum carbonicum acidulum.

Formel. $NaO,HO,2CO^2$. Aequivalent = 84.

Entdecker. Valentin Rose, im Anfange dieses Jahrhunderts.

Darstellung. Man mischt sehr innig 1 Theil feinzerriebenes krystallisirtes und 3 Theile an der Luft zu Pulver zerfallenes einfach kohlensaures Natron; in diese Salzmischung leitet man andauernd einen regelmässigen Strom gewaschenes Kohlensäuregas, welches man aus Kreide mittelst roher Salzsäure, die vorher mit 2 Theilen Wasser verdünnt wurde oder aus Magnesit durch verdünnte SO^3 entwickelt.

Damit die Absorption der Kohlensäure vollkommen vor sich gehe, ist es zweckmässig, das Salzpulver in ein mehr hohes als

weites Gefäss zu geben. Man wähle aber keine Flasche mit enger Mündung, weil das fertige Salz zusammenbackt und aus einer solchen Flasche, ohne diese zu zerschlagen, nicht zu entfernen ist. Am zweckmässigsten ist es, eine hohe Flasche, deren Boden abgesprengt wird, so zu stellen, dass ihre enge Mündung nach unten gekehrt ist. Diese verschliesst man im Innern mit einem ausgelaugten und mit mehren Bohrlöchern versehenen Brettchen, bedeckt dasselbe mit angefeuchtetem Fliesspapier und schüttet das oben bereitete Salzgemenge locker in die Flasche, deren obere breite Oeffnung mit nasser Blase verbunden wird, die man mit einigen Nadelstichen durchbohrt, um der Luft freien Austritt zu verschaffen. In die untere enge Oeffnung befestigt man vermittelst eines durchbohrten Korkes das Gasleitungsrohr. Das kohlensaure Gas lässt man aber vorher durch ein Gefäss mit reinem Wasser streichen. Die Absorption der Kohlensäure geht anfangs nur langsam vor sich, später aber sehr rasch, unter beträchtlicher Wärme-Entwickelung. An der fortschreitenden Erwärmung des Salzes sowohl, als an der durch's Zusammenbacken etwas veränderten Farbe, lässt sich das Fortschreiten und die Beendigung der Operation oder die vollständige Sättigung des Salzes mit Kohlensäure gut erkennen. Man unterbricht nun die Kohlensäure-Zuführung, lässt den Apparat noch einige Zeit verschlossen stehen, zerreibt das gesättigte Salz mit wenigem destillirten Wasser zu einem Brei und gibt denselben in ein schickliches Gefäss zum Abtröpfeln, während man von Zeit zu Zeit in geringen Mengen so viel reines kaltes Wasser auf das Salz giesst, als man kohlensaures Natron in Anwendung genommen hat. Das ausgewaschene Salz trocknet man an der Luft ohne künstliche Wärme völlig aus und zerreibt es.

Erklärung. Sowohl das krystallisirte, als das theilweise zerfallene oder aufgelöste kohlensaure Natron wird in einer Atmosphäre von Kohlensäure zu zweifach kohlensaurem Natron; jedoch geht diese Umwandlung langsamer vor sich, als bei dem angegebenen Mischungsverhältnisse von krystallisirtem und zerfallenen Salz, welches so gewählt ist, dass sich darin ohngefähr 1 Aequivalent Wasser vorfindet, wie es das doppeltkohlensaure Natron erfordert. Wenn man in krystallisirtes Salz kohlensaures Gas leitet, wie einige Pharmacopöen vorschreiben, so bildet sich doppeltkohlensaures Natron und in dem Krystallwasser bleiben die, das käufliche kohlensaure Natron gewöhnlich verunreinigenden Salze gelöst. Die Behandlung des ge-

sättigten kohlensauren Natrons mit kaltem Wasser bezweckt ebenfalls, theils diese Salze, theils das noch beigemischte einfachkohlensaure Natron durch Auswaschen zu entfernen und gründet sich auf die Schwerlöslichkeit des doppeltkohlensauren Natrons. Das Kohlensäuregas muss gewaschen werden, weil das durch Salzsäure entwickelte Gas von dieser Säure mit sich hinwegnimmt, die dann das Präparat verunreinigen würde.

Eigenschaften. Das doppeltkohlensaure Natron stellt gewöhnlich ein weisses Pulver dar. Krystalle desselben erhält man, wenn man die Lösung des einfachkohlensauren Natrons in einer Atmosphäre von Kohlensäure stehen lässt. Es bildet dann farblos durchsichtige, geschobene 4seitige Tafeln. Es ist geruchlos, schmeckt schwach und mildsalzig, nicht alkalisch und bleibt an trockener Luft unverändert. Bedarf 13 Theile Wassers von gewöhnlicher Temperatur zur Lösung. Von heissem Wasser wird es unter Kohlensäureentwickelung zu 1½fach kohlensaurem Natron zersetzt und gelöst.

Bei'm Erhitzen des trockenen Salzes entweicht alles Wasser und die Hälfte der Kohlensäure; es hinterbleibt einfachkohlensaures Natron von alkalischer Reaction.

Prüfung. Die kaltbereitete Lösung des Salzes darf eine Lösung von Bittersalz nicht trüben, eine Sublimatlösung nicht röthen und mit Weinsäure vermischt keinen Weinstein geben.

Mit Salzsäure angesäuert und mit HS behandelt, darf sich die Lösung nicht färben und nicht trüben.

Anwendung. Es ist ein Bestandtheil der Brausepulver.

Erkennung. Wie das einfachkohlensaure Natron.

Kohlensaures Lithion. Lithium carbonicum.

Formel. LiO,CO^2. Aequivalent = 37.

Darstellung nach Berzelius. Man löst in einer concentrirten wässerigen Auflösung von Chlorlithium überschüssiges kohlensaures Ammoniak und wäscht das grösstentheils gefällte kohlensaure Lithion auf dem Filter mit Weingeist.

Eigenschaften. Krystallisirt bei langsamem Abdampfen seiner Lösung in perlglänzenden Würfeln; gewöhnlich erscheint es als weisses Pulver. Schmeckt schwach, aber deutlich alkalisch und bläut das geröthete Lacmuspapier.

Es schmilzt in der Dunkelrothglühhitze zu einer durchsichtigen Flüssigkeit, welche bei'm Erkalten zu einer krystallinischen, durchscheinenden Masse gesteht, deren Bruchstücke perlglänzend sind.

1 Theil kohlensaures Lithion löst sich in 100 Theilen kaltem Wasser, das gepulverte rascher, als das geschmolzene. Es ist unlöslich in Weingeist. Mit Kohlensäure gesättigtes Wasser löst mehr kohlensaures Lithion als reines Wasser.

Prüfung und Anwendung. Siehe bei Lithion.

Kohlensaurer Baryt Baryta carbonica.

Formel. BaO,CO^2. Aequivalent = 98,5.

Findet sich in der Natur gebildet (sogen. Witherit). Man erhält ihn durch Fällung einer Auflösung von Chlorbaryum mit kohlensaurer Ammoniakflüssigkeit, Auswaschen mit destillirtem Wasser und Trocknen.

Ein zartes, weisses, geschmackloses Pulver, kaum löslich in Wasser, unter Brausen löslich in Salzsäure, Salpetersäure und Essigsäure. Verliert im Feuer seine Kohlensäure nur unvollkommen. Wirkt giftig. Dient als Reagens; auch zur Vertilgung von Mäusen und Ratten.

Kohlensaurer Kalk.

Calcaria carbonica. Carbonate de Chaux. Carbonate of Lime. Carbonas calcicus.

Formel. CaO,CO^2. Aequivalent = 50.

Geschichtliches. Black erkannte 1755 zuerst die Zusammensetzung des kohlensauren Kalks.

Vorkommen. Allgemein verbreitet. Krystallisirt als Kalkspath und als Arragonit; körnig krystallinisch als Marmor, dicht in den Kalksteinen, erdig in der Kreide. Im organischen Reiche als Gehäuse der Schalthiere, in den Eierschalen, in den Krebssteinen, in den Korallen etc.

Darstellung. Man fällt Chlorcalciumlösung mit kohlensaurem Natron oder kohlensauren Ammoniak in der Wärme, wäscht gut aus und trocknet.

Eigenschaften. Der natürliche krystallisirte kohlensaure Kalk kommt vor:

1) als Kalkspath, in rhomboëdrischen Krystallen,

2) als Arragonit, in rhombischen Krystallen.

In reinster Form farblos durchsichtig.

Der künstlich bereitete ist ein zartes weisses Pulver, leicht löslich in Salzsäure und Salpetersäure unter Brausen.

Prüfung. Die salzsaure Lösung desselben darf sich weder durch HS, noch durch Schwefelammonium verändern; ebenso wenig durch Aetzammoniak, noch durch gelbes oder rothes Blutlaugensalz.

Anwendung. Innerlich und äusserlich in feinpräparirtem Zustande (präparirte Austerschalen, Krebsaugen). Die hannöversche Pharmacopöe hat den künstlich dargestellten kohlensauren Kalk als Calcaria carbonica pura aufgenommen.

Erkennung. Die Salzsäure löst ihn unter Brausen, oxalsaures Kali fällt aus der Lösung weissen oxalsauren Kalk, unlöslich in Essigsäure.

Kohlensaure Talkerde.

Magnesia carbonica. Carbonate de Magnésie.

Syn.: Kohlensaures Magniumoxyd. Kohlensaure Magnesia. Carbonas magnesicus.

Formel. MgO,CO^2. Aequivalent = 42.

Vorkommen. Sie findet sich in der Natur als weisse feste derbe Masse, Magnesit, und selten in rhomboëdrischen, dem Kalkspath ähnlichen Krystallen.

Anwendung des Magnesit. Zur Entwickelung von CO^2 und Darstellung von Bittersalz.

Darstellung. Bisher ist diese Verbindung künstlich nicht dargestellt worden. Bei'm Zersetzen löslicher Magnesiasalze mittelst kohlensauren Alkalien entsteht immer folgende Verbindung:

Weisse Magnesia oder basisch kohlensaure Talkerde.

Magnesia alba seu carbonica der Officinen.

Syn.: Magnesia salis amari. Gewässerte basisch-kohlensaure Magnesia. Sous-carbonate hydraté de Magnésie. Subcarbonate of Magnesia. Common Magnesia. Magnesia.

Formel. $4(MgO,CO^2,HO) + MgO,3HO = 5MgO,4CO^2 + 7HO$. Aequivalent = 251.

Entdecker. Valentin lehrte die Darstellung derselben zuerst im Anfange des 18. Jahrhunderts.

Darstellung. Man gewinnt die Magnesia alba fabrikmässig, indem man ein lösliches Talkerdesalz (Bittersalz oder Chlormagnium) mit kohlensaurem Natron oder kohlensaurem Kali fällt.

Man behandelt die Darstellung der Magnesia alba in leichten lockeren Stücken als ein Fabrikgeheimniss; wenigstens gelingt es bei Versuchen im Kleinen nicht, sie von gleicher Lockerheit wie die käufliche zu erhalten.

Nach Einigen sollen die verdünnten Lösungen beider Salze zum Sieden erhitzt und siedend heiss mit einander vermischt werden; nach Andern sollen sie concentrirt angewandt, kalt vermischt und das Gemisch zum Sieden erhitzt werden. Der entstehende voluminöse Niederschlag wird jedenfalls gut ausgewaschen, und in Formen von porösem Stein gegeben, in welchen ihm die Feuchtigkeit schnell entzogen wird.

Erklärung. Wenn kohlensaure Alkalien mit schwefelsaurer Magnesia so vermischt werden, dass das Alkali etwas vorherrscht, so entsteht ein Niederschlag von neutraler kohlensaurer Talkerde, welcher sich aber bald in eine Verbindung von kohlensaurem Talkerdehydrat mit Talkerdehydrat zersetzt, während in der Lösung doppeltkohlensaure Talkerde aufgelöst bleibt. Nimmt man die Fällung bei Siedhitze vor, oder kocht man den kalt bereiteten Niederschlag mit der Flüssigkeit, so zersetzt sich die doppeltkohlensaure Talkerde ebenfalls in eine Verbindung von kohlensaurer Talkerde mit Talkerdehydrat in obigen Verhältnissen. Man kann dieselben jedoch nicht als constant betrachten und die Zusammensetzung der Magnesia alba wird von den Schriftstellern verschieden angegeben; dies erklärt sich zum Theil daraus, dass bei'm länger fortgesetzten Kochen immer mehr Kohlensäure aus dem Niederschlag entweicht und mehr Talkerdehydrat gebildet wird.

Eigenschaften. Die Magnesia alba des Handels kommt gewöhnlich in länglich viereckigen lockeren weissen Stücken vor, welche sich leicht zu einem blendend weissen Pulver zerreiben lassen. Unter dem Microscope betrachtet, erscheint dasselbe als durchsichtige säulenförmige Kryställchen und deren Bruchstücke. Die selbst bereitete Magnesia dagegen erscheint als ein schweres, sich rauh anfühlendes Pulver, zeigt unter dem Microscope durchsichtige Körner, aber keine eigentlichen Krystalle. Die Zusammensetzung der lockeren und dichten Magnesia ist gleich. Sie ist geruch- und geschmacklos, löslicher in kaltem als warmen Wasser, indem sie von letzterem 9000 und von ersterem nur 2500 Theile zur Lösung braucht. In kohlensaurem Wasser ist sie leicht löslich. Durch Glühen verliert sie ihren ganzen Gehalt an Wasser und Kohlensäure.

Prüfung. Magnesia alba darf, mit Wasser zusammen gerieben, an dieses nur unbedeutende Salzmengen abgeben, welche von dem bei ihrer Darstellung angewandten Wasser herrühren. Wenn das abfiltrirte Wasser alkalisch reagirt und mit Chlorbaryum oder salpetersaurem Silberoxyd reichliche Niederschläge hervorbringt, so war sie unvollkommen ausgewaschen. Mit Salzsäure übergossen muss sie sich leicht unter starkem Brausen lösen; die Lösung darf mit oxalsaurem Ammoniak und Salmiak vermischt keinen weissen Niederschlag erzeugen, sonst enthält sie Kalk; die neutrale salzsaure Lösung darf ferner durch Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium nicht verändert werden, sonst enthält sie SiO^2,MnO und FeO.

Erkennung. Die Magnesia alba braust bei'm Auflösen in Salzsäure; diese Lösung wird durch einem Ueberschuss von kohlensaurem Ammoniak nicht gefällt, während ein krystallinischer Niederschlag in dieser Flüssigkeit durch phosphorsaures Natron erzeugt wird.

Kohlensaures Eisenoxydul.

Ferrum carbonicum oxydulatum. Carbonate de Protoxyde de fer. Carbonate of Iron.

Syn.: Kohlensaures Eisen. Carbonas ferrosus.

Formel. FeO,CO^2. Aequivalent = 58.

Vorkommen. Das kohlensaure Eisenoxydul findet sich in der Natur gebildet als Spatheisenstein.

Die Darstellung des kohlensauren Eisenoxyduls im wasserfreien Zustande ist für jetzt noch nicht ausführbar. Wenn ein reines Eisenoxydulsalz im Wasser gelöst mit kohlensaurem Natron gefällt wird, bildet sich zwar alsbald ein weisser Niederschlag von hydratischem kohlensauren Eisenoxydul; sowie aber der nicht völlig abzuhaltende Sauerstoff der atmosphärischen Luft darauf einwirkt, bildet sich Eisenoxydhydrat, welches die Kohlensäure nicht mehr binden kann und in solches Oxydhydrat geht bald der ganze Niederschlag über.

Um ein möglichst gutes Präparat zu gewinnen, löst man 1 Aequivalent schwefelsaures Eisenoxydul in 20 Gewichtstheilen heissem, luftfreien Wasser und 1 Aequivalent kohlensaures Natron in der gleichen Menge durch Erwärmen von der Luft befreitem Wasser,

mischt dann auf einmal beide klare Lösungen in einer Flasche, die, wenn sie nicht davon gefüllt wird, sogleich mit heissem Wasser vollständig anzufüllen und zu verstopfen ist. Nachdem der Niederschlag sich gesenkt hat, führt man mittelst eines Hebers die überstehende klare Flüssigkeit fort und ersetzt sie durch reines heisses Wasser, schüttelt dasselbe mit dem Niederschlage, lässt in der verstopften Flasche absetzen und verfährt auf's Neue und so lange auf dieselbe Weise, bis der Niederschlag völlig ausgewaschen ist. Wenn er zum letztenmale vom Wasser befreit ist, übergiesst man ihn mit seinem gleichen Volumen Alkohol, bringt die Mischung auf's Filtrum, wäscht mit starkem reinen Alkohol noch einigemal aus, lässt abtropfen und befreit den Niederschlag durch Pressen vom Alkohol, so weit als möglich. Die noch wenig feuchte Masse wird auf ungeleimtem Papier ausgebreitet, in gelinder Wärme der Alkohol verdunstet und das Präparat in fest verschlossenen trocknen Gläsern aufbewahrt.

Erklärung. Wie schon oben erwähnt, hängt bei dieser Arbeit alles davon ab, dass man die Einwirkung der Luft vom Niederschlage möglichst abhält. Man benutzt deswegen heisses Wasser zum Auswaschen, welches keine Luft mehr enthält und füllt mit diesem die Flaschen stets ganz an, damit alle Luft auch aus diesen entfernt werde. Nachdem auf diese Weise die Auswaschung vollendet ist, sucht man durch Befeuchten mit Alkohol den Niederschlag vom Wasser zu trennen, welches theils die Oxydation beschleunigt, theils langsamer sich verflüchtigen würde, als Alkohol. Die Entstehung des kohlensauren Eisenoxyduls erklärt sich einfach durch einen Austausch der Bestandtheile beider angewandten Salze.

Eigenschaften. Das natürliche kohlensaure Eisenoxydul kommt krystallisirt in Rhomboëdern und seinen Abänderungen vor, ist selten ganz weiss, meist bräunlich oder gelblich. Das frisch gefällte kohlensaure Eisenoxydulhydrat erscheint weiss; durch die angegebene Behandlung nimmt es aber eine mehr oder weniger dunkelgrüne Farbe an und hat nicht selten einen Stich in's Bräunliche. Im Wasser und Weingeist ist es unlöslich, löslich in kohlensaurem Wasser; in Säuren muss es sich unter starkem Brausen vollkommen lösen. Im feuchten Zustande, selbst an feuchter Luft, oxydirt es sich sehr bald höher, lässt seine Kohlensäure fahren und wird zu braungelbem Eisenoxydhydrat.

Erkennung und Prüfung. Die Auflösung des Präparats in Salzsäure muss unter starkem Brausen vor sich gehen; die Lösung darf sich durch HS nicht schwärzen und muss sich durch Kaliumeisencyanid tief blau färben.

Anwendung. Innerlich in Pillenform. Auch lässt man zu diesem Zweck schwefels. Eisenoxydul und kohlensaures Natron unmittelbar vor dem Gebrauche zusammenmischen und gibt dem Gemenge durch ein geeignetes Bindemittel Consistenz.

Bei Ferrum carbonicum sacharatum benutzt man die vor höherer Oxydation schützende Kraft des Zuckers, indem man den Niederschlag aus bestimmten Gewichtsmengen schwefelsauren Eisenoxyduls, z. B. aus 4 Theilen des letzteren nach dem Auswaschen und Auspressen mit 2 Theilen feingepulverten weissen Zucker mengt und austrocknet. Anstatt des Zuckers dient auch Honig zur Conservirung. In den natürlichen Stahlwässern ist das gelöste saure kohlensaure Eisenoxydul der wirksame Bestandtheil.

Kohlensaures Manganoxydul.

Formel. $2(MnO,CO^2) + HO$. Aequivalent = 124.

Darstellung. Man fällt eine wässrige Lösung von schwefelsaurem oder salzsauren Manganoxydul durch eine Lösung von einfach kohlensaurem Natron, wäscht den Niederschlag unter denselben Vorsichtsmassregeln wie bei Darstellung des kohlensauren Eisenoxyduls angegeben wurde, mit ausgekochtem, aber wieder im Verschlossenen erkalteten Wasser aus und trocknet bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum über concentrirter Schwefelsäure, weil bei'm Trocknen an der Luft ein Theil des Salzes in Manganoxydhydrat verwandelt werden und hierdurch dem Präparat eine bräunliche Färbung zu Theil werden würde.

Eigenschaften. Ein schneeweisses, zartes Pulver, luftbeständig, geschmacklos, kaum löslich in reinem Wasser (nach John in 7680 Theilen reinem Wasser löslich), ein wenig löslich in kohlensaurem Wasser (in 3840 Theilen). Verliert an der Luft geglüht seine Kohlensäure, nimmt Sauerstoff auf und wird unter anfangs schwarzer, dann brauner Färbung zu Manganoxydoxydul.

Prüfung. Es muss sich unter Brausen, aber ohne Chlorgas zu entwickeln, in Salzsäure lösen. Die Lösung, mit Ammoniak gesättigt und mit farblosem Schwefelammonium vermischt, muss einen fleischrothen Niederschlag von MnS geben. Ein schwarzer Niederschlag oder grünliche Färbung desselben deuten auf Eisengehalt. Die vom Niederschlag abfiltrirte Lösung darf durch oxalsaures Kali und phosphorsaures Natron nicht gefällt werden, sonst enthielt das Präparat Kalk und Talkerde.

Das kohlensaure Manganoxydul begleitet das kohlensaure Eisenoxydul in manchen Stahlwässern, z. B. im Pyrmonter Wasser.

Kohlensaures Zinkoxyd.

Zincum carbonicum. Carbonate de Zinc. Carbonas zincicus.

Formel. ZnO,CO^2. Aequivalent = 62,6.

Vorkommen. Findet sich natürlich als Galmei, Lap. calaminaris. (Vergl. Band I. S. 25.)

Basisch kohlensaures Zinkoxyd.

Zincum subcarbonicum.

Wird eine Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd mit überschüssigem zweifach kohlensauren Kali in der Kälte gefällt, so erhält man hydratisches einfach kohlensaures Zinkoxyd, welches mit kaltem Wasser gewaschen, lufttrocken = $4(ZnO,CO^2) + 5HO$ und bei 100° C. getrocknet = $4(ZnO,CO^2) + HO$ ist.

Wendet man aber zweifach kohlensaures Natron zur Fällung an, so erhält man unter denselben Umständen, bei Versuchen im Kleinen einen Niederschlag, der bei 100° C. getrocknet = $9ZnO,4CO^2 + 6HO$, bei Versuchen im Grossen aber = $3ZnO, 2CO^2 + HO$ ist.

Nimmt man zur Fällung des Zinkvitriols einfach kohlensaures Natron, so erhält man bei'm Vermischen gleicher Aequivalente beider Salze basische Verbindungen von verschiedener Zusammensetzung, je nachdem man concentrirtere oder verdünntere oder sehr verdünnte Lösungen anwendet und je nachdem man kalt oder heiss fällt. Allgemein enthalten die heiss gefällten Niederschläge weniger Kohlensäure, als die kalt gefällten und von diesen sind diejenigen, welche aus verdünnten Lösungen gefällt wurden kohlensäureärmer, als die aus concentrirteren Lösungen gefällten. Auch durch Auswaschen werden die Niederschläge kohlensäureärmer.

Die Zusammensetzung aller dieser Niederschläge schwankt zwischen $5ZnO,2CO^2$ und $3ZnO,CO^2$, mit wechselnden Mengen Wassers.

Am häufigsten tritt die Verbindung $3ZnO,CO^2$ auf; sie wird sowohl aus kalten, sehr verdünnten, als auch aus heissen concentrirten oder verdünnten Lösungen erhalten.

Bei der Fällung mit einem Ueberschusse von einfachkohlensaurem Natron erhält man Verbindungen, welche zwischen $2ZnO,CO^2 + HO$, sowie $8ZnO,3CO^2 + 5HO$ und $14ZnO,5CO^2 + 9HO$ schwanken.

Die Verbindung $2ZnO,CO^2 + HO$ entsteht z. B., wenn bei 30° C. im grossen Massstabe die Fällung stattfindet (H. Rose).

Es ist schwer, den Niederschlag ganz frei von Alkali und von der Säure des angewendeten Zinksalzes zu erhalten.

Darstellung. Nach Schindler trägt man in kochendes wässriges kohlensaures Natron, welches etwas im Ueberschuss vorhanden ist, die kochende wässrige Lösung des Zinkvitriols ein; unter lebhaftem Aufbrausen von entweichender Kohlensäure bildet sich ein sehr zartes lockeres Pulver, welches gut ausgewaschen und getrocknet der Magnesia alba ähnlich ist und frei von kohlensaurem Alkali, wenn man nach dem Vermischen noch eine Zeit lang kocht.

Auf 1 Theil kohlensaures Natron gehört gerade 1 Theil schwefelsaures Zinkoxyd; man nimmt gewöhnlich etwas mehr kohlensaures Natron. Der gut ausgewaschene Niederschlag, bei gelinder Wärme getrocknet, ist $5ZnO,2CO^2 + 3HO$.

Eigenschaften. Ein weisses lockeres Pulver, welches bei'm Glühen alle Kohlensäure und alles Wasser verliert und reines Zinkoxyd hinterlässt. Es löst sich ein wenig in Wasser und leicht in Salpetersäure unter Brausen.

Prüfung. Wie die des Zinkoxyds.

Anwendung. Dient zur Darstellung des Zinkoxyds.

Kohlensaures Bleioxyd.

Plumbum carbonicum. Carbonate de Plomb. Carbonate of Lead.

Syn.: Kohlensaures Blei. Carbonas plumbicus. Bleiweiss. Cerussa. White Lead.

Geschichtliches. Wurde schon in den ältesten Zeiten bereitet.

Vorkommen. Es findet sich in der Natur gebildet als Weissbleierz, Bleispath = PbO,CO^2. Aequivalent = 133,5.

Das Bleiweiss ist ein basisches Salz $= 3PbO,2CO^2 + HO$. Aequivalent = 387,5.

Darstellung. Eine Auflösung von salpetersaurem oder essigsauren Bleioxyd, wird mit kohlensaurem Ammoniak unter den schon oft angeführten Vorsichtsmassregeln, der gehörigen Verdünnung u. s. w. gefällt, der Niederschlag vollkommen mit destillirtem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Er ist PbO,CO^2, also verschieden vom Bleiweiss und ohne die deckende Kraft desselben als Anstrichfarbe.

Im Grossen stellt man das Bleiweiss in verschiedenen Gegenden auf verschiedene Weise dar. Man leitet entweder Kohlensäuregas, auf verschiedene Weise gewonnen, in eine Lösung von basisch-essigsaurem Bleioxyd (französische Methode) oder über einen stets in Bewegung gehaltenen Brei von fein präparirter Bleiglätte, die mit Wasser und 1 Proc. Bleizucker angerieben worden ist (englisches Verfahren). Im ersten Falle bildet sich ein Niederschlag von Bleiweiss, im zweiten Falle wird sämmtliches Bleioxyd in Bleiweiss umgewandelt und in beiden Fällen muss das erhaltene Präparat gut und vollkommen ausgewaschen werden.

Die ältere Methode der Bleiweissbereitung, welche man die holländische nennt, besteht darin, dass man dünne Bleiplatten spiralförmig aufrollt und in Töpfen über einer 2—3 Zoll hohen Lage von rohem Essig so aufstellt, dass die Platten nicht vom Essig berührt werden. Derartig vorgerichtete Töpfe stellt man in Reihen auf, füllt alle Zwischenräume mit Pferdemist oder Lohe aus, bedeckt sie selbst mit Stroh und Mist, und schichtet über dieselben neue Lagen von Töpfen und so fort, bis man grosse Verschläge angefüllt hat, die mit Brettern umgeben und bedeckt, einige Zeit sich selbst überlassen werden. Die Bleiplatten werden hierbei gänzlich oder zum Theil zerfressen und in basisch-kohlensaures Bleioxyd verwandelt, welches bei'm Herausnehmen und Aufrollen der Bleispiralen entweder abfällt, oder durch Abklopfen gewonnen wird. Das erstere benutzt man gewöhnlich ohne weitere Vorbereitung als Schieferweiss, das letztere wird vorher gesiebt, gemahlen, geschlemmt und getrocknet.

Erklärung. Die Fällung des salpetersauren oder essigsauren Bleioxydes mit kohlensaurem Ammoniak bedarf keiner weiteren Erklärung; das durch doppelte Wahlverwandtschaft entstehende kohlensaure Bleioxyd $= PbO,CO^2$ fällt als unlösliches Pulver nieder.

Bei der Behandlung des basisch-essigsauren Bleioxyds mit Kohlenlensäuregas fällt die Menge Bleioxyd als kohlensaures nieder, welche von dem neutralen essigsauren Bleioxyde noch aufgenommen ist und zugleich wird ein kleiner Antheil des neutralen essigsauren Bleioxyds zersetzt. Die von diesem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit kann wieder einen Antheil Bleioxyd lösen und diese Lösung abermals zur Darstellung von Bleiweiss benutzt werden. Die zweite Methode, nach welcher Bleioxyd mit essigsaurem Bleioxyd und Wasser angerieben einem Strome Kohlensäuregas ausgesetzt wird, erklärt sich auf ähnliche Weise, mit dem Unterschiede, dass alles basisch-essigsaure Bleioxyd, so wie es gebildet worden, auch wieder von der Kohlensäure zersetzt wird.

Bei der holländischen Bereitungsmethode entsteht durch die Gährung der Theile des Mistes und der Lohe bald eine bedeutende Temperaturerhöhung und die Bleiplatten werden durch die verdampfende Essigsäure, bei Zutritt der Luft, welche man durch offengehaltene Kanäle zuleiten kann und durch die sich bei'm Gährungsprocesse entwickelnde Kohlensäure bald vollständig zerfressen und in kohlensaures Bleioxyd umgewandelt. Es bildet sich auch hier anfangs basisch essigsaures Bleioxyd, welches durch die Kohlensäure in basisch kohlensaures Bleioxyd umgewandelt wird.

Eigenschaften. Das natürliche kohlensaure Bleioxyd = PbO,CO^2 kommt in weissen, glänzenden, ungleich 6seitigen Säulen des rhombischen Systems krystallisirt vor. Das künstliche ist ein weisses, schweres Pulver oder bildet zusammenhängende, leicht zerreibliche Massen, ist geschmacklos (wirkt giftig) und ist unlöslich im Wasser. Bei'm Erhitzen wird es gelb, indem es seine Kohlensäure nach und nach verliert und in Bleioxyd übergeht.

Das Bleiweiss des Handels ist eine weisse, erdige, dichte und schwere Masse, welche von allen weissen Farben die stärkste deckende Kraft besitzt.

Prüfung. Das in den Apotheken selbst bereitete kohlensaure Bleioxyd kann wohl kaum eine andere Verunreinigung zeigen, als durch mangelhaftes Auswaschen bedingt wird. Das Bleiweiss des Handels ist aber oft absichtlich verfälscht, wohin besonders die Vermischung mit Schwerspath, Gyps und schwefelsaurem Bleioxyd, sowie die mit kohlensaurem Kalk zu rechnen sind.

In verdünnter Salpetersäure muss sich das kohlensaure Bleioxyd leicht und vollständig unter Brausen lösen; bleibt ein weisser Rückstand, so können die drei zuerst erwähnten Körper vorhanden sein. Man wäscht den Rückstand aus und behandelt eine Probe desselben auf der Kohle vor'm Löthrohre; reducirt sie sich zu einem Bleikorne unter Entwickelung von schwefliger Säure, so war es schwefelsaures Bleioxyd. Der Gyps ist nur schwer löslich, nicht unlöslich im Wasser und seine Bestandtheile werden daher durch oxalsaures Kali und Chlorbaryum in dem damit geschüttelten Wasser zu finden sein. Ist der verunreinigende Körper in allen Lösungsmitteln unlöslich, weiss und schwer, so kann man ihn für Schwerspath halten. Er gibt dann auf Kohle geglüht alkalischen Rückstand, der mit HCl übergossen HS entwickelt. Die Verunreinigung mit Kreide erkennt man in der salpetersauren Auflösung des Bleiweisses, wenn, nachdem man alles Blei durch Hydrothionsäure präcipitirt hat, die klare Flüssigkeit mit oxalsaurem Kali noch einen weissen Niederschlag von oxalsaurem Kalk hervorbringt. Sollte das Bleiweiss durch Knochenasche (phosphorsauren Kalk) verfäscht sein, so gibt sich diese zu erkennen, wenn die salpetersaure Auflösung mit Aetzkali präcipitirt wird und der Niederschlag sich in einem Ueberschuss des Fällungsmittels nicht vollkommen löslich zeigt.

Anwendung. Das kohlensaure Bleioxyd wird zum äusserlichen Gebrauche benutzt, so namentlich zur Darstellung des Unguentum und Emplastrum Cerussae. Zum pharmaceutischen Gebrauche darf nur ein vollkommen reines Bleiweiss benutzt werden. Sehr ausgedehnt ist seine Anwendung zum Oelanstrich; in neuerer Zeit wird statt des Bleiweisses Zinkweiss und Blanc fix (feinzertheilter schwefelsaurer Baryt) häufig hierzu benutzt.

Man erkennt das kohlensaure Bleioxyd an seiner Löslichkeit in verdünnter Salpetersäure unter Brausen. Den Bleigehalt ermittelt man am einfachsten vor dem Löthrohre auf der Kohle; das Bleiweiss muss sich hier vollkommen zu Blei reduciren und auf der Kohle den charakteristisch braunen, bei'm Erkalten gelb werden den Beschlag hervorbringen. Die salpetersaure Auflösung wird durch Schwefelwasserstoff schwarz, durch Schwefelsäure weiss und durch chromsaures Kali gelb gefällt.

Kohlensaures Kupferoxyd.

Cuprum carbonicum. Carbonate de cuivre. Carbonate of copper.

Vorkommen. Als Malachit = $2CuO,CO^2 + HO$ (natürlicher Grünspan) und Kupferlasur = $3CuO,2CO^2 + HO$ (auch Mineralblau, Bergblau genannt).

Das künstlich bereitete grüne kohlensaure Kupferoxyd ist ebenfalls ein basisches Salz = $2CuO,CO^2 + HO$.

Darstellung. 1 Gewichtstheil Kupfervitriol in 10 Theilen destillirtem Wasser gelöst, wird durch 1 Theil kryst. kohlensaures Natron, das in 3 Theilen Wasser gelöst worden, gefällt, der Niederschlag mit kaltem Wasser gut gewaschen und bei gelinder Wärme getrocknet.

Erklärung. Bei kaltem Fällen des Kupfervitriols mit NaO, CO^2 entsteht anfangs unter Kohlensäureentwickelung ein der Kupferlasur ähnlicher grünblauer Niederschlag, der allmälig bei'm Auswaschen oder sogleich bei'm Erwärmen in die spangrüne Verbindung $2CuO,CO^2,HO$ übergeht, welche durch Waschen mit warmem Wasser lebhafter grün wird (Mineralgrün), durch Kochen mit Wasser aber wegen weiteren Verlustes von Kohlensäure und Abscheidung von Kupferoxyd schwarz wird.

Eigenschaften und Prüfung. Das grüne Pulver ist unlöslich in Wasser, aber unter Brausen leicht löslich in Salpetersäure. Es wird bei'm Glühen auf Kohle erst schwarz und scheidet dann bei stärkerem Glühen metallisches Kupfer aus.

Bei Zusatz von überschüssigem Ammoniak zur salpetersauren Lösung entsteht eine klare lasurblaue Flüssigkeit.

Man hüte sich vor Verwechselung dieses Präparats mit dem arsenikreichen höchst giftigen Schweinfurter Grün und Scheele'schen Grün. Diese verbreiten auf Kohlen geglüht den knoblauchartigen Geruch des verdampfenden und wieder verbrennenden Arsens.

b) Schwefligsaure Salze.

Sie entwickeln auf Zusatz von verdünnter Salzsäure schweflige Säure von bekanntem Geruch, ohne Schwefel abzuscheiden. Die

saure Lösung, mit HS behandelt, trübt sich milchweiss durch abgeschiedenen Schwefel.

Schwefligsaures Natron.

a. **Neutrales Salz** = $NaO,SO^2 + 10HO$. Aeq. = 153.

Darstellung. Man leitet schwefligsaures Gas durch eine wässrige Lösung von kohlensaurem Natron, bis die Kohlensäure ausgetrieben ist und dampft, um die atmosphärische Luft abzuhalten, in einer Retorte ab. Die Lösung des kohlensauren Natrons befindet sich in zweihalsigen Flaschen, die mit einander verbunden sind und die schweflige Säure entwickelt man aus einem Gemisch von Kohle und concentrirter Schwefelsäure.

Eigenschaften. Wasserhelle Säulen von frischem, hintennach schwefeligen Geschmack; bläuen geröthetes Lacmuspapier. Löslich in 4 Theilen Wasser; am löslichsten in Wasser von 33° C. Oxydiren sich an der Luft nach und nach zu schwefelsaurem Natron.

Anwendung. Dient zur Bereitung des unterschwefligsauren Natrons, zu welchem Zweck es nicht in Krystalle gebracht zu werden braucht.

b. **Zweifachsaures Salz** = $NaO,2SO^2 + HO$ = 104.

Darstellung. Gleich dem Vorigen, nur dass man die Natronlösung mit schwefligsaurem Gas übersättigt. Weingeist fällt es aus der Lösung.

Eigenschaften. Körnige, sauer reagirende und unangenehm schweflig schmeckende Krystalle.

Anwendung. Als Reagens auf Aldehyde, zu welchem Zweck auch zweifachschwefligsaures Kali und Ammoniak benutzt werden können, deren Darstellung eine ähnliche ist.

c) Unterschwefligsaure Salze.

Sie geben in Wasser gelöst auf Zusatz von Salzsäure nach kurzer Zeit einen Niederschlag von Schwefel und eine Entwickelung von schwefliger Säure. Mit salpetersaurem Silberoxyd geben sie einen weissen Niederschlag, der bald schwarz wird. Unterschwefligsaure Salze finden sich unter anderen in den Alkalischwefellebern neben Schwefelalkalimetallen.

Unterschwefligsaures Natron.

Natrum hyposulfurosum. Hyposulfite de Soude.

Formel = $NaO,S^2O^2 + 5HO$. Aequivalent = 124.

Darstellung nach Lenz. Man sättigt kochende Natronlauge mit Schwefel und fügt dieselbe dann zu einer ganz neutralen Lösung von schwef-

ligsaurem Natron (aus wässriger schwefliger Säure und Natronlauge bereitet), bis das Gemisch deutlich gelb erscheint, dampft ab, lässt erkalten und reinigt die erhaltenen Krystalle durch Umkrystallisiren vom anhängenden Schwefelnatrium.

Erklärung. Die schweflige Säure nimmt aus dem mehrfach Schwefelnatrium Schwefel auf und verwandelt sich in unterschweflige Säure; ($SO^2 + S = S^2O^2$), die mit dem Natron verbunden bleibt; es bleibt NaS in der Mutterlauge.

Eigenschaften. Das unterschwefligsaure Natron krystallisirt aus heisser wässriger Lösung wasserfrei, bei'm Abdunsten verdünnter Lösungen mit 5 Aequivalent Wasser in farblosen rhombischen Säulen. Geruchlos, neutral, von schwach alkalischem, schwefligen, hintennach bitteren und kühlenden Geschmack.

Bei Abschluss der Luft geglüht verwandelt es sich in ein bräunliches Gemenge von Schwefelnatrium und schwefelsaurem Natron.

Bei Luftzutritt erhitzt verbrennt es mit blauer Schwefelflamme unter Rücklassung von schwefelsaurem Natron.

Löst sich leicht im Wasser; die wässrige Lösung oxydirt sich bei Luftzutritt zu schwefelsaurem Natron, unter Absetzen von Schwefel.

In der wässrigen Lösung des unterschwefligsauren Natrons löst sich Platinchlorid-Chlorkalium, ebenso Chlorsilber, wobei ein Gemenge von NaCl und $NaO,S^2O^2 + AgO,S^2O^2$ entsteht.

Prüfung. Das Salz muss sich auf Zusatz von Salzsäure rasch unter Abscheidung von Schwefel und Freiwerden von schwefliger Säure zerlegen und die gekochte und klar filtrirte Lösung darf durch Chlorbaryum nicht getrübt werden.

Anwendung. In den Photographie.

Unterschwefligsaures Ammoniumoxyd.

Formel. $3(H^4NO,S^2O^2) + HO$.

Findet sich gelöst im zersetzten Schwefelammonium, sobald dieses durch Einwirkung der Luft farblos geworden ist.

Man erhält es bei'm Abdampfen in weissen, glänzenden, rhombischen Blättchen und Nadeln, die an der Luft zerfliessen und bei'm Erhitzen sich in Wasser, Ammoniak, Schwefel, schwefligsaures Ammoniak und wenig schwefelsaures Ammoniak zerlegen; ein Theil unterschwefligsaures Ammoniak sublimirt unverändert (Rammelsberg).

d) Schwefelsaure Salze.

Die löslichen schwefelsauren Salze werden an dem, in Wasser und verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure unlöslichen weissen Niederschlage erkannt, den sie mit salzsaurem, salpetersauren oder essigsauren Baryt geben. Die unlöslichen schwefelsauren Salze lassen sich durch Kochen oder durch Schmelzen mit kohlensaurem Kali oder kohlensaurem Natron zerlegen unter Bildung löslichen schwefelsauren Alkali's.

Schwefelsaures Ammoniumoxyd.

Ammonium sulfuricum. Sulfate d'Ammoniaque. Sulfate of Ammonium.

Syn.: Schwefelsaures Ammoniak. Glaubers geheimer Salmiak. Sal ammoniacum secretum Glauberi.

Vorkommen. Natürlich als Mascagnin; auch im Ammoniakalaun, mit schwefelsaurer Thonerde verbunden.

Formel. H^4NO,SO^3. Aequivalent = 66.

Darstellung. Durch Zersetzung des kohlensauren oder salzsauren Ammoniaks mit verdünnter Schwefelsäure und Krystallisiren.

Eigenschaften. Wasserhelle Krystalle des rhombischen Systems, dem schwefelsauren Kali isomorph. Neutral, von scharfem und bitteren Geschmack. Verknistert bei'm Erhitzen, schmilzt bei 140° C. und beginnt bei 280° C. sich zu zersetzen, wobei es die Glasgefässe angreift. Producte dieser Zersetzung sind schwefligsaures Ammoniak, Wasser, Stickgas und Schwefel.

Das schwefelsaure Ammoniak löst sich in 2 Theilen kalten und 1 Theil siedenden Wassers

Prüfung. Das Salz muss sich auf Platinblech geglüht vollständig verflüchtigen lassen, muss neutral reagiren und seine Lösung darf durch HS und H^4NS nicht verändert werden.

Man kennt auch ein saures schwefelsaures Ammoniumoxyd; es ist krystallisirbar, leicht löslich im Wasser, von saurem und bitterlichen Geschmack.

Schwefelsaures Kali.

Kali sulfuricum. Sulfate de Potasse. Sulfate of Potass.

Syn.: Einfach schwefelsaures Kali. Schwefelsaures Kaliumoxyd. Sulfas kalicus. Sulfas Potassae. Vitriolisirter Weinstein. Tartarus vitriolatus. Vitriolated Tartar. Arcanum duplicatum. Panacea duplicata. Nitrum vitriolatum. Sal polychrestum Glaseri. Sal de duobus. Panacea holsatica. Spiritus vitrioli coagulabilis.

Formel. KO,SO^3. Aequivalent = 87,1.

Entdecker. Oswald Croll, im 17. Jahrhundert.

Vorkommen. Gebildet findet es sich in der Nähe von Vulkanen, in den Säften der Pflanzen und seltener in thierischen Flüssigkeiten. Im Meerwasser, mit MgO,SO^3 verbunden.

Darstellung. Es entsteht durch Zersetzung des kohlensauren Kalis mit verdünnter Schwefelsäure, wird aber gewöhnlich als

Nebenprodukt bei chemischen Operationen erhalten. Bei'm Auflösen der rohen Pottasche in gleichen Theilen kalten Wassers bleibt schwefelsaures Kali ungelöst. Bei der Bereitung des Salpetersäurehydrats aus Salpeter bleibt doppeltschwefelsaures Kali zurück und bei Darstellung der rauchenden Salpetersäure gewinnt man als Nebenprodukt einfach schwefelsaures Kali. Das zweifach schwefelsaure Kali wird im Wasser gelöst, mit kohlensaurem Kali vollkommen neutralisirt, und die filtrirte Auflösung durch Abdampfen zur Krystallisation befördert. Das zerriebene saure schwefelsaure Kali hinterlässt bei'm Behandeln mit kaltem Wasser einfach schwefelsaures Kali, während das Wasser Schwefelsäurehydrat auszieht. Das rohe einfach schwefelsaure Kali wird durch Auflösen im Wasser und Filtriren von beigemengten Unreinigkeiten befreit und ebenfalls durch gelindes Abdampfen und ruhiges Hinstellen an einen mässig warmen Ort zur Krystallisation befördert.

Eigenschaften. Es stellt meist, aus kleinen undeutlichen Krystallen bestehende, Rinden dar, kann aber auch durch einen sehr ruhigen Krystallisationsprocess in ansehnlichen Krystallen gewonnen werden. Diese sind wasserleer, farblos durchsichtig, stellen gerade rhombische Säulen dar, die oft 6seitig und 4- oder 6flächig zugespitzt sind. Es hat ein spec. Gew. = 2,662, ist hart, luftbeständig, geruchlos und schmeckt bittersalzig. 100 Theile Wasser lösen bei 0° C. 8,36 Theile KO,SO^3 und für jeden Grad über 0° C. weitere 0,174 Theile (Gay-Lussac). Unlöslich im Weingeist. In der Hitze knistert es schwach und schmilzt in starker Rothglühhitze, ohne sich zu zersetzen. Mit Kohle geglüht liefert es Schwefelkalium KS.

Prüfung. Das schwefelsaure Kali muss rein weiss sein; die Lösung darf nicht sauer reagiren und mit kohlensaurem Kali keine Niederschläge von Erd- oder Metallsalzen erzeugen. Eben so wenig darf die Lösung durch Schwefelammonium verändert werden. Ein Zinkgehalt soll darin zuweilen vorkommen.

Anwendung. Es wird meist innerlich in Pulverform gereicht und muss zu diesem Zwecke zu einem höchst feinen Pulver zerrieben werden.

Man erkennt den Kaligehalt des schwefelsauren Kalis an dem weissen krystallinischen Niederschlage, den Weinsäure in der Lösung desselben hervorbringt; den SO^3-gehalt durch Chlorbaryum.

Doppeltschwefelsaures Kali.

Kali bi-sulfuricum. Bi-sulfate de Potasse. Supersulfate of Potass.

Syn.: Saures schwefelsaures Kaliumoxyd. Bisulfas kalicus. Kali sulfuricum acidum: Potassae supersulfas. Sal Auri philosophicum.

Formel. $KO,SO^3 + HO,SO^3$. Aequivalent = 136,1.

Entdecker. Lowitz und Link am Ende des vorigen Jahrhunderts.

Bildung. 2 Aequivalente KO,SO^3 mit 1 Aequivalent concentrirter Salzsäure erhitzt, liefern bei'm Erkalten Würfel von KCl und Tafeln von zweifach schwefelsaurem Kali.

Darstellung. Der Rückstand von der Bereitung des Salpetersäurehydrats wird im Wasser gelöst, filtrirt und zur Krystallisation verdunstet. Zuerst krystallisirt KO,SO^3, später $KO,SO^3 + HO,SO^3$.

Eigenschaften. Es bildet gewöhnlich zarte, büschelförmig vereinigte 4seitige Prismen; aus sehr conc. Lösungen erhält man es als schiefe rhomboidische Säulen. Sie sind luftbeständig, schmecken sauer, schmelzen leicht und fliessen dabei ruhig wie Wasser. In sehr starker Glühhitze entweicht Wasser und 1 Aeq. Schwefelsäure, während neutrales schwefelsaures Kali im Rückstande bleibt. Löslich in ½ Theil siedendem Wasser; aus der sehr verdünnten Lösung desselben krystallisirt neutrales schwefelsaures Kali. Vom Weingeist wird es zersetzt, indem Schwefelsäure gelöst und neutrales schwefelsaures Kali abgeschieden wird. In feuchter Luft efflorescirt es.

Prüfung. Die leichte Löslichkeit im Wasser und saure Reaction unterscheidet es vom neutralen schwefelsauren Kali; im übrigen muss es sich gegen die dort angegebenen Reagentien wie das neutrale Salz verhalten.

Anwendung. Es wird selten für sich als Arzneimittel benutzt, dient aber (unzweckmässig) zur Bereitung sehr concentrirter Essigsäure u. s. w.

Schwefelsaures Natron.

Natrum sulfuricum. Sulfate de Soude. Sulfate of Soda.

Syn.: Sulfas natricus seu Sodae. Glaubersalz. Sal mirabile Glauberi.

Formel des Glaubersalzes. $NaO,SO^3 + 10HO$. Aeq. = 161.

Entdecker. Johann Rudolph Glauber, 1658.

Vorkommen. In manchen Mineralquellen. Wasserfrei als Thenardit, dessen Formel NaO,SO^3. (Aequivalent = 70.)

Darstellung des schwefelsauren Natrons:

1. Durch Abdampfen Glaubersalzhaltiger Mineralwässer. So das Karlsbader Salz, ein Gemenge aus

$$NaO,SO^3 - NaO,CO^2 \text{ und } NaCl.$$

2. Aus den Mutterlaugen des Meerwassers und der Salzsoolen krystallisirt in der Frostkälte Glaubersalz, entstanden durch Wechselzersetzung des darin vorhandenen Bittersalzes und Kochsalzes.

$$NaCl + MgO,SO^3 = NaO,SO^3 + MgCl.$$

3. Man erhitzt ein inniges Gemenge von 2 Theilen krystallisirtem oder von $1^3/_4$ Theilen leicht getrocknetem Bittersalz mit 1 Theil Kochsalz. Es entweicht salzsaures Gas, welches durch Wasser verdichtet wird und als Rückstand bleibt ein Gemenge von schwefelsaurem Natron mit Talkerde nebst kleinen Mengen unzersetztem Bittersalz. Man behandelt mit Wasser, trennt die ungelöste Talkerde durch ein Filter, zersetzt den Rest des Bittersalzes durch Kalkmilch und dampft die geklärte Lösung zum Krystallisiren ab (Ramon de Luna).

4. Pfannensteine von Salinen, in denen Gyps, kohlensaurer Kalk, schwefelsaures Natron und Chlornatrium gemengt vorkommen, werden mit kaltem Wasser vom NaCl befreit, dann mit Wasser ausgekocht, welches das Glaubersalz auflöst; aus dieser Lösung wird letzteres durch Abdampfen und Krystallisation gewonnen.

5. Chlornatrium wird durch concentrirte Schwefelsäure zersetzt, wobei Salzsäure und schwefelsaures Natron entstehen.

6. Man glüht ein Gemisch aus Chlornatrium und Eisenvitriol oder schwefelsaurem Eisenoxyd und laugt aus dem zurückbleibenden Gemenge von Eisenoxyd und schwefelsaurem Natron das letztere mit Wasser aus; die Salzsäure geht bei'm Glühen hinweg.

7. Die Rückstände von der Chlorbereitung aus Kochsalz, Braunstein und Schwefelsäure, aus schwefelsaurem Manganoxydul und schwefelsaurem Natron bestehend, werden zum Theil mit Kohle geglüht, das hierbei entstandene Schwefelnatrium wird mit Wasser ausgelaugt und diese Lauge zu dem andern Theile der ungeglühten Rückstände gegossen. So entfernt man das Mangan als Schwefelmangan und erhält alles Natron der Rückstände in Form von Glaubersalz.

$$NaS + MnO,SO^3 + NaO,SO^3 = 2(NaO,SO^3) + MnS.$$

8. Als Nebenprodukt bei der Bereitung des Salmiaks.

$$H^4NO,SO^3 + NaCl = H^4NCl + NaO,SO^3.$$

9. Als Nebenprodukt bei Gewinnung der Magnesia alba.

$$5(MgO,SO^3) + 5(NaO,CO^2) = 5(NaO,SO^3) + 5MgO,4CO^2 + CO^2.$$

10. Als Nebenprodukt bei der Amalgamation der Silbererze (siehe bei Silber).

11. Manche Glasgalle enthält schwefelsaures Natron, sobald Soda oder Glaubersalz zur Glasbereitung diente.

12. Margueritte hat vorgeschlagen, wechselseitig Gyps und Chlorblei in Chlorcalcium und schwefelsaures Bleioxyd zu zerlegen, das letztere dann durch NaCl wieder in PbCl zurückzuführen, wobei Glaubersalz entstehe.

$$CaO,SO^3 + PbCl = PbO,SO^3 + CaCl \text{ (auf nassem Wege);}$$
$$PbO,SO^3 + NaCl = PbCl + NaO,SO^3 \text{ (auf trockenem Wege).}$$

13. Bei Destillation des salpetersauren Natrons und essigsauren Natrons mit Schwefelsäure zur Gewinnung der Salpetersäure und Essigsäure bleibt saures schwefelsaures Natron, welches durch Sättigung mit kohlensaurem Natron in Glaubersalz verwandelt werden kann.

Das käufliche Glaubersalz ist zu pharmaceutischen Zwecken nicht unmittelbar anwendbar, da es Metalle (Kupfer, Eisen, Zink, Mangan, ja Quecksilber), Erden und Erdalkalien (Thonerde, Kalk, Talkerde), Kali und Ammoniak, brenzliche organische Substanzen, Chlornatrium, salpetersaures Natron etc. enthalten kann.

Man reinigt es durch Auflösen in Wasser, Kochen mit etwas kohlensaurem Natron, Neutralisiren der filtrirten Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, Behandeln der Lösung mit Schwefelwasserstoff, Krystallisation u. s. w.

Eigenschaften. Das rohe schwefelsaure Natron bildet gewöhnlich unförmige dicke Salzklumpen; das gereinigte kommt in farblos-durchsichtigen schiefen rhombischen Säulen des 2- und 1gliedrigen Systems vor, welche aber meist gestreift und unregelmässig 6seitig erscheinen. Die Enden derselben sind mit 2, 4 oder 6 Flächen zugeschärft. Sie schmecken kühlend, bitter und salzig. An trockener Luft verwittert das Salz und lässt alles Krystallwasser fahren, indem es zu einem weissen Pulver zerfällt, Natrum sulfuricum siccum seu dilapsum. Von eiskaltem Wasser erfordert 1 Theil Glaubersalz 8 Theile zur Lösung; von Wasser mittlerer Temperatur erfordert es nur 3 Theile und von bis zu 33° C. erwärmtem Wasser kaum $^1/_3$ seines Gewichtes. Bei höheren Temperaturen nimmt die Löslichkeit wieder ab. Die bei 33° C. gesättigte Glaubersalzlösung setzt bei'm Kochen Kryställchen von wasserfreiem schwefelsauren Natron ab. Im Weingeist ist es unlöslich. Die Lösungen reagiren neutral. In gelinder Wärme schmilzt das Glaubersalz in seinem Krystallwasser, wird dann wieder trocken und schmilzt bei Rothglühhitze neuerdings, ohne sich zu zersetzen oder zu verflüchtigen. Wenn eine gesättigte Glauber-

salzlösung bei einer Temperatur von 10—15° C. krystallisirt, so erhält man härtere Krystalle, welche nur 8 Atom Wasser enthalten und aus einer concentrirten Glaubersalzlösung, welche längere Zeit in einer Temperatur von 30—40° C. erhalten wird, krystallisirt wasserfreies schwefelsaures Natron in rhombischen Oktaëdern. Glaubersalz zerlegt sich mit Chlorkalium, mit salpetersaurem Kali und essigsaurem Kali unter Bildung von KO,SO^3 und NaCl, oder salpetersaurem Natron und essigsaurem Natron.

Prüfung. Reines Glaubersalz muss farblos und geruchlos sein und leicht zu einem ganz weissen Pulver zerfallen. Die neutral reagirende Auflösung darf durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium keinen Niederschlag von Schwefelmetallen geben und durch schwefelsaures Silberoxyd keinen Niederschlag von Chlorsilber erzeugen. Nicht selten ist das käufliche Glaubersalz eisenhaltig. Aetzkali gibt den Ammoniakgehalt, sowie die etwa vorhandene Talkerde zu erkennen. Im Platinlöffel erhitzt darf es sich nicht schwärzen.

Anwendung. Innerlich in Auflösungen und das zerfallene in Pulverform. Im Grossen zur Sodabereitung.

Man erkennt den Gehalt an Natron hier wie in allen Natronsalzen indirect dadurch, dass die Lösung ungetrübt bleibt durch die Reagentien auf Kali und Ammoniak (Weinsäure oder Platinchlorid) oder durch die Reagentien auf Erd- und Metallsalze (kohlensaures Kali und Schwefelammonium), direkt an der kryst. Fällung durch antimonsaures Kali.

Schwefelsaures Lithion.

Formel = LiO,SO^3. Aequivalent = 55.
Krystallisirt = $LiO,SO^3 + HO$. Aequivalent = 64.

Darstellung:

a) Durch Neutralisiren des kohlensauren Lithions mit verdünnter Schwefelsäure und Krystallisation.

b) Durch Kochen der feinzerriebenen lithionhaltigen Doppelsilicate (des Lithionglimmers, Petalits, Spodumens) mit concentrirter Schwefelsäure und Entfernung der übrigen Basen und der überschüssigen Schwefelsäure, wie bei'm Lithion angegeben wurde.

Eigenschaften. Das wasserhaltige Salz krystallisirt in glänzenden rhombischen Säulen und Tafeln, die an der Luft schwach verwittern, bei'm Erhitzen ihr Wasser unter Verknistern verlieren und ziemlich schwierig schmelzen. Es ist leicht löslich in kaltem und heissen Wasser zu einer neu-

tralen farblosen Flüssigkeit von rein salzigem, nicht bitteren Geschmack und auch leicht löslich im Weingeist.

Prüfung wie bei Lithion.

Schwefelsaurer Baryt.

Baryta sulfurica. Sulfate de baryte. Sulfate of barytes.

Syn.: Sulfas baryticus seu barytae. Schwerspath. Spathum ponderosum. Heawy spar. Cawk.

Formel. BaO,SO^3. Aequivalent = 116,5.

Geschichtliches. Noch im 18. Jahrhundert verwechselte man den Schwerspath mit Gyps; Scheele erkannte die wahre Natur desselben 1775.

Vorkommen. Natürlich als Schwerspath ziemlich häufig. Er erzeugt sich stets, wenn Barytsalze mit Schwefelsäure in Berührung kommen.

Eigenschaften. Der Schwerspath bildet Krystalle, die dem rhombischen System angehören. Spec. Gew. = 4,446. Der künstlich dargestellte schwefelsaure Baryt ist ein blendend weisses, zartes, geschmackloses Pulver, von dem 1 Theil 43,000 Theile Wasser zur Auflösung erfordert. 1000 Theile Salpetersäure von 1,167 spec. Gew. lösen 2 Theile schwefelsauren Baryt (Calvert). Der schwefelsaure Baryt schmilzt nur in hohen Temperaturen, und ist für sich durch Hitze unzersetzbar. Geschmacklos, nicht giftig.

Prüfung. Reiner schwefelsaurer Baryt darf weder an Wasser, noch an verdünnte Säuren etwas Merkliches abgeben. Wird das mit feinzertheiltem schwefelsauren Baryt geschüttelte Wasser durch Oxalsäure und Barytsalze getrübt, so enthält das Präparat Gyps beigemischt.

Der natürlich vorkommende Schwerspath ist oft durch Metalloxyde gefärbt, welche in Salzsäure oder Salpetersalzsäure gelöst werden können. Eine solche Lösung wird dann mit Schwefelammonium und anderen geeigneten Reagentien die entscheidenden Niederschläge geben.

Anwendung. Der schwefelsaure Baryt wird für sich nicht als Arzneimittel benutzt, er dient aber zur Darstellung des Schwefel-

baryums. Das hierzu nothwendige sehr feine Pulver gewinnt man wie S. 515 angegeben worden ist.

Man erkennt den Schwerspath leicht an seiner bedeutenden spec. Schwere, an seiner Unlöslichkeit im Wasser und in verdünnten Säuren. Bestimmt unterscheidet man ihn von anderen Verbindungen durch Zusammenschmelzen des höchst feinen Pulvers mit kohlensaurem Natron. Wird die zusammengeschmolzene Masse mit Wasser gekocht, die Lösung vom Ungelösten abfiltrirt und mit Salpetersäure übersättigt, so lässt sich in dieser Flüssigkeit die Schwefelsäure durch Hinzufügung einer Barytsalzlösung erkennen. Der im Wasser nicht lösliche Theil der geschmolzenenen Salzmasse wird mit verdünnter Salzsäure behandelt, die Lösung zur Trockne verdunstet und weiter untersucht; sie muss in den Eigenschaften mit Chlorbaryum übereinstimmen.

Schwefelsaurer Kalk.

Calcaria sulfurica. Sulfate de Chaux. Sulfate of Lime.

Syn.: Schwefelsaures Calciumoxyd. Sulfas calcicus seu Calcariae. Gyps. Gypsum. Selenit.

Formel. CaO,SO^3 = Anhydrit; $CaO,SO^3 + 2HO$ = Gyps. Aeq. des Anhydrit = 68, des Gypses = 86.

Entdecker. Die Bestandtheile des Gypses lernte man im 18. Jahrhundert durch Duclos, Marggraf und Andere kennen.

Vorkommen. In der Natur sehr verbreitet und oft massenhaft auftretend.

Darstellung. Der schwefelsaure Kalk entsteht, wenn ein lösliches Kalksalz mit verdünnter Schwefelsäure oder löslichen schwefelsauren Salzen vermischt wird. Er kommt in der Natur so rein vor, dass seine Darstellung absichtlich selten vorgenommen wird.

Häufig erhält man ihn als Nebenprodukt.

Eigenschaften. Der künstlich dargestellte Gyps ist ein zartes weisses Pulver, oder bildet feine nadelförmige Krystalle. Der natürliche krystallisirte Gyps kommt in verschiedenen Formen des 2- und 1gliedrigen Systems vor. Seine Säulen sind oft tafelförmig oder ungleich 6seitig. Er schmeckt erdig, hat ein spec. Gew. = 2,32 und ist im warmen und kalten Wasser

fast gleich löslich; von letzterem erfordert er 380 Th. zur Lösung; er ist unlöslich im Weingeist. Bei 105—110° C. verliert der Gyps $^3/_4$ seines Wassers und bei 200—300° C. geht das letzte $^1/_4$ hinweg. In starker Rothglühhitze schmilzt der Gyps. Wird bei 160—180° C. entwässerter Gyps mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, so nimmt er chemisch das Wasser wieder auf und erhärtet nach einiger Zeit unter Entwickelung geringer Wärme. Dasselbe Erhärten tritt ein, wenn das Pulver von ungebranntem Gyps mit einigen Salzlösungen, z. B. des Glaubersalzes gemischt wird, die sein Halhydratwasser austreiben und sich statt desselben mit dem Gyps zu Doppelsalzen verbinden. In NaCl-haltigem Wasser löst er sich leichter als im reinen Wasser.

Prüfung. Reiner Gyps muss sich in der angeführten Menge Wasser vollkommen lösen und auf Kohle geglüht CaS geben.

Anwendung. Der schwefelsaure Kalk wird für sich nicht als Arzneimittel benutzt, dient aber zur Darstellung des Calciumsulfurets. Ausserdem ist seine Anwendung in der Technik als Mörtel, Stuck etc. wichtig Früher wurde der reine natürliche Gyps, das Fraueneis oder Marienglas, innerlich als Arzneimittel angewandt.

Erkennung. Mit Wasser geschüttelt löst sich ein wenig Gyps und die Lösung wird durch Chlorbaryum und durch oxalsaures Kali getrübt.

Schwefelsaure Talkerde.

Magnesia sulfurica. Sulfate de Magnesie. Sulfate of Magnesia.

Syn.: Schwefelsaures Magniumoxyd. Schwefelsaure Magnesia, Talkerde oder Bittererde. Sulfas magnesicus seu Magnesiae. Bittersalz. Sal amarum. Saidschützer, Seidlitzer Salz, Sal saidschützense. Sal anglicum. Epsom Salt.

Formel. $MgO,SO^3 + 7HO$. Aequivalent = 123.

Entdecker. Gren, im Jahre 1694.

Vorkommen, Das Bittersalz findet sich aufgelöst in manchen Quellen und im Meerwasser; es wittert an manchen Orten aus der Erde.

Darstellung. Man gewinnt dasselbe fabrikmässig aus den Mutterlaugen des Meerwassers und der Salinen, in welchen schwefelsaure Magnesia und Chlormagnium sich aufgelöst vorfinden, indem man das letztere durch einen Zusatz von Schwefelsäure zer-

setzt. Eine Gebirgsart, aus kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Magnesia bestehend, der Dolomit, kann ebenfalls durch Behandeln mit Schwefelsäure in schwefelsauren Kalk und schwefelsaure Bittererde umgewandelt werden, welche letztere leicht löslich und durch Filtriren vom schwerlöslichen Gyps zu trennen ist.

Die Auflösungen des Bittersalzes werden, wenn sie gehörig rein sind, bis zum Krystallisationspunkte verdunstet und es wird die Lauge während des Krystallisationsaktes gerührt, damit das Salz in kleinen spiessigen Krystallen sich absondere.

Auch als Nebenprodukt bei Bereitung der Kohlensäure aus Magnesit und Schwefelsäure gewinnt man Bittersalz.

Eigenschaften. Die schwefelsaure Magnesia des Handels stellt ein Haufwerk kleiner weisser durchsichtiger nadelförmiger Krystalle dar. Durch Auflösen derselben in heissem Wasser, Filtriren und Abkühlen erhält man dieselbe in ansehnlich grossen, geraden rhombischen Säulen, Magnesia sulfurica depurata. Sie ist geruchlos, schmeckt bittersalzig und kühlend. Bei 0° C. erfordert 1 Theil Salz 4 Theile Wasser zur Lösung; bei mittlerer Temperatur nur 3 Th.; in Alkohol ist es unauflöslich. Die ganz reine schwefelsaure Magnesia verwittert in trockener Luft etwas und lässt noch unter 150° C. ihre 6 Aequivalente Krystallwasser fahren; das siebente Aequivalent, ihr Halhydrat- oder Constitutionswasser, gibt sie in stärkerer Hitze, über 200° C., ab, während ein Theil des Salzes selbst zerlegt wird.

Die schwefelsaure Magnesia bildet leicht mit anderen Salzen, z. B. mit schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Ammoniak, welche das Halhydratwasser austreiben, Doppelsalze mit 6 Aeq. Wasser.

Prüfung. Das Bittersalz des Handels ist gewöhnlich etwas feucht durch einen Gehalt an Chlormagnium; dieser Gehalt darf aber nicht zu gross sein und gibt sich durch schwefelsaures Silberoxyd zu erkennen. Ferner darf die Lösung der schwefelsauren Magnesia nicht durch Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium getrübt werden; ein weisser Niederschlag würde Thonerde- oder Zinksalze anzeigen und in diesem Falle die Lösung des Bittersalzes sauer reagiren, während sie das blaue Lacmuspapier nicht verändern soll. Ein schwarzer Niederschlag durch obiges Reagens hervorgebracht, würde einen Gehalt an anderen Metallen anzeigen und das Bittersalz zum Arzneigebrauche ebenfalls untauglich machen. Eine Bei-

mischung von feinzertheiltem Glaubersalze zum Bittersalze würde sich durch das leichte Verwittern der beigemengten Glaubersalztheilchen zu erkennen geben; wenn es indessen mit schwefelsaurer Magnesia zum Doppelsalze verbunden wäre, würde es sich auf diese Weise nicht erkennen lassen. Um dieses oder das beigemischte Kali zu ermitteln, schlägt man eine Auflösung des Bittersalzes mit einer Auflösung des Schwefelbaryums vollständig nieder, filtrirt und prüft die filtrirte Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure auf vielleicht überschüssig zugesetzte Barytlösung; ist diese vorhanden, so fällt man allen Baryt durch Schwefelsäure, filtrirt abermals und dampft zur Trockne ab. Wenn das Bittersalz rein war, darf sich kein Rückstand zeigen, enthielt es Kali oder Natron, so werden diese als schwefelsaure Salze zurückbleiben und können auf die bei diesen Salzen angegebene Methode erkannt werden. Durch Fällung mit essigsaurem Baryt, Eindampfen des Filtrats und Glühen des Rückstandes erhält man beigemengtes Kali und Natron als im Wasser leicht lösliche alkalisch reagirende kohlensaure Salze.

Anwendung. Innerlich in Auflösungen; das theilweise entwässerte Salz $= MgO,SO^3 + HO$ auch in Pulverform als Magnesia sulfurica sicca.

Man erkennt das Bittersalz durch Barytsalze an seinem Schwefelsäuregehalt und weist durch kohlensaures Kali den Gehalt an Talkerde nach, indem der hierdurch entstandene weisse Niederschlag auf Zusatz von Salmiaklösung verschwindet und durch Erhitzen der Mischung wieder zum Vorschein kommt.

Schwefelsaure Thonerde.

Alumina sulfurica. Sulfate d'Alumine. Sulfate of alumina.

Syn.: Schwefelsanre Alaunerde. Schwefelsaures Alumiumoxyd.

Formel. $Al^2O^3,3SO^3$. Aequivalent = 171,5.

Darstellung. Man löst reine Thonerde in verdünnter Schwefelsäure und dampft ein.

Eigenschaften. Nur schwierig in Blättchen krystallisirbar $= Al^2O^3, 3SO^3 + 18HO$. Gewöhnlich eine weisse feste Masse, leicht löslich im Wasser, unlöslich im Weingeist. Reagirt sauer und schmeckt herbe, säuerlichsüss. Verliert in der Hitze ihr Wasser und wird unlöslich in Wasser, durch längere Berührung damit aber wieder löslich. Bei stärkerer Hitze verliert sie die Schwefelsäure und hinterlässt reine Thonerde, völlig unlöslich in Wasser.

Anwendung. Die schwefelsaure Thonerde ist für den Pharmaceuten von Wichtigkeit, weil sie einen Bestandtheil des Alauns ausmacht. In neuerer

Zeit stellt man reine schwefelsaure Thonerde zur Ersetzung des Alauns dar; man hat sie benutzt, um Cadaver damit auszuspritzen und gegen Fäulniss zu schützen. Sie dient in der Färberei als Beize.

Prüfung. Man erkennt die Schwefelsäure in der schwefelsauren Thonerde durch Barytsalze und die Thonerde an dem Niederschlage, welchen Schwefelammonium in ihrer Lösung hervorbringt und welcher sich in Aetzkalilösung vollkommen wieder auflöst. Sie muss eisenfrei sein, was durch Schwefelammonium erkannt wird, welches damit weisse (nicht grüne noch schwarze) Fällung geben muss.

Schwefelsaures Eisenoxydul.

Ferrum sulfuricum oxydulatum. Sulfate de Protoxyde de Fer. Sulfate of Iron.

Syn.: Sulfas ferrosus seu oxyduli ferri. Eisenvitriol. Vitriolum martis. Vitriol de Mars. Grüner Vitriol. Green Vitriol. Kupferwasser.

Formel. $FeO,SO^3 + 7HO$. Aequivalent = 139.

Geschichtliches. Das Eisenvitriol ist schon in den ältesten Zeiten benutzt worden (Atramentum sutorium des Plinius).

Vorkommen. Der grüne Vitriol findet sich in der Natur fertig gebildet und entsteht durch Verwittern des Schwefelkieses.

Darstellung. Den Eisenvitriol gewinnt man im Grossen, wo sich Schwefeleisen, Eisenbisulfuret, Schwefelkies, in hinreichenderMenge und solcher Art vorfindet, dass er leicht bei Einfluss von Wasser und Luft verwittert, das heisst sich oxydirt. Man legt denselben in Haufen an die Luft, übergiesst ihn zuweilen mit Wasser und laugt, wenn die Haufen hinreichend verwittert sind, mit Wasser aus. Derjenige ältere Schwefelkies, welcher nicht an der Luft verwittert, wird vorher in verschlossenen Apparaten erhitzt, um einen Theil des Schwefels auszutreiben, der aufgefangen werden kann, dann erst verwittern gelassen. Die durch Auslaugen erhaltenen Flüssigkeiten werden durch Abdampfen concentrirt und es wird durch Abkühlen derselben der Eisenvitriol krystallisirt erhalten.

Zum officinellen Gebrauche stellt man sich den Eisenvitriol gewöhnlich selbst dar (da der käufliche meist kupferhaltig oder doch theilweise oxydhaltig ist), indem man Eisennägel, mit verdünnter Schwefelsäure, aus 1 Theil Schwefelsäurehydrat und 5 Theilen Wasser gemischt, übergiesst und so lange digerirt, als sich Blasen von Wasserstoffgas entwickeln, während noch etwas metallisches Eisen ungelöst am Boden liegt. Die noch warme Lösung filtrirt man in ein

vorher mit verdünnter Schwefelsäure ausgespültes Glas und lässt erkalten. Die gewonnenen Krystalle werden mit Wasser abgespült, die Krystallkrusten durch gelinden Druck in ihre einzelnen Krystalle zertheilt, diese auf öfters erneuertem Fliesspapier von der anhängenden Mutterlauge so rasch als möglich bei gewöhnlicher Temperatur befreit und in gut verstopften Gläsern aufbewahrt.

Erklärung. Bei der Verwitterung der Schwefelkiese bildet sich aus diesen durch Sauerstoffaufnahme schwefelsaures Eisenoxydul und freie Schwefelsäure, da dieselben mehr als 1 Aeq. Schwefel enthalten.

$$FeS^2 + 7O = FeO,SO^3 + SO^3.$$

Dieses zweite Aeq. Schwefelsäure sucht man ebenfalls zu benutzen, indem man bei'm Sieden der Lauge in dieselbe metallisches Eisen legt. Wenn man die Schwefelkiese vorher abbrennt, bildet sich weniger freie Schwefelsäure. Sind die Schwefelkiese zugleich kupferhaltig, so bildet sich auch schwefelsaures Kupferoxyd, welches durch Zusatz von metallischem Eisen aus der Lauge entfernt werden kann, indem sich reines metallisches Kupfer (Cämentkupfer) niederschlägt und statt dessen Eisen sich zu Eisenvitriol auflöst.

Bei'm Auflösen des metallischen Eisens in verdünnter Schwefelsäure entwickelt sich durch Wasserzersetzung Wasserstoffgas, während der Sauerstoff des Wassers zur Oxydation des Eisens verwandt wird. Man bewahrt hierbei, aus den pag. 474 angegebenen Gründen, einen Ueberschuss an metallischem Eisen und schützt die fertige kryst. Lauge möglichst gegen den Einfluss der Luft, da der Eisenvitriol, wie alle Eisenoxydulsalze, den Sauerstoff der Luft begierig anzieht.

Eigenschaften. Das reine schwefelsaure Eisenoxydul hat eine blassbläulich-grüne Farbe, krystallisirt in schiefen rhombischen Säulen (im zwei- und eingliedrigen System). Sein Pulver ist weiss. Es hat ein spec. Gew. = 1,82 und schmeckt, wie alle Eisenoxydulsalze, eigenthümlich herbe zusammenziehend. Ein Theil Salz erfordert zur Lösung 1,6 Th. kalten und 0,3 Th. kochenden Wassers. Die Lösung reagirt schwach sauer. Im Weingeist ist es unlöslich. Das reine Salz zerfällt in trockner Luft zu einem weissen Pulver und lässt bis etwas über den Siedpunkt des Wassers erhitzt, 6 Aequivalente Wasser fahren, während es das 7. Aequivalent erst bei 280° C. abgiebt. Eisenoxydhaltiger Eisenvitriol zerfällt zu einem gelben Pulver von basisch-schwefelsaurem Eisenoxyd $= 2Fe^2O^3,SO^3$ und mit dem gleichen Pulver beschlägt sich reiner Eisenvitriol,

wenn er in feuchter Luft aufbewahrt wird. Aus der an der Luft stehenden Auflösung setzt sich dasselbe unlösliche basische Salz ab; die Zersetzung geschieht nach folgender Gleichung:

$$10(FeO,SO^3) + 5O = 3(Fe^2O^3,3SO^3) + (2Fe^2O^3,SO^3).$$

Das Salz $Fe^2O^3,3SO^3$ ist normales schwefelsaures Eisenoxyd, im Wasser löslich und stark sauer reagirend.

Prüfung. Reiner oxydfreier Eisenvitriol ist bläulich-grün, oxydhaltiger rein grün und feucht. Kaliumeisencyanür muss die Lösung hellblau, nicht dunkelblau fällen. Schwefelwasserstoff darf dieselbe nicht schwärzen, was bei Kupfergehalt der Fall ist und keinen S abscheiden, was bei Fe^2O^3-gehalt stattfindet. Eine blanke Eisenplatte ist ein empfindliches Reagens auf den Kupfergehalt des Eisenvitriols, sie darf sich in dessen Lösung nicht röthen. Der Eisenvitriol des Handels enthält die schwefelsauren Salze des Zinkoxydes, der Thonerde, des Manganoxyduls, Kalks, der Talkerde, zuweilen auch arsenige Säure. Man findet diese Beimengungen durch Oxydation des Eisenvitriols mittelst chlorsauren Kali's und Salzsäure, Fällung mit Ammoniak und Kochen des ausgewaschenen Niederschlags mit Kalilauge. In der letzteren ist Thonerde gelöst, durch Salmiak in weissen Flocken fällbar; in der ammoniakalischen Flüssigkeit sind Zink und Mangan durch Schwefelammonium, Kalk durch oxalsaures Kali und Talkerde durch phosphorsaures Natron aufzusuchen. Arsengehalt ist durch HS in der wässrigen Eisenvitriollösung zu ermitteln.

Anwendung. Innerlich als Arzneimittel. Zur Darstellung anderer Eisenpräparate.

Erkennung. Die wässrige Lösung wird durch kohlensaure Natronlösung anfangs weiss, später grünlich-schwarz gefällt, der Niederschlag wird an der Luft gelbbraun.

Schwefelsaures Eisenoxyd.

Das Eisenoxyd liefert mit Schwefelsäure zahlreiche Verbindungen. Man kennt sechstel-, viertel-, drittel-, halb-, einfach-, anderthalbfach-, zweifach- und dreifach schwefelsaures Eisenoxyd, deren Formeln in derselben Reihenfolge $6Fe^2O^3,SO^3$ — $4Fe^2O^3,SO^3$ — $3Fe^2O^3,SO^3$ — $2Fe^2O^3,SO^3$ — Fe^2O^3,SO^3 — $2Fe^2O^3,3SO^3$ — $Fe^2O^3,2SO^3$ und $Fe^2O^3,3SO^3$ sind.

Die sieben Verbindungen von sechstel- bis zweifach saurem Salz sind basische, das dreifach schwefelsaure Eisenoxyd ist die normale Verbindung, in welcher auf 3 Aeq Sauerstoff in der Säure 1 Aeq. Sauerstoff in der Basis vorhanden ist. Die Verbindungen $6Fe^2O^3,SO^3$ bis Fe^2O^3,SO^3 sind unlöslich im Wasser, die schwefelsäurereicheren lösen sich darin auf.

Normales schwefelsaures Eisenoxyd.

Formel = Fe^2O^3, $3SO^3$. Aequivalent = 200.

Darstellung. Eisenvitriollösung wird mit halb so viel Schwefelsäure versetzt, als sie schon enthält (auf 2 Aeq. Eisenvitriol = $2(FeO,SO^3 + 7HO)$ = 278 Th. nimmt man 1 Aeq. Schwefelsäure = HO,SO^3 = 49 Th.), das Gemisch mit Salpetersäure bis zur Ueberführung alles Eisenoxyduls in Eisenoxyd erhitzt, dann durch wiederholtes Abdunsten und Wiederauflösen die überschüssig zugesetzte Salpetersäure entfernt. Sobald die Lösung gelbroth erscheint, bei'm Erhitzen keine gelbrothen Dämpfe von Untersalpetersäure mehr liefert, eine Probe derselben weder durch Kaliumeisencyanid gebläut, noch mit Eisenvitriol und concentrirter Schwefelsäure grünbraun wird, ist die Operation als beendigt anzusehen. Zur Bereitung von Liquor ferri sulphurici oxydati wird die Lösung mit Wasser bis zum gehörigen spec. Gewicht verdünnt, zur Gewinnung des trocknen Salzes aber weiter eingedampft. Es bleibt ein gelbbrauner Syrup, der bei'm Stehen zu einer blassgelben bis weissen Masse erstarrt, weiter abgedampft, aber braun und harzartig wird und zuletzt nach völliger Entwässerung ein schmutzig-weisses Pulver liefert.

Eigenschaften. Weisses Pulver, welches leicht Feuchtigkeit aus der Luft anzieht und damit zu einer braunen Flüssigkeit zerfliesst. Anfangs von schwachem, bald aber stark eisenhaften Geschmack. Unlöslich in concentrirter Schwefelsäure, durch welche es als weisses Pulver gefällt wird.

Die concentrirte wässrige Lösung trübt sich nicht bei'm Sieden, wohl aber die verdünnte, unter Abscheidung von drittel schwefelsaurem Eisenoxyd = $3Fe^2O^3,SO^3 + 4HO$, einem lockeren, dunkel-orangegelben Pulver.

Das normale schwefelsaure Eisenoxyd löst sich auch im Weingeist.

Bei'm Glühen entwickelt es wasserfreie Schwefelsäure. Mit schwefelsauren Alkalien vereinigt es sich zu Doppelsalzen, z. B. mit schwefelsaurem Kali zu Eisenoxydalaun = $KO,SO^3 + Fe^2O^3,3SO^3 + 24HO$, blassvioletten regulären Octaëdern.

Auch die basischen Salze des Eisenoxyds mit Schwefelsäure gehen solche Doppelverbindungen ein, so ist das Gelbeisenerz = $KO,SO^3 + 4(Fe^2O^3,SO^3) + 9HO$, eine im Wasser unlösliche ochergelbe erdige Masse.

Prüfung des schwefelsauren Eisenoxyds. Sie muss sich auf etwaigen Gehalt an Eisenoxydul und Salpetersäure, sowie auf die Verunreinigungen des Eisenvitriols und der Schwefelsäure richten, namentlich auf Arsenik.

Anwendung. Dient zur Bereitung des Gegenmittels bei Arsenikvergiftungen, des Eisenoxydhydrats von Berthold und Bunsen.

Schwefelsaures Zinkoxyd.

Zincum sulfuricum. Sulfate de Zinc. Sulfate of Zinc.

Syn.: Schwefelsaures Zink. Sulfas zincicus. Weisser Vitriol. Vitriolum album. White vitriol. Zinkvitriol. Weisser Galitzenstein. Kupferrauch. Couperose blanche. White Copperas.

Formel. $ZnO,SO^3 + 7HO$. Aequivalent = 143,5.

Entdecker. Basilius Valentinus kannte den weissen Vitriol, doch erst Brandt erkannte (1735) dessen Bestandtheile.

Vorkommen. In Bergwerken findet sich der Zinkvitriol als Product der Verwitterung des Schwefelzinks (der Zinkblende).

Darstellung. Der Zinkvitriol wird im Grossen aus der Zinkblende gewonnen. Man röstet dieselbe zu diesem Zwecke, wie die Schwefelkiese, damit sich sowohl Schwefel als Metall oxydire, laugt die gerösteten Massen aus und dampft die Laugen zur Krystallisation ab. Die gewonnenen Krystalle lässt man in ihrem Krystallwasser zergehen, schäumt die Flüssigkeit ab, lässt sie in hölzerne Tröge ablaufen und rührt sie in diesen bis fast zum Erkalten. Die so gewonnene Masse drückt man in Formen und bringt die zuckerhutähnlichen Massen in den Handel. Dieser käufliche Zinkvitriol ist gewöhnlich mit mehreren anderen Salzen, als Eisenoxyd- und oxydul-, Kupferoxyd-, Magnesia- und Kalksalzen verunreinigt, enthält auch häufig Mangan- und Thonerdesalz, sowie arsenige Säure.

Zur Darstellung eines reinen Zinkvitriols löst man metallisches Zink in verdünnter Schwefelsäure so, dass ein Ueberschuss metallischen Zinkes vorhanden bleibt. Die gewonnene klar filtrirte Lösung wird mit etwas Schwefelsäure angesäuert und durch Schwefelwasserstoffgas von allen hierdurch fällbaren Metallen befreit. Die abermals filtrirte Flüssigkeit versetzt man mit so viel kohlensaurem Natron, dass ein geringer Niederschlag von kohlensaurem Zinkoxyd entsteht, und leitet in die Flüssigkeit, welche diesen Niederschlag suspendirt enthält, Chlorgas so lange, bis eine abfiltrirte Probe mit Schwefelammonium einen rein weissen Niederschlag erzeugt. Sollte während der Behandlung mit Chlor der Niederschlag verschwunden sein, so erzeugt man ihn auf's Neue durch geringen Zusatz von kohlensaurem Natron. Nach beendigtem Einleiten und kurzem Hinstellen, bis aller Chlorgeruch verschwunden ist, filtrirt man die farblose Flüssigkeit auf's Neue, setzt eine kleine Menge reiner verdünnter Schwefelsäure hinzu, dampft zur Krystallisation ab und lässt erkalten; die erhaltenen Krystalle löst man in Wasser auf und bringt sie wieder zur Krystallisation, indem man jedesmal die letzten Mutterlaugen als unbrauchbar entfernt.

Erklärung. Bei'm Lösen des Zinks in verdünnter Schwefelsäure findet die bei'm Wasserstoff erklärte Wasserzersetzung statt. Durch einen Ueberschuss von Zink hält man schon einen grossen Theil der das Zink verunreinigenden Metalle zurück, z. B. Kupfer, Arsenik und Blei. Die angesäuerte Auflösung wird durch Schwefelwasserstoff von den Resten derselben und besonders vom Cadmium

vollkommen befreit, welche als Schwefelmetalle niederfallen. Die von diesen getrennte Flüssigkeit enthält aber noch Eisen, Mangan u. s. w. in Lösung. Das in der Flüssigkeit als schwefelsaures Eisenoxydul enthaltene Eisen wird durch das hineingeleitete Chlorgas zu Eisenoxydsalz umgeändert, indem sich durch Wasserzerlegung Salzsäure bildet und der Sauerstoff des Wassers das Eisen höher oxydirt. Die Eisenoxydsalze werden aber sowohl durch reines als kohlensaures Zinkoxyd zersetzt, indem sich Eisenoxydhydrat abscheidet und Zinkoxyd sich dafür auflöst. Aus diesem Grunde wird vorher durch kohlensaures Natron ein Antheil Zinkoxyd präcipitirt; es ist aber einleuchtend, dass diese Präcipitation auch vorgenommen werden kann, wenn das Eisen schon durch die Chloreinwirkung höher oxydirt worden ist; man setzt dann so lange der gelb gewordenen Flüssigkeit kohlensaures Natron hinzu, bis hierdurch ein rein weisser Niederschlag, oder bis in einer abfiltrirten Probe durch Schwefelammonium ein reiner weisser Niederschlag von Schwefelzink entsteht. Noch zweckmässiger ist es, aus der mit Chlor behandelten Flüssigkeit das Eisenoxyd durch Digestion mit etwas vorher frisch bereitetem hydratischem kohlensauren Zinkoxyd zu trennen, weil man dann der Gefahr überhoben wird, den Zinkvitriol mit einem Doppelsalze von schwefelsaurem Zinkoxyd-Natron zu verunreinigen, zu dessen Bildung das schwefelsaure Zinkoxyd sehr geneigt ist. In der Mutterlauge bleibt sowohl etwas gebildetes Chlorzink, als auch das etwa vorhandene Chlormangan gelöst, daher eine zweimalige Krystallisation zu empfehlen ist. Die Oxydation des Eisenoxyduls der Zinkvitriollösung kann auch durch sehr kleine Mengen rauchender Salpetersäure bewirkt werden.

Eigenschaften. Das schwefelsaure Zinkoxyd krystallisirt in der Ruhe in sehr grossen, farblos durchsichtigen Krystallen, welche Säulen des rhombischen Systems bilden, die oft durch Abstumpfung der Seitenkanten sechs- und achtseitig erscheinen. Das schwefelsaure Zinkoxyd schmeckt unangenehm metallisch und wirkt giftig, brechenerregend. Es verwittert nur langsam an der Luft; das zu Pulver zerfallene schwefelsaure Zinkoxyd hat 6 Aeq. Wasser verloren und 1 Aeq. HO zurückbehalten, welches Halbydratwasser ist und durch andere schwefelsaure Salze, z. B. schwefelsaures Kali, Natron oder Ammoniak ersetzt werden kann. Mit diesen bildet das schwefelsaure Zinkoxyd, gleich der schwefelsauren Talkerde, Doppelsalze, welche nur 6 Aeq. Krystallwasser enthalten. Im Wasser

ist der Zinkvitriol leicht löslich, indem bei gewöhnlicher Temperatur einGewichtstheil Salz 2¼ Th. Wasser zur Lösung erfordert. Nach Karsten löst sich 1 Th. der Krystalle in 0,923 Th. Wassers von 17°,5 C., heisses Wasset löst noch mehr; die Lösung reagirt sauer. Bei gelindem Erhitzen schmilzt das Salz in seinem Krystallwasser. Durch längeres Erhitzen lässt es alles Krystallwasser fahren und wird hierbei gleichzeitig zersetzt, indem ein Antheil Schwefelsäure ausgetrieben wird. In Alkohol ist es kaum löslich. Der Zinkvitriol liefert leicht basische Salze, wenn er mit Zinkoxydhydrat zusammentrifft. Man kennt halb-, viertel-, sechstel- und achtel schwefelsaures Zinkoxyd; die letzteren sind im Wasser unlösliche weisse Pulver, welche Zincum oxydat. via humida paratum häufig verunreinigen.

Prüfung. Der Zinkvitriol muss vollkommen weiss sein und keine Beimischungen fremder Salze zeigen. Die etwas angesäuerte Lösung darf mit Schwefelwasserstoffgas keinen Niederschlag erzeugen; ein gelber in Ammoniak unlöslicher Niederschlag wird einen Cadmiumgehalt anzeigen. Die wässerige neutrale Lösung mit Schwefelammonium versetzt, muss einen rein weissen Niederschlag geben; ein geringer Stich desselben ins Graue zeigt die Beimischung von Eisen an, wenn nicht schon durch Schwefelwasserstoffgas ein anderes Metall angedeutet worden ist. In der mit Schwefelammonium völlig gefällten Lösung darf nichts Feuerbeständiges mehr enthalten sein, welches sich zu erkennen gibt, wenn eine abfiltrirte Probe der Flüssigkeit bei'm Verdunsten und Erhitzen auf Platinblech einen Rückstand hinterlässt.

Anwendung. Das schwefelsaure Zinkoxyd wird für sich als Arzneimittel angewandt; innerlich mit besonderer Vorsicht. Es dient ferner zur Darstellung reinen Zinkoxydes und anderer officineller Zinkpräparate.

Man erkennt das schwefelsaure Zinkoxyd an seinem Schwefelsäuregehalt durch Barytsalze und an dem weissen, durch Aetzammoniak entstehenden Niederschlage, der sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels wieder löst, ferner an dem weissen Niederschlage, den Schwefelammonium in seiner Auflösung hervorbringt. Wird Zinkvitriol auf der Kohle vor dem Löthrohre erhitzt, so schmilzt er, später entwickelt sich schweflige Säure, während das Zinkoxyd hellgrünlich-weiss glüht, ausser der Flamme in der Hitze gelb erscheint und nach dem Erkalten weiss wird. Wird die geglühte Probe mit

Kobaltsolution befeuchtet und abermals stark geglüht, so färbt sie sich grün.

Schwefelsaures Kadmiumoxyd.

Cadmium sulfuricum. Sulfate de Cadmium. Sulfas cadmicus.

Formel. $CdO,SO^3 + 4HO$. Aequivalent = 140.

Entdecker. Stromeyer und Hermann, 1817.

Darstellung. Reines Kadmium, oder Kadmiumoxyd, oder kohlensaures Kadmiumoxyd wird in Schwefelsäure bis zur Sättigung der letzteren aufgelöst und die Lösung durch gelindes Verdunsten zur Krystallisation gebracht.

Erklärung. Kadmium löst sich unter Wasserzersetzung und Wasserstoffentwickelung, Kadmiumoxyd ohne weiteres, kohlensaures Kadmiumoxyd unter Kohlensäure-Entwickelung in der verdünnten Schwefelsäure.

Eigenschaften. Das schwefelsaure Kadmiumoxyd krystallisirt in farblosen Säulen, löst sich leicht im Wasser, nicht im Weingeist und schmeckt unangenehm metallisch. Es verwittert an der Luft und lässt leicht das Krystallwasser fahren, ohne in demselben zu schmelzen.

Erkennung und Prüfung. Seine wässrige mit Salzsäure versetzte Lösung gibt mit Chlorbaryum einen weissen und mit HS einen gelben Niederschlag, letzterer unlöslich in Ammoniak.

Anwendung. Aeusserlich zu Augenwässern.

Schwefelsaures Kupferoxyd.

Cuprum sulfuricum. Sulfate de Cuivre. Sulfate of copper.

Syn.: Sulfas cupricus. Kupfervitriol. Blauer oder cyprischer Vitriol. Vitriolum coeruleum seu de Cypro. Blauer Galitzenstein. Couperose bleue. Blue vitriol. Blue stone. Mortooth.

Formel. $CuO,SO^3 + 5HO$. Aequivalent = 124,75.

Geschichtliches. Schon dem Dioscorides bekannt.

Vorkommen. Findet sich in der Natur, gebildet durch Verwitterung von Kupferkies.

Darstellung des Kupfervitriols.

1) Man erhitzt 1 Aeq. Kupfer (31,75 Gewichtstheile) mit höchstens 2 Aeq. concentrirter Schwefelsäure (98 Theilen), die mit $^1/_3$ ihres Gewichts (33 Theilen) Wasser verdünnt sind, dampft die Lösung zur Trockne, zieht die rückständige Salzmasse mit heissem Wasser aus, filtrirt vom entstandenen schwarzen Schwefelkupfer und dem ungelöst gebliebenen metallischen Kupfer ab und erkältet das Filtrat, wo dann Kupfervitriol krystallisirt.

$Cu + 2SO^3 = CuO,SO^3 + SO^2$ (Kupfer kann das Wasser nicht zerlegen).

Das Schwefelkupfer entsteht nach der Gleichung:

$$4Cu + 4SO^3 + 3(CuO,SO^3) + CuS.$$

2) Man setzt Kupfer längere Zeit der Einwirkung der atmosphärischen Luft und der verdünnten Schwefelsäure aus (Berard). Hier ist

es der Sauerstoff der Luft, welcher das Kupfer in Kupferoxyd verwandelt. Was man aber an Schwefelsäure dabei erspart, geht an Zeit verloren.

3) Man erhitzt 3 Aeq. Kupfer (95,25 Gewichtstheile) mit 3 Aeq. Schwefelsäurehydrat (147 Gewichtstheil.), 1 Aeq. Salpetersäure (63 Gewichtstheil. $HO,NO^5 = 167,1$ Gewichtstheilen Salpetersäure von 1,26 spec. Gew.) und 450 Gewichtstheilen Wasser bis zur Lösung des Kupfers, filtrirt, concentrirt und lässt krystallisiren. So erhält man gegen 120 Theile krystallisirten Kupfervitriol (Anthon).

Hier oxydirt die Salpetersäure das Kupfer.

$$3Cu + 3SO^3 + NO^5 = 3(CuO,SO^3) + NO^2.$$

4) Schwefelkupfer wird geröstet und aus dem Röstproduct durch Wasser der gebildete Kupfervitriol ausgelaugt

$$CuS + 4O = CuO,SO^3.$$

Als Schwefelkupfer dient entweder das aus Kupfer und Schwefel künstlich bereitete, oder der Kupferkies, dessen Schwefeleisen bei der starken Röstung in Eisenoxyd übergeht, oder der sogenannte Kupferstein, ein Gemenge von Schwefelkupfer und Schwefeleisen, welches bei'm Kupferhüttenprocesse abfällt.

5) Als Nebenproduct der Silberscheidung gewinnt man Kupfervitriol, indem die Auflösung des Silbers in Schwefelsäure mit Kupferplatten in Berührung gelassen wird, welche Silber fällen und sich in schwefelsaures Kupferoxyd umwandeln.

$$Cu + AgO,SO^3 = Ag + CuO,SO^3.$$

6) Man löst Kupferhammerschlag in verdünnter Schwefelsäure.

$$CuO + HO,SO^3 + 4HO = CuO,SO^3 + 5HO.$$

Reinigung. Der käufliche Kupfervitriol kann schwefelsaures Eisenoxydul, Manganoxydul, Kobaltoxydul und Zinkoxyd enthalten; im natürlichen Salze fand H. Rose auch Eisenoxyd, Thonerde, Talkerde und Kalk. Zu pharmaceutischen Zwecken stellt man das Salz am besten nach der ersten Methode dar und reinigt es durch Umkrystallisiren.

Eigenschaften. Der Kupfervitriol krystallisirt in Formen des ein- und eingliedrigen Systems, gewöhnlich in lasurblauen, schiefen rhomboïdischen Säulen, die durch Entkantung ungleich sechsseitig erscheinen. Frisch durchsichtig, verwittern sie an der Luft oberflächlich und werden matt. — Spec. Gew. = 2,274. Sie brauchen 3 Theile kalten, aber nur ½ Theil siedenden Wassers zur Lösung; im Weingeist sind sie unlöslich. Die Lösung röthet Lacmus. Bei 38° C. verliert der Kupfervitriol 4 Aeq. Krystallwasser und wird zu $CuO,SO^3 + HO$. Das letzte Aequivalent Wasser, das Halbydratwasser, entweicht erst bei 220—240° C. Das hinterbleibende wasserfreie CuO,SO^3 erscheint weiss, pulverig. Bei heftigem Glühen verliert dasselbe alle Schwefelsäure, grösstentheils in SO^2 und Sauerstoff zerlegt, einem kleinen Theile nach als SO^3 und lässt schwarzes CuO zurück.

Concentrirte Kupfervitriollösung, mit frischgefälltem Kupferoxydhydrat oder kohlensaurem Kupferoxyd digerirt, liefert unlösliche grüne pulvrige Verbindungen, welche wasserhaltige basische Salze von den Formeln $3CuO,SO^3$ und $4CuO,SO^3$ sind.

Mischt man eine Kupfervitriollösung mit so viel Kalilauge, dass alles CuO gefällt, aber die Flüssigkeit noch nicht alkalisch geworden ist, so besitzt der entstandene apfelgrüne Niederschlag die Formel $8CuO,SO^3 + 12HO$. Lösungen von Kochsalz und Kupfervitriol geben gemischt Glaubersalz und Kupferchlorid; auch Salzsäure bildet mit Kupfervitriol eine grüne Lösung, welche Kupferchlorid neben freier Schwefelsäure enthält (Analogien mit Quecksilber- und Silbersalzen).

Prüfung. Der gewöhnliche Kupfervitriol des Handels ist häufig mit den schwefelsauren Salzen des Eisenoxyduls und Zinkoxyds verunreinigt. Nach Entfernung des Kupfers durch Schwefelwasserstoff bleiben diese Verunreinigungen in Lösung.

Anwendung. Innerlich als brechenerregendes Mittel; auch äusserlich. Zur Darstellung anderer Kupferpräparate, sowie zur Darstellung metallischer Abdrücke auf galvanoplastischem Wege.

Erkennung. Durch Chlorbaryum wird aus seiner wässrigen Lösung die Schwefelsäure gefällt, durch blankes Eisen das Kupfer.

Schwefelsaures Quecksilberoxydul.

Hydrargyrum sulfuricum oxydulatum.

Formel $= Hg^2O,SO^3$. Aequivalent $= 248$.

Darstellung:

1) Man erwärmt 1 Theil Quecksilber mit $^1/_2$ bis 1 Theil concentrirter Schwefelsäure gelinde, bis etwas über die Hälfte des Quecksilbers in festes Salz übergegangen ist, giesst das ungelöste Quecksilber und die flüssige Säure ab und wäscht das Salz mit wenig kaltem Wasser. Man darf nicht bis zur Trockne abdampfen, weil sich sonst dem Oxydulsalz auch Oxydsalz beimengt.

$$Hg^2 + 2SO^3 = Hg^2O,SO^3 + SO^2.$$

2) Man zerlegt salpetersaures Quecksilberoxydul mit Schwefelsäure oder schwefelsaurem Natron und entfernt die abgeschiedene Salpetersäure oder das gebildete salpetersaure Natron durch Waschen mit kaltem Wasser.

Nach H. Rose mengt man das gepulverte krystallisirte salpetersaure Quecksiberoxydul $Hg^2O,NO^5 + 2HO$ (280 Theile) mit zerfallenem Glaubersalz NaO,SO^3 (71 Theilen) und zieht durch kaltes Wasser das salpetersaure Natron aus.

$$Hg^2O,NO^5 + NaO,SO^3 = Hg^2O,SO^3 + NaO,NO^5.$$

Eigenschaften. Wasserfreie weisse Kryställchen, unlöslich in kaltem Wasser, löslich in verdünnter Salpetersäure, aus welcher Lösung es durch Schwefelsäure wieder gefällt wird; reichlich löslich in heisser concentrirter Schwefelsäure, daraus bei'm Erkalten oder bei'm Verdünnen mit Wasser wieder krystallinisch niederfallend. Bei längerem Kochen mit vielem Wasser wird es zersetzt in freie Schwefelsäure und schwefelsaures Quecksilberoxyd, die in Lösung übergehen und in ein graugelbes pulvriges Gemenge von metallischem Quecksilber und drittel schwefelsaurem Quecksilberoxyd.

$$4(Hg^2O,SO^3) = HgO,SO^3 + 2SO^3 + 4Hg + (3HgO,SO^3).$$

Das schwefelsaure Quecksilberoxydul schmilzt in schwacher Glühhitze und zerfällt bald darauf in metallisches Quecksilber, schweflige Säure und Sauerstoffgas; kleine Mengen von Schwefelsäure und unzersetztem Salze finden sich unter den Zersetzungsprodukten.

Prüfung. Das Salz muss sich bei Glühen vollständig verflüchtigen und mit Natronlauge behandelt schwarzes Quecksilberoxydul und schwefelsaures Natron geben.

Anwendung. Nicht officinell, aber wegen seiner Bildung neben dem officinellen schwefelsauren Quecksilberoxyd beachtenswerth.

Schwefelsaures Quecksilberoxyd.

Hydrargyrum sulfuricum oxydatum. Sulfate d'oxyde de Mercure. Sulfate of Mercury.

Syn.: Quecksilbervitriol. Sulfas hydrargyricus. Normales oder neutrales oder einfach schwefelsaures Quecksilberoxyd.

Formel. HgO,SO^3. Aequivalent = 148.

Geschichtliches. Schon dem Jean de Rocquetaillade im 14. Jahrhundert bekannt.

Darstellung. Zwei Theile metallisches Quecksilber und 3 Theile Schwefelsäurehydrat werden in einem Glaskolben im Sandbade so lange gekocht, bis Alles in eine weisse Salzmasse übergegangen ist.

Erklärung. In der Kälte und mit Wasser verdünnt greift die Schwefelsäure das Quecksilber nicht an. Im concentrirten Zustande und in der Siedehitze wird ein Theil der Schwefelsäure zur Oxydation des Quecksilbers verwendet, wobei schweflige Säure entweicht. Nach der Gleichung:

$$Hg + 2(HO,SO^3) = HgO,SO^3 + SO^2 + 2HO$$

sollten für 100 Theile Quecksilber 98 Theile concentrirte Schwefelsäure ausreichen, allein bei diesem Mengenverhältniss bleibt dem Präparate noch schwefelsaures Quecksilberoxydul beigemengt;

deshalb sind auf 1 Theil Quecksilber $1\frac{1}{2}$ Theil concentrirte Schwefelsäure vorgeschrieben, um vollständige Oxydation des Hg zu bewirken.

Eigenschaften. Eine weisse lichtbeständige Salzmasse, die sich bei jedesmaligem Glühen erst gelb, dann roth färbt. In verdünnter Schwefelsäure löslich; auf 1 Aequivalent HgO,SO^3 gehören 4 Aequivalente HO,SO^3 zur Lösung. Mit vielem Wasser gekocht zerfällt es in drittel schwefelsaures Quecksilberoxyd = $3HgO,SO^3$ und in eine Lösung von übersaurem schwefelsauren Quecksilberoxyd.

Mit Salzsäure liefert es Quecksilberchlorid und Schwefelsäurehydrat

$$HgO,SO^3 + HCl = HgCl + HO,SO^3.$$

Mit Kochsalz gibt es sowohl auf nassem, als auf trocknen Wege Quecksilberchlorid und Glaubersalz.

$$HgO,SO^3 + NaCl = HgCl + NaO,SO^3.$$

Mit Jodwasserstoffsäure zerlegt es sich in Quecksilberjodid und Schwefelsäure.

$$HgO,SO^3 + HJ = HgJ + HO,SO^3.$$

Mit Blausäure bildet es Cyanquecksilber und saures schwefelsaures Quecksilberoxyd; dabei wird ein Theil des Quecksilberoxyds zu Quecksilberoxydul reducirt.

In der Rothglühhitze wird das Salz in Quecksilber, schweflige Säure und Sauerstoffgas zerlegt; etwas schwefelsaures Quecksilberoxydul entsteht als Nebenprodukt.

Prüfung. Das Salz muss sich bei'm Glühen völlig verflüchtigen. Mit Natronlauge gekocht gibt es gelbes Quecksilberoxyd und in Lösung übergehendes schwefelsaures Natron. Mit Kochsalz und Wasser erwärmt muss es sich völlig im Wasser zu neutraler Flüssigkeit auflösen, sonst enthält es freie Schwefelsäure.

Anwendung. Vorzüglich zur Darstellung des Quecksilberchlorids.

Drittel schwefelsaures Quecksilberoxyd.

Syn.: Basisches schwefelsaures Quecksilberoxyd. Mineralturpith. Turpethum minerale.

Formel = $3HgO,SO^3$. Aequivalent = 364.

Entdecker. Basilius Valentinus.

Darstellung:

1) Man behandelt feinzerriebenes eimfach schwefelsaures Quecksilberoxyd mit grösseren Mengen kochenden Wassers längere Zeit, bis der Rückstand lebhaft citronengelb geworden ist, wäscht ihn mit warmem Wasser aus und trocknet denselben.

Erklärung. Das Wasser entzieht dem Salze HgO,SO^3 zwei Drittel seiner Schwefelsäure, in welcher sich dann eine kleine Menge unverändertes HgO,SO^3 auflöst und es hinterbleibt $3HgO,SO^3$.

2) Eine Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyds, welche keine überschüssige Salpetersäure enthält, wird in der Hitze mit einer Lösung von Glaubersalz gefällt.

$$3(HgO,NO^5) + (NaO,SO^3) + 2HO = 3HgO,SO^3 + NaO,NO^5 + 2(HO,NO^5).$$

Eigenschaften. Ein lebhaft citronengelbes Pulver, welches bei'm jedesmaligen Erhitzen sich roth färbt; von hohem spec. Gew. (= 6,45). Es löst sich in 2000 Theilen kaltem und in 600 Theilen siedendem Wasser.

Prüfung. Das Präparat muss rein gelb erscheinen, sich bei'm Glühen völlig verflüchtigen und mit Natronlauge gekocht gelbes Quecksilberoxyd geben, während schwefelsaures Natron entsteht, erkennbar durch Barytsalze.

Anwendung. Selten als Arzneimittel.

e) Salpetrigsaure Salze.

Sie entwickeln mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert orangefarbene Dämpfe von salpetriger Säure, die aus KJ das J abscheiden.

Salpetrigsaures Kali.

Formel = KO,NO^3. Aequivalent = 85,1.

Darstellung:

1) Man erhitzt Stärkemehl mit Salpetersäure und leitet die entweichenden salpetrigen Dämpfe in Kalilauge, bis diese neutralisirt ist (Fritzsche). Die in der Retorte rückständige Flüssigkeit wird auf Oxalsäure verarbeitet. Der so gewonnenen Lösung von salpetrigsaurem Kali ist salpetersaures Kali beigemengt, was für die Anwendung als Reagens auf Jod nichts schadet.

2) Man glüht salpetersaures Kali längere Zeit stark im hessischen Tiegel, löst im Wasser, lässt den unzersetzt gebliebenen Salpeter auskrystallisiren, neutralisirt die Mutterlauge mit Essigsäure und fügt das doppelte Volum 90procentigen Weingeist hinzu. Bei ruhigem Stehen krystallisirt noch Salpeter heraus, über diesem befindet sich eine ölige Schicht, welche eine Lösung des salpetrigsauren Kalis ist und über dieser liegt eine Lösung von essigsaurem Kali, welche man abgiesst. Aus der öligen gelblichen Flüssigkeit krystallisirt bei'm Stehen neben HO,SO^3 unter einer Glocke das salpetrigsaure Kali (N. W. Fischer).

Eigenschaften. Farblose, nicht alkalische Kryställchen, die leicht zerfliessen.

Anwendung. Als Reageus auf Jodwasserstoffsäure und Jodmetalle, wie das folgende Salz.

Salpetrigsaures Natron.

Formel = NaO,NO^3. Aequivalent = 69.

Wird in ähnlicher Weise dargestellt, wie das Kalisalz; die Zersetzung des salpetersauren Natrons findet leichter statt, als die des Kalisalpeters.

Das Salz bildet luftbeständige Rhomboëder, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist.

Die Zersetzung des Jodkaliums durch salpetrigsaures Natron findet bei Zusatz von etwas freier Salpetersäure nach der Gleichung statt:

$$KJ + NaO,NO^3 + 2(HO,NO^5) = KO,NO^5 + NaO,NO^5 + 2HO + J + NO^2.$$

Das abgeschiedene Jod wird dann an seiner Reaction gegen Stärkekleister, oder gegen Schwefelkohlenstoff oder Chloroform erkannt.

Salpetrigsaures Ammoniumoxyd.

Formel. H^4NO,NO^3. Aequivalent = 64.

Darstellung. Man leitet salpetrigsaure Dämpfe in eine Aetzammoniakflüssigkeit hütet sich, diese letztere sauer werden zu lassen und dunstet unter einer Glocke neben Aetzkalk ein (Millon).

Eigenschaften. Undeutlich krystallisirte Salzmasse, deren wässrige Auflösung sich schon bei 50° C. unter Entwickelung von Stickgas zerlegt, wobei neutrales Wasser hinterbleibt. Eine Spur freier Säure (NO^5,HCl oder SO^3) bewirkt, dass diese Zersetzung plötzlich eintritt, während freies Ammoniak dieselbe verzögert.

Erklärung. Die beschriebene Zersetzung wird durch die Gleichung $H^3N,HO,NO^3 = 2N + 4HO$ veranschaulicht.

Anwendung. Zur Stickgasgewinnung.

f) Salpetersaure Salze.

Sie verpuffen auf glühenden Kohlen; die salpetersauren Alkalien hinterlassen dabei einen alkalischen Rückstand von kohlensaurem Salz.

In einer Glasröhre mit concentrirter Schwefelsäure und Kupferspähnen erhitzt, entwickeln sie gelbrothe salpetrige Dämpfe.

Ihre wässrige Lösung, mit Schwefelsäure und einem Tropfen Indiglösung versetzt, zerstört die blaue Farbe des Indigos. Ihre

wässrige Lösung, mit überschüssiger concentrirter Schwefelsäure gemengt und auf das Gemisch eine Eisenvitriollösung gegossen, bewirkt dunkle Färbung der Berührungsstelle beider Flüssigkeiten (bei viel NO^5 eine braunschwarze, bei wenig eine violette Färbung). Mit Phenolschwefelsäure erwärmt färben sie dieselbe gelb bis braun.

Salpetersaures Ammoniumoxyd.

Ammonium nitricum.

Syn.: Nitras ammonii. Nitrum flammans.

Formel = H^4NO,NO^5. Aequivalent = 80.

Darstellung. Man neutralisirt wässrige Salpetersäure mit Aetzammoniakflüssigkeit oder kohlensaurem Ammoniak und dunstet zur Krystallisation ab.

Eigenschaften. Farblose, zerfliessliche, sechsseitige Säulen, neutral, von scharfem und bitteren Geschmack. Spec. Gew. = 1,707. Verliert an der Luft Ammoniak und nimmt saure Reaction an. Schmilzt vollständig bei 108° C. Bei 200° C. siedet es unter Zersetzung und Entwickelung weisser Nebel; es zerfällt dabei in Stickoxydulgas und Wasserdampf.

$$H^4NO,NO^5 = 2NO + 4HO.$$

Auf glühenden Kohlen verpufft es; auf eine glühende Porzellanplatte gestreut, zerlegt es sich in HO, Stickgas und salpetrige Säure.

Es braucht ½ Theil Wasser von 18° C. zur Auflösung. Mit viel concentrirter Schwefelsäure erhitzt zerlegt sich das Salz in Salpetersäuredampf, Untersalpetersäure, Stickoxydulgas und Stickgas, während Wasser an die Schwefelsäure tritt.

Im geschmolzenen Zustande oxydirt das Salz das Zink, Antimon, Wismuth und Silber.

Prüfung. Es muss bei'm Erhitzen völlig sich verflüchtigen, mit Kalilauge Ammoniak entwickeln, muss sich gegen HO,SO^3 und Eisenvitriol oder Indiglösung, wie oben im Allgemeinen angegeben, verhalten. Seine wässrige Lösung darf durch salpetersaures Silberoxyd nicht getrübt werden.

Anwendung. Selten als Arzneimittel.

Salpetersaures Kali.

Kali nitricum. Nitrate de potasse. Nitrate of Potass.

Syn.: Nitras kalicus. Nitras potassae. Salpeter. Nitrum. Nitre. Kalisalpeter. Ostindischer Salpeter. Prismatischer Salpeter.

Formel. KO,NO^5. Aequivalent = 101,1.

Geschichtliches. Nitrum der Alten war kohlensaures Natron. Der Salpeter wurde schon im 8. Jahrhundert von Geber zur Bereitung der Salpetersäure benutzt.

Vorkommen. Er findet sich in der Natur gebildet, wo stickstoffhaltige organische Körper bei Gegenwart starker Basen verwesen. In Ostindien findet er sich häufig; bei uns seltener, in lehmigem Boden.

Darstellung. Man laugt den salpeterhaltigen Boden mit Wasser aus und gewinnt durch Eindampfen der Lauge den rohen Salpeter. In gemässigten Gegenden gewinnt man Salpeter in den sogenannten Salpeterplantagen. Zu diesem Zweck bereitet man grosse Haufen aus lockerer Dammerde, kalireichen Pflanzen, thierischen Körpern, Dünger, Stroh, ausgelaugter Asche, Kalkschutt u. s. w. und befeuchtet dieselben von Zeit zu Zeit mit Urin. Sie werden so hergerichtet, dass die Luft freien Zutritt hat, das Regenwasser aber abgehalten bleibt. Man schaufelt die Haufen öfter um und laugt die Erde, nachdem ein solcher Haufen mehre Jahre alt ist, mit Wasser aus. Die ausgelaugte Erde wird nun auf's Neue zur Construirung von Haufen oder Wänden benutzt und die Lauge, welche meist durch organische Stoffe gelb gefärbt ist und salpetersauren Kalk, salpetersaures Kali, salpetersaure Talkerde, Kochsalz u. s. w. enthält, durch Zusatz von Pottaschenlösung, oder durch Kochen mit Holzaschenlauge von den Erdsalzen befreit. Die so vorbereitete und zum Eindampfen beförderte Lauge setzt ihren Gehalt an Kochsalz krystallinisch ab und wird davon, so wie von den sie trübenden Theilen befreit, noch warm abgezapft und zum Krystallisiren abgekühlt.

Der ausgeschiedene rohe Salpeter, Nitrum crudum, ist noch sehr unrein; man löst ihn in der geringsten Menge siedenden Wassers, befreit die Lösung vom Ungelösten und rührt sie bis zum Erkalten um. Durch diese Operation scheidet sich der Salpeter pulverförmig aus, Salpetermehl; dieses wird durch Pressen von der Mutterlauge befreit, nochmals in heissem Wasser gelöst und durch ruhiges Abkühlen zum Krystallisiren befördert. Der auf diese Weise gewonnene Salpeter des Handels wird auch nicht selten geschmolzen und in kuchenförmige Massen ausgegossen. Er ist immer noch mehr oder weniger mit Chlornatrium verunreinigt und wird auf verschiedene Weise chemisch-rein dargestellt.

Gewöhnlich wiederholt man die zuletzt erwähnte Operation noch einigemal mit dem Salpeter, wäscht das gewonnene Salpetermehl mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Kali aus und

bringt das gereinigte Salpetermehl durch Auflösen in heissem Wasser und Abkühlen wieder zur Krystallisation.

Oder, man besprengt den pulverisirten Salpeter in einer Porzellanschale mit Salpetersäure, erwärmt das Ganze gelinde, löst das Salz im Wasser und krystallisirt. Bei allen diesen Operationen muss, wenn man ein durchaus chlorfreies Salz gewinnen will, besondere Rücksicht auf das benutzte Filtrirpapier verwandt werden, welches gewöhnlich chlorhaltig ist und das eben gereinigte Salz wieder damit verunreinigt. Jetzt wird aus Chilisalpeter (NaO,NO^5) durch Wechselzersetzung mit KCl viel Kalisalpeter gewonnen.

Erklärung. Ueber die Entstehung der Salpetersäure in der salpeterhaltigen Erde Indiens oder in unsern Salpeterplantagen ist man nicht einerlei Meinung. Einige glauben, dass sich der bei'm Verwesen stickstoffhaltiger Körper ausscheidende Stickstoff mit dem Sauerstoff der Luft verbinde, bevor er Gasgestalt angenommen habe; wahrscheinlicher ist es aber, dass sich die Salpetersäure bilde durch Oxydation des bei'm Verwesungsprocesse frei werdenden Ammoniaks. Sie verbindet sich dann mit den vorhandenen Basen, Kalk, Kali u. s. w. Aus der rohen Salpeterlauge werden die Erdsalze als unlösliche kohlensaure Salze gefällt, wenn jene mit Pottaschenlösung versetzt oder mit Holzaschenlauge behandelt wird, welche letztere stets kohlensaures Kali enthält. Das vorhandene Chlornatrium des verbrauchten Urins kann durch diese Operation nicht entfernt werden, scheidet sich aber grösstentheils bei'm Concentriren der Lauge ab; ein anderer Theil bleibt aufgelöst und verunreinigt auch noch die zuerst erhaltenen Krystalle des rohen Salpeters, indem es mit der Mutterlauge sich zwischen den Krystalllamellen vorfindet. Bei'm Lösen des Salpeters in möglichst wenig Wasser und Rühren bis zum Erkalten, damit er sich nicht in Krystallen, sondern als Pulver abscheide, bleibt wieder ein grosser Theil Chlornatrium in der Mutterlauge gelöst und durch mehrmaliges Behandeln auf diese Weise ist es endlich möglich, alle Chloride zu entfernen, besonders wenn man das Salpeterpulver mit einer kalt gesättigten Lösung von Salpeter wäscht, welche alle fremden löslichen Salze, aber keinen Salpeter auswaschen kann. Die zuletzt angegebene Reinigung des Salpeters durch Besprengen mit Salpetersäure beruht darauf, dass sich die Chloride mit freier Salpetersäure durch Erwärmung zersetzen, indem Chlor und Untersalpetersäure entweichen, während sich salpetersaures Salz bildet.

Eigenschaften. Das salpetersaure Kali krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, gestreiften, unregelmässig 6seitigen Säulen des rhombischen Systems, deren 2 Seitenkanten mehr oder weniger abgestumpft sind; an den Enden finden sich zwei, vier oder sechs Zuschärfungsflächen. Zuweilen krystallisirt es in stumpfen Rhomboëdern, ist also dimorph. Die Krystalle sind wasserfrei, luftbeständig, geruchlos und schmecken kühlend, bitterlich und salzig. Ihr spec. Gew. ist = 2,06. 1 Theil Salpeter löst sich bei 0° C. in 13,32, bei 18° C. in 3,45, bei 45° C. in 1,34 und bei 97° C. in 0,424 Theilen Wasser (Gay-Lussac). Die Lösung reagirt neutral. Im Weingeist ist der Salpeter wenig löslich. Er schmilzt in gelinder Rothglühhitze und erstarrt bei'm Erkalten zu einer strahlig-krystallinischen Masse. Wird der geschmolzene Salpeter auf ein kaltes Blech getröpfelt, so bildet er erkaltet weisse Zeltchen, das Nitrum tabulatum der Officinen, welches früher unter dem Namen Sal Prunellae gebräuchlich war. In starker Rothglühhitze wird der Salpeter zersetzt; anfangs entwickelt er ziemlich reines Sauerstoffgas, später ein mit Stickgas gemengtes Sauerstoffgas und als Rückstand bleibt salpetrigsaures Kali. Mit Kohle und kohlenhaltigen Körpern erhitzt, verpufft der Salpeter und hinterlässt kohlensaures Kali.

Prüfung. Der Salpeter muss farblos und trocken sein; feuchter Salpeter enthält gewöhnlich Chlornatrium oder Chlorkalium, ebenso der nach dem Schmelzen und Erstarren im Innern nicht faserig krystallinische. Die wässrige Lösung darf mit salpetersaurem Silberoxyd keinen Niederschlag geben, ebenso wenig mit Chlorbaryum. Schwefelammonium und kohlensaures Natron dürfen diese Lösung nicht färben und nicht trüben.

Anwendung. In Pulverform und in Auflösung innerlich. Mit Salmiak zugleich in kaltem Wasser aufgelöst, erniedrigt er die Temperatur desselben noch mehr und wird diese frischbereitete Mischung zu kühlenden Umschlägen benutzt. Dient zur Darstellung der Salpetersäure, bei der Schwefelsäurefabrikation, zur Schiesspulverbereitung, zur Kunstfeuerwerkerei, zum Einsalzen des Fleisches neben Kochsalz u. s. w.

Erkennung. Auf der Kohle vor dem Löthrohre durch seine Verpuffung und violette Färbung der Flamme; er hinterlässt dabei alkalisch reagirendes kohlensaures Kali. Seine wässrige Lösung

gibt mit Weinsäure Weinsteinniederschlag und entfärbt Indigolösung nach Zusatz von concentrirter Schwefelsäure.

Salpetersaures Natron.

Natrum nitricum. Nitrate de Soude. Nitrate of Soda.

Syn : Rhomboidalsalpeter (fälschlich cubischer Salpeter). Chilisalpeter. Nitras natricus seu Sodae. Natronsalpeter.

Formel. NaO,NO^5. Aequivalent = 85.

Entdecker. Johann Bohn, 1638; er erhielt dasselbe durch Erhitzung des Kochsalzes mit Salpetersäure.

Vorkommen. In grosser Menge in der Provinz Atakama in Peru im Boden unter einer Lage von Thon. Dieser sogenannte Chilisalpeter ist mit schwefelsaurem Kali, Kalisalpeter, salpetersaurer Talkerde, jodsaurem Natron, Chlornatrium, Chlorcalcium, erdigen Theilen und Wasser verunreinigt.

Darstellung. Durch Umkrystallisiren aus Chilisalpeter, oder direct durch Neutralisiren von kohlensaurem Natron mit Salpetersäure und Krystallisation.

Eigenschaften. Rhomboëdrische Krystalle, farblos durchsichtig, von 2,20 spec. Gewicht. Im Geschmack dem Kalisalpeter ähnlich. Wird in feuchter Luft feucht. Löst sich bei 0° C. in 1,25 Th., bei 18°,5 C. in 1,14 Th. und bei Siedehitze in 0,46 Th. Wasser. Die Krystalle zeigen doppelte Strahlenbrechung.

Prüfung. Auf Kohle geglüht verpufft der Natronsalpeter schwächer als der Kalisalpeter und färbt die Flamme gelb. Der Glührückstand reagirt alkalisch und verhält sich wie kohlensaures Natron; die wässrige Lösung wird durch Weinsäure nicht gefällt.

Anwendung. Innerlich, wie Kalisalpeter. Untauglich zu Schiesspulver, da er leicht feucht wird. Als Düngesalz.

Erkennung der Salpetersäure wie bei Kalisalpeter.

Salpetersaurer Baryt.

Baryta nitrica.

Formel = BaO,NO^5. Aequivalent = 130,5.

Reiner kohlensaurer Baryt wird in verdünnter Salpetersäure bis zur Sättigung gelöst und die Lösung zur Krystallisation verdampft.

Farblos durchsichtige Octaëder, unveränderlich an der Luft. Von scharfem, herben und salzigen Geschmack. Giftig. 1 Theil desselben erfordert bei 0° C. 20, bei 15° C. 12,5, bei 101°,6 C. 2,8 Th. Wasser zur Lösung.

Viel weniger löslich in salpetersäurehaltigem Wasser; unlöslich in concentrirter Salpetersäure. Deshalb wird kohlensaurer Baryt von concentrirter Salpetersäure nicht angegriffen und eine wässrige Lösung des salpetersauren Baryts durch concentrirte Salpetersäure gefällt. Unlöslich in Weingeist. In der Hitze verknistert er und verpufft mit organischen Körpern. Dient als Reagenz auf Schwefelsäure.

Salpetersaurer Kalk = $CaO,NO^5 + 4HO$ und salpetersaure Talkerde = $MgO,NO^5 + 6HO$ bilden zerfliessliche Kryställchen. Der erstere führt den Namen Mauersalpeter; beide sind Bestandtheile der Brunnenwässer und Salpeterplantagen.

Salpetersaures Bleioxyd.

Plumbum nitricum.

Syn.: Bleisalpeter.

Formel = PbO,NO^5. Aequivalent = 165,5.

Darstellung. Man löst Blei, oder Bleioxyd, oder kohlensaures Bleioxyd in verdünnter Salpetersäure und dunstet zur Krystallisation ab.

Eigenschaften. Krystallisirt in Formen des regulären Systems, z. B. in Octaëdern; die Krystalle sind weiss, fettglänzend, von 4,4 spec. Gew., wasserfrei und luftbeständig. 1 Th. Bleisalpeter löst sich in 2 Theilen Wasser von 18° C. Salpetersäure schlägt aus dieser Lösung das Salz nieder. In Weingeist unlöslich. Hat grosse Neigung sich anderen gefällten Bleisalzen beizumengen. Bei'm Glühen hinterlässt es Bleioxyd und verliert die Salpetersäure, zu NO^4 und Sauerstoffgas zersetzt. Verpufft auf glühenden Kohlen unter Funkensprühen.

Anwendung. Zur Vermehrung der Entzündlichkeit verbrennlicher Körper, wie Zunder etc.

Prüfung. Muss auf Kohle geglüht nach der Verpuffung reines Blei hinterlassen.

Man kennt folgende basische Salze:

Halbsalpetersaures Bleioxyd = $2PbO,NO^5$. Perlglänzende Blättchen von süssem und schrumpfenden Geschmack.

Drittelsalpetersaures Bleioxyd = $3PbO,NO^5$, weisses Pulver,

Sechstelsalpetersaures Bleioxyd = $6PbO,NO^5$ desgl.

Sämmtlich schwerlöslich in Wasser; entstehen bei'm Zusammentreffen von Bleioxyd mit dem PbO,NO^5. Nicht officinell, aber der Analogie mit dem basisch-essigsauren Bleioxyde wegen erwähnenswerth.

Basisch salpetersaures Wismuthoyd.

Bismuthum subnitricum. Sous-nitrate de Bismuth. Subnitrate of Bismuth.

Syn.: Bismuthum nitricum praecipitatum. Subnitras bismuthicus. Magisterium bismuthi. Wismuthweiss. Blanc d'Espagne. Pearl White.

Formel. $BiO^3,NO^5 + 2HO$. Aequivalent = 306.

Entdecker. Libavius, um 1600.

Darstellung. In mässig erwärmte reine Salpetersäure von 1,18 bis 1,20 spec. Gew. trägt man nach und nach so lange gröblich zerkleinertes Wismuth, als dasselbe noch aufgelöst wird; mischt die Lösung mit so viel destillirtem Wasser, als sie, ohne sich zu trüben, aufnehmen kann und filtrirt.

Das Filtrat wird in einer Porzellanschale so weit verdunstet, dass sich bei'm Erkalten Krystalle von $BiO^3,3NO^5 + 10HO$ abscheiden.

Die Mutterlauge verdunstet, gibt auf's Neue Krystalle; diese werden auf einen Glastrichter zum Abtröpfeln gegeben und mit reiner Salpetersäure (nicht mit Wasser) abgespült.

Sämmtliche Krystalle löst man in ihrem 4fachen Gewichte destillirten Wassers, filtrirt die Lösung und giesst sie unter Umrühren in 24 Theile heissen destillirten Wassers. Den entstandenen weissen Niederschlag lässt man absetzen und befreit ihn durch Abgiessen von der klaren Flüssigkeit. Man übergiesst ihn von Neuem mit der gleichen Menge destillirten Wassers zum Auswaschen, rührt um und trennt dasselbe, wie angegeben; diese Auswasch-Operation wird noch einmal wiederholt. Der Niederschlag wird nun auf einem Filter gesammelt und zwischen Fliesspapier in gelinder Wärme getrocknet.

Manche Pharmacopöen, z. B. die hannoversche von 1861, lassen den Niederschlag, ohne ihn auszuwaschen sammeln und trocknen.

Erklärung. Das Wismuth löst sich unter Entwickelung salpetriger Dämpfe in der Salpetersäure; man muss deshalb die Lösung an einem Orte vor sich gehen lassen, von welchem aus die entweichenden Untersalpetersäuredämpfe ungehindert in's Freie gelangen können. Ein Ueberschuss des Wismuths muss vermieden werden, damit sich kein, nur in vieler überschüssiger Säure lösliches basisch salpetersaures Wismuthoxyd bilde.

Bei'm Auflösen scheidet sich aus dem käuflichen Wismuth gewöhnlich ein schwarzes Pulver ab, welches durch Filtriren getrennt

werden muss; da die concentrirte Lösung aber das Filtrirpapier zerstört, verdünnt man sie vorher mit so viel Wasser, als möglich, ohne dass sich basisches Salz als weisses Pulver abscheidet. Man verdampft diese Lösung nachher zur Krystallisation, um ein bestimmtes Verhältniss von Wasser zum Zersetzen des Salzes anwenden zu können und die allenfalls zu viel angewandte Salpetersäure in der Mutterlauge zu behalten. Die erhaltenen Krystalle sind normales salpetersaures Wismuthoxyd = $BiO^3,3NO^5 + 10HO$ (Säulen des 1- und 1gliedrigen Systems). Giesst man die Lösung desselben in mehr Wasser, so zersetzt sich das Salz, dem Charakter der Wismuthsalze gemäss, in ein basisches unlösliches und ein saures auflösliches Salz, welches erstere bei angegebenen Verhältnissen gleich zusammengesetzt ist, aber durch längeres Auswaschen immer basischer werden würde. So erhielt Becker ein Präparat von der Formel $5BiO^3,4NO^5 + 9HO$, welches nach ihm das wahre Magisterium Bismuthi ist. E. Ruge erklärt es für BiO^3,NO^5+2HO, mit wechselnden Mengen von $2BiO^3,NO^5 + HO$.

In der vom Niederschlage abgegossenen Flüssigkeit finden sich nicht allein noch kleine Mengen von Wismuthoxyd als saures salpetersaures Salz aufgelöst, sondern auch alle die Metalle, welche das Wismuth gewöhnlich verunreinigen, wenn sie nicht der Art sind, dass sie schon bei'm Auflösen des Wismuths in der Salpetersäure ungelöst hinterblieben. Man darf sowohl zum Fällen als zum Auswaschen des Wismuthniederschlags nur destillirtes Wasser verwenden und kann aus der zuerst abgegossenen Flüssigkeit und der von den Krystallen erhaltenen Mutterlauge durch Fällen mit kohlensaurem Kali oder Natron ein unreines kohlensaures Wismuthoxyd wieder gewinnen, das sich auf zweckmässige Weise wieder zur Darstellung krystallisirten Salzes benutzen lässt. Das Präparat muss vor HS-gas bewahrt werden, da es durch dieses gebräunt wird.

Eigenschaften. Das basisch salpetersaure Wismuthoxyd ist ein blendend weisses, aus höchst feinen glänzenden nadelförmigen Krystallen bestehendes Pulver. Es schmeckt sehr schwach metallisch, wird durch kaltes Wasser nach und nach, durch heisses Wasser leichter zersetzt, so dass ein immer basischeres Salz zurückbleibt. Auf feuchtes Lacmuspapier gebracht, röthet es dasselbe. In Salpetersäure löst es sich leicht und ohne Brausen auf. In der Hitze verliert es Wasser und Salpetersäure und lässt reines Wismuthoxyd zurück. Am Sonnenlichte erleidet es keine Veränderung seiner Farbe (Wittstein).

Prüfung. Der Wismuthniederschlag muss völlig frei sein von As, Sb, Pb, Cu, Ni, Fe, Zn und CaO. Zur Prüfung desselben auf Arsen muss durch Erhitzen mit reiner HO,SO^3 zuvor alle NO^5 entfernt, die erhaltene Lösung mit Wasser verdünnt und in den Marsh'schen Apparat gebracht werden. SbO^3 bleibt bei'm Lösen des Präparats in verdünnter NO^5 zurück; PbO würde aus der Lösung durch verdünnte SO^3 gefällt werden; CuO und NiO würden nach Zusatz von überschüssigem H^3N in Lösung bleiben und diese bläuen. Bei Eisengehalt erschiene der durch H^3N bewirkte Niederschlag bräunlich, nicht weiss; in der amoniakalischen Lösung bleiben Zinkoxyd und Kalk, erkennbar durch H^4NS und Oxalsäure. Wenn das Präparat sich in Salpetersäure unter Brausen auflöst, so enthält es Kohlensäure. Die salpetersaure Lösung des Niederschlags darf durch Silbersolution keinen Chlorgehalt, durch BaO,NO^5 keine SO^3 zu erkennen geben. Das Dunkelwerden des Wismuthniederschlags am Lichte hat man einem zufälligen Gehalte von kleinen Mengen Chlorsilbers zugeschrieben. Gewöhnlich rührt die dunkle Färbung des Präparats von Schwefelwismuth her, welches durch Einwirkung einer HS-haltigen Luft auf dasselbe entstand. Eine gelbliche Färbung könnte von einem Gehalte an Jodwismuth herrühren, dessen Jod aus der NO^5 stammte.

Anwendung. Man benutzt den Wismuthniederschlag zum innerlichen Gebrauche in Pulverform.

Auf Kohle vor dem Löthrohre reducirt er sich zu einem spröden Metallkorne ohne Knoblauchgeruch und die Kohle wird gelb beschlagen. Die salpetersaure Auflösung verhält sich wie die der Wismuthoxydsalze.

Salpetersaures Kupferoxyd.

Cuprum nitricum oxydatum.

Formel. $CuO,NO^5 + 6HO$. Aequivalent = 147,75.

Darstellung. Man löst metallisches Kupfer oder Kupferoxyd, Kupferoxydhydrat, oder kohlensaures Kupferoxyd in nicht zu concentrirter Salpetersäure und lässt langsam bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, wo das Salz mit 6 Aeq. Wasser krystallisirt. Bei höherer Temperatur erhält man Krystalle mit 3HO.

Eigenschaften. Beide Salze sind blau, das 6fach gewässerte bildet Tafeln, das 3fach gewässerte hingegen Säulen. Das erstere schmilzt bei 38° C.; bis 65° C. geht es schon in drittel salpetersaures Kupferoxyd = $3CuO,NO^5 + HO$ über, welches ein grünes, im Wasser unlösliches Pulver darstellt. In stärkerer Hitze entweicht alle Salpetersäure und es bleibt schwarzes Kupferoxyd zurück.

Das einfach salpetersaure Kupferoxyd zerfliesst an der Luft, löst sich leicht im Wasser und in verdünnter Salpetersäure; concentrirte Salpetersäure fällt dasselbe als Krystallpulver.

Dampft man eine Lösung aus salpetersaurem Kupferoxyd und salpetersaurem Ammoniak ein, so verpufft die Masse bei einer gewissen Concentration.

Anwendung. Nicht als Arzneimittel; ist aber hier aufzunehmen, da es bei der Gewinnung des salpetersauren Silberoxyds als Nebenproduct entsteht und zur Bereitung des Kupferoxyds dient.

Salpetersaures Quecksilberoxydul.

Hydrargyrum oxydulatum nitricum. Nitrate de protoxyde de Mercure. Nitrate of black oxyde of Mercury.

Syn.: Nitras hydrargyrosus. Mercurius nitrosus crystallisatus.

Formel. $Hg^2O,NO^5 + 2HO$. Aequivalent = 280.

Geschichtliches. Dass das Quecksilber in Salpetersäure löslich sei, wussten schon Lull und Basilius Valentinus. Die Verschiedenheit des kalkbereiteten von der heissbereiteten Quecksilberlösung erkannte erst T. Bergman gegen Ende des 18. Jahrhunderts.

Darstellung. Einen Gewichtstheil reinen Quecksilbers übergiesst man in einem Kolben mit einer Mischung aus 1 Th. medicinischer Salpetersäure und 1½ Th. Wasser und lässt das Ganze leicht bedeckt an einem kühlen Orte so lange stehen, als Salzkrusten entstehen und sich rothe Dämpfe von Untersalpetersäure entwickeln. Nach diesem Zeitpunkte erwärmt man den Kolben ganz gelinde, entweder im Sand- oder Wasserbade, damit die Krystalle in der überstehenden Flüssigkeit zergehen und trennt diese, wenn es nothwendig, mit Hülfe eines Filters vom ungelösten Quecksilber. Nach dem Erkalten wird sich das Salz in Krystallen aus derselben abscheiden. Die hiervon abgegossene Flüssigkeit verdunstet man unter Hinzufügung des nicht gelösten Quecksilbers sehr gelinde und giesst die Flüssigkeit vom Quecksilber abermals ab, damit sie krystallisire.

Erklärung. Die Salpetersäure wirkt schon in der Kälte auf das Quecksilber ein, indem ein Theil Salpetersäure sich zersetzt, ihren Sauerstoff zur Oxydation des Quecksilbers abgibt, während Stickoxydgas entweicht, das sich bei Berührung der atmosphärischen Luft zu Untersalpetersäure umändert. Das gebildete Quecksilberoxydul löst sich dann in der übrigen unzersetzten Salpetersäure auf.

Je nachdem die Salpetersäure in kleinerer oder grösserer Menge, mehr oder minder concentrirt angewandt, oder die Temperatur höher oder niedriger gehalten wird, bildet sich Quecksilberoxydsalz oder Quecksilberoxydulsalz, oder auch ein Gemisch beider.

Nach obiger Methode bei niedriger Temperatur, bei mässig verdünnter Salpetersäure und überschüssigem Quecksilber erzeugt sich nur Oxydulsalz.

Eigenschaften. Das Salz bildet dichte weisse, schwere Krusten, welche aus vierseitigen Säulen zusammengesetzt sind, herbe metallisch schmecken und giftig wirken. Sie lösen sich in wenig Wasser auf, wenn man die Mischung erwärmt und zerfallen mit mehr Wasser in ein lösliches saures und ein unlösliches basisches Salz; wird dem Wasser wenig Salpetersäure vorher zugemischt, so löst sich das Salz leicht auf. Eine Auflösung desselben Liquor Hydrargyri oxydulati nitrici, wird bereitet, indem man 8 Th. krystallisirtes salpetersaures Quecksilberoxydul, 1 Th. Salpetersäure und so viel Wasser mit einander vermischt, dass eine Auflösung entsteht, welche ein spec. Gew. = 1,100 hat. Sie ist nach dem Filtriren farblos, reagirt sauer und besitzt den widrig metallischen Geschmack des Salzes. Man pflegt sie über etwas metallischem Quecksilber im verstopften Glase aufzubewahren.

Wird das salpetersaure Quecksilberoxydul mit verbrennlichen Körpern erhitzt, so verpufft es; für sich erhitzt, verflüchtigt es sich unter Zersetzung.

Prüfung. Das salpetersaure Quecksilberoxydul in salpetersaurem Wasser gelöst, muss, mit Kochsalzlösung vermischt, einen weissen Niederschlag von Quecksilberchlorür geben und in der abfiltrirten Flüssigkeit darf durch Schwefelwasserstoff kein weiterer Metallgehalt angezeigt werden, sonst enthielt es Quecksilberoxydsalz oder andere metallische Verunreinigungen, die näher zu ermitteln sind. Wenn man überschüssiges metallisches Quecksilber lange Zeit mit Salpetersäure kocht, so bildet sich basisch salpetersaures Quecksilberoxydul = $3Hg^2O,2NO^5 + 3HO$, welches in farblosen Säulen anschiesst. Dieses unterscheidet man durch Zusammenreiben mit einer Kochsalzlösung vom neutralen Salz, indem es hierbei einen grauen, während das neutrale Salz dabei einen weissen Niederschlag bildet.

Anwendung. Das salpetersaure Quecksilberoxydul wird selten als Arzneimittel benutzt; die Auflösung dient als Aetzmittel und zur Bereitung des Quecksilberchlorürs auf nassem Wege, sowie des folgenden Arzneimittels.

Man erkennt das salpetersaure Quecksilberoxydul an dem weissen Niederschlage, welchen Kochsalz in der Lösung hervorbringt. Wenn die Fällung ganz genau vorgenommen wird, findet sich in der Flüssigkeit nur salpetersaures Natron. Ausser den Quecksilberoxydulsalzen

werden auch Silbersalze durch Kochsalz weiss gefällt; von diesen unterscheidet man das Quecksilberoxydulsalz durch sein Verhalten zum Salmiakgeist, welcher einen schwarzen Niederschlag in der Lösung des letzteren erzeugt.

Salpetersaures Quecksilberoxyd.

Hydrargyrum oxydatum nitricum. Nitrate d'oxyde rouge de Mercure. Nitrate of red oxyde of Mercury.

Syn.: Nitras hydrargyricus

Formel des wasserfreien Salzes = HgO,NO^5, Aeq. = 162; des wasserhaltigen = $2(HgO,NO^5) + HO$ bis $HgO,NO^5 + 2HO$, Aeq. des letzteren = 180.

Darstellung:

1) Man löst Quecksilber in überschüssiger heisser starker Salpetersäure und kocht die Lösung, bis eine mit Wasser verdünnte Probe durch eine Lösung von Chlornatrium nicht mehr getrübt wird und damit im Ueberschuss versetzt blaues Lacmuspapier nicht mehr röthet.

2) Rothes Quecksilberoxyd reibt man mit Wasser sehr fein und setzt dann nach und nach so viel Salpetersäure hinzu, bis alles Quecksilberoxyd gelöst ist; den Ueberschuss der Salpetersäure entfernt man durch Abdampfen.

Eigenschaften. Gewöhnlich stellt das Salz eine syrupartige farblose Lösung dar, die in concentrirtester Gestalt = $HgO,NO^5 + 2HO$ ist und das hohe spec. Gew. = 3,47 besitzt, sehr scharf metallisch schmeckt, höchst giftig wirkt und die Haut bei Lichteinwirkung schwarzroth färbt. Nach Millon krystallisirt sie unter Umständen; die Krystalle enthalten dann auf 1 Aeq. HgO,NO^5 ½ bis 2 Aeq. HO.

Bei weiterem Abdampfen verliert das Salz Salpetersäurehydrat und gibt nadelförmige Krystalle des halb-salpetersauren Quecksilberoxyds = $2HgO,NO^5 + HO$. Aus der concentrirten Lösung desselben fällt Wasser gelbes drittel-salpetersaures Salz = $3HgO,NO^5 + HO$, welches mit heissem Wasser gewaschen, gelbes Quecksilberoxyd zurücklässt. Bei 120° C. bleibt $3HgO,NO^5$ zurück; bei 250° C. verliert dasselbe seine Salpetersäure zu NO^4 und O zersetzt und gibt Quecksilberoxyd, welches bei stärkerer Hitze in Quecksilber und Sauerstoffgas zerfällt.

Das salpetersaure Quecksilberoxyd löst Hg^2J, Hg^2Br, Hg^2Cl, AgCl, AgCy und $AgCyS^2$ auf.

Die Wirkung des Aetzammoniaks auf das salpetersaure Quecksilberoxyd ist zum Verständniss der Vorgänge bei Bereitung des Hahnemann'schen löslichen Quecksilber-Niederschlags hier zu erörtern:

1) Vermischt man eine concentrirte salpetersaure Quecksilberoxyd-Lösung mit Aetzammoniakflüssigkeit in starkem Ueberschuss, so erhält man einen gelbweissen Niederschlag, dessen Formel = $5HgO, HgH^2N,NO^5 = Hg^2H^2NO,4HgO,NO^5$ ist.

2) Fällt man hingegen die verdünnte Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyds mit einem kleinen Ueberschuss von Ammoniak, so ist der weisse körnig pulvrige Niederschlag nach der Formel zusammengesetzt:

$$3HgO,HgH^2N,NO^5 = Hg^2H^2NO,2HgO,NO^5.$$

Er löst sich im wässrigen salpetersauren Ammoniumoxyd auf und diese Lösung gibt bei'm Verdunsten Krystalle der Formel:

$$3HgO,HgH^2N,NO^5 + H^4NO,NO^5.$$

3) Fällt man endlich die verdünnte, möglichst wenig saure Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyds mit verdünntem, nicht überschüssigem Ammoniak, so entsteht ein zarter, weisser Niederschlag, dessen Formel = $2HgO,HgH^2N,NO^5 = Hg^2H^2NO,HgO,NO^5$.

Alle drei Niederschläge sind also basisch salpetersaures Quecksilberoxyd, mit welchem entweder Quecksilberamid = HgH^2N verbunden ist, oder in welchem ein Theil des Quecksilberoxyds durch die Basis Biquecksilberammoniumoxyd = Hg^2H^2NO ersetzt ist, die ihrerseits als H^4NO betrachtet werden kann, in welchem 2H durch 2Hg ersetzt sind.

Prüfung. Die Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyds darf mit Salzsäure keine Trübung geben.

Erkennung. Kalilauge scheidet gelbes Quecksilberoxyd daraus ab, concentrirte Schwefelsäure die Salpetersäure.

Anwendung. Selten innerlich, meistens äusserlich zum Aetzen. Dient zur Darstellung anderer Quecksilberpräparate.

Salpetersaures Silberoxyd.

Argentum oxydatum nitricum. Nitrate d'Argent. Nitrate of Silver.

Syn.: Salpetersaures Silber. Nitras argenticus. Silbersalpeter.

Formel. AgO,NO^5. Aequivalent = 170.

Entdecker. Das salpetersaure Silberoxyd im krystallisirten Zustande darzustellen, lehrte schon Geber.

Darstellung. Reines metallisches Silber löst man in mässig verdünnter reiner Salpetersäure auf, so dass die Säure nur wenig im Ueberschuss vorhanden ist und dunstet die klar filtrirte Lösung in einer Porzellanschale zur Krystallisation ab.

Selten findet man aber im Handel ganz reines Silber; gewöhnlich ist das sogenannte feine Silber, sowie einige Münzsorten noch mit wenigem Kupfer versetzt, welches als CuO,NO^5 in der Mutterlauge bleibt und durch nochmaliges Auflösen der Krystalle im Wasser und neue Krystallisation getrennt werden kann. Aus der Mutterlauge gewinnt man das noch vorhandene Silber durch Fällen mit Kochsalz und Reduction, wie bei'm metallischen Silber angegeben worden ist.

Eine nur mit wenigem Kupfer verunreinigte Silberlösung kann man auch durch Abdampfen in einer Porzellanschale zur Trockne und gelindes Schmelzen des Rückstandes reinigen, wenn man die geschmolzene, erkaltete Masse wieder in destillirtem Wasser löst, filtrirt und zum Krystallisiren verdunstet.

Erklärung. Bei'm Auflösen des Silbers in Salpetersäure geht der schon oft erwähnte Process vor sich. Das Silber oxydirt sich auf Kosten eines Theiles der angewandten Salpetersäure, welche dadurch zu Stickoxyd reducirt entweicht, während die übrige Salpetersäure sich mit dem gebildeten Silberoxyde vereinigt. So wie das Stickoxyd mit der atmosphärischen Luft in Berührung tritt, verbindet es sich mit dem Sauerstoff derselben zu Untersalpetersäure und tritt als die bekannten gelbrothen Dämpfe auf.

Wenn das Silber etwas kupferhaltig war, so bleibt das salpetersaure Kupferoxyd als ein schwer krystallisirbares Salz in der Mutterlauge zurück und das Silbersalz lässt sich, wenn auch nicht bei'm ersten, doch bei'm wiederholten Krystallisiren rein gewinnen.

Wenn man die nur wenig kupferhaltige Silberlösung zur Trockne verdunstet und über der Spiritusflamme zum Schmelzen bringt, so zersetzt sich das salpetersaure Kupferoxyd unter Abscheidung von schwarzem Kupferoxyd, welches durch Auflösen und Filtriren getrennt werden kann. Bei zu schwachem oder ungleichem Erhitzen bleibt salpetersaures Kupferoxyd unzersetzt, bei zu starkem Erhitzen wird auch Silbersalpeter zersetzt und metallisches Silber ausgeschieden. Bei grossem Kupfergehalt wiederholt man die Schmelzung mit dem aus dem erkalteten Rückstande der ersten Schmelzung ausgelaugten Salze. Kocht man frisch gefälltes Silberoxyd mit der salpetersauren Lösung

des kupferhaltigen Silbers, so wird dadurch alles CuO niedergeschlagen. So lässt sich ebenfalls reiner Silbersalpeter gewinnen.

Eigenschaften. Das salpetersaure Silberoxyd krystallisirt in wasserhellen niedrigen geraden rhombischen Säulen, welche durch Abstumpfung der Seitenkanten gewöhnlich sechsseitig erscheinen. Es schmeckt bitter scharf, unangenehm metallisch und wirkt ätzend giftig. Es bleibt in trockner Luft unverändert und wird durch organische Substanzen geschwärzt, daher sowohl bei Bereitung als bei Aufbewahrung desselben die Einwirkung organischer Stoffe vermieden werden muss. Vom Wasser bedarf das salpetersaure Silberoxyd bei gewöhnlicher Temperatur gleiche Theile zur Auflösung, von heissem Wasser nur ½ Theil; auch im Weingeist ist es löslich. Die Lösungen reagiren neutral. In starker Hitze zersetzt sich das salpetersaure Silberoxyd, indem metallisches Silber im Rückstande bleibt. In gelinder Wärme schmilzt das salpetersaure Silberoxyd und fliesst ruhig zu einer farblosen Flüssigkeit, welche in die bekannte Höllensteinform gegossen, nach dem Erkalten das geschmolzene salpetersaure Silberoxyd, Argentum nitricum fusum, den Höllenstein, Lapis infernalis, Pierre infernale, Lunar caustic liefert. Man nimmt dieses Schmelzen am sichersten über der Spiritusflamme in Porzellangefässen vor und wischt die Höllensteinform vorher mit einem Papierläppchen aus, das mit reinem Mandelöl kaum etwas genetzt war. Bei diesem Schmelzen erleidet das salpetersaure Silberoxyd als wasserfreies Salz keinen Gewichtsverlust.

Der Höllenstein stellt Cylinder von verschiedener Dicke dar, welche blendend weiss sind und auf dem Querbruche ein strahliges Gefüge zeigen, im Uebrigen die Eigenschaften des krystallisirten Salzes haben.

Prüfung. Der käufliche Höllenstein kann als Verunreinigungen enthalten: Kupferoxyd, salpeters. Kupferoxyd, salpeters. Kali, salpeters. Zinkoxyd, salpeters. Bleioxyd, — Wismuthoxyd und Zinnoxyd. Ein luftbeständiges, farbloses salpetersaures Silberoxyd ist schon als rein anzunehmen; kupferhaltiges krystallisirtes ist feucht und geschmolzenes von dunkler bis schwarzer Farbe, doch kann diese auch von durch zu starkes Schmelzen ausgeschiedenem metallischen Silber herrühren. Salpetersaures Silberoxyd muss sich klar in destillirtem Wasser lösen. Die mit Salzsäure vollkommen gefällte Lösung darf nach dem Filtriren und Verdunsten keinen festen Rückstand hin-

terlassen; wird sie durch Schwefelwasserstoff dunkel gefällt und durch Aetzammoniak blau gefärbt, so enthielt das Präparat Kupfer; bleibt nach dem Verdunsten ein weisser salziger Rückstand, der durch kohlensaures Kali keine Veränderung seiner Lösung erleidet, so enthielt es muthmasslich Salpeter, wie durch Verhalten dieser Lösung zu Weinsäure ermittelt werden kann. Das salpetersaure Silberoxyd wird gleich dem salpetersauren Baryt und salpetersauren Bleioxyd durch concentrirte Salpetersäure aus seiner concentrirten wässrigen Lösung gefällt.

Anwendung. Man benutzt das salpetersaure Silberoxyd mit grosser Vorsicht innerlich und äusserlich als Arzneimittel, sowohl in Substanz, als aufgelöst. Es zersetzt sich in Verbindung mit den mehrsten organischen Substanzen, daher es am sichersten in der Auflösung mit destillirtem Wasser benutzt wird. Zum Aetzen dient das geschmolzene Salz; da das salpetersaure Silberoxyd bei'm Berühren die Haut schwarz färbt, so hält man die Stängelchen mit Federspulen oder eigenen Haltern, und überzieht sie mit einer weingeistigen Auflösung von rothem Siegellack. Argentum nitricum mitigatum ist ein in Stangenform zum Aetzen dienendes Präparat, welches durch Zusammenschmelzen von 1 Th. salpetersaurem Silberoxyd mit 1, 2 bis 3 Theilen Kalisalpeter bereitet wird.

Auch zum Zeichnen der Leinwand benutzt man das salpetersaure Silberoxyd, indem die Leinwand, da wo sie gezeichnet werden soll, mit einer verdünnten Auflösung von kohlensaurem Natron und arabischen Gummi getränkt, getrocknet und geglättet wird. Zum Schreiben mischt man die Auflösung des salpetersauren Silberoxyds noch mit etwas Gummischleim und Indigo und hängt die noch nasse Schrift in die Sonne zum Trocknen. Wiewohl diese Schrift in der gewöhnlichen Wäsche nicht zerstört wird, so lässt sie sich doch, ebenso wie auch Silberflecken aus der Haut, durch Waschen mit Jodkalium entfernen. Man erkennt das salpetersaure Silberoxyd in der Auflösung an dem weissen käsigen, am Lichte violett werdenden Niederschlage von Chlorsilber, welcher durch Salzsäure darin erzeugt wird. Die von diesem abfiltrirte Flüssigkeit, gibt die Reactionen der Salpetersäure.

g) Unterchlorigsaure Salze.

Ihre mit Chlormetall gemengte Lösung entwickelt mit Säuren, selbst mit schwachen, wie z. B. schon mit Kohlensäure, Chlorgas;

sie bleicht Indigolösung und Lacmusblau und mit Aetzammoniakflüssigkeit entwickelt sie Stickgas.

Unterchlorigsaures Kali.

Kali hypochlorosum.

Syn.: Hypochloris kalicus. Kali chloratum. Chlorkali.

Formel = KO,ClO. Aequivalent = 90,5.

Entdecker. Balard 1835.

Darstellung. Die Lösung dieses Salzes mit einer Beimengung von KCl ist die kalihaltige Bleichflüssigkeit, das Javelle'sche Wasser, Eau de Javelle. Man erhält sie, indem man in eine kalte Lösung von 1 Theil kohlensauren Kalis in 10 Th. Wasser so lange Chlorgas einleitet, bis dieselbe nur noch schwach alkalisch reagirt; oder indem man Chlorkalk mit kaltem Wasser anreibt, filtrirt, das Filtrat so lange mit einer kalten Auflösung von kohlensaurem Kali vermischt, als noch ein Niederschlag entsteht und abermals filtrirt.

Erklärung.

Aus $2(KO,CO^2) + 2Cl$ werden $KCl + KO,ClO + 2CO^2$
und aus $CaO,ClO + KO,CO^2$ werden CaO,CO^2 und KO,ClO.

Neben KO,ClO sind in dieser Bleichflüssigkeit auch KCl und $KO,2CO^2$ vorhanden.

Eigenschaften. Farblose Flüssigkeit, von schwach alkalischer Reaction und schwachem Geruch nach unterchloriger Säure; sie wirkt kräftig zerstörend auf organische Farben und Gerüche.

Anwendung. Aeusserlich; zum Fleckenausmachen und zur Zerstörung fauliger Gerüche.

Unterchlorigsaures Natron.

Natrum hypochlorosum.

Syn.: Hypochloris natricus. Bleichnatron. Chlornatron. Natrum chloratum.

Formel = NaO,ClO. Aequivalent = 74,5.

Darstellung. Das unterchlorigsaure Natron ist der wesentliche Bestandtheil der Natronbleichflüssigkeit oder Labarraque'schen Flüssigkeit, Eau de Labarraque. Sie wird wie

die kalihaltige Bleichflüssigkeit bereitet, indem man statt kohlensauren Kalis, kohlensaures Natron nimmt.

Erklärung, Eigenschaften und Anwendung wie bei der Vorigen, nur dass man Natron statt Kali setzt. Dient zur Unterscheidung der Arsenflecken von Antimonflecken bei gerichtlich-chemischen Analysen.

Unterchlorigsaurer Kalk.

Calcaria hypochlorosa.

Syn.: Unterchlorigsaures Calciumoxyd. Hypochloris calcicus.

Formel = CaO,ClO. Aequivalent = 71,5.

Entdecker. Balard lehrte 1835 die Constitution der unterchlorigsauren Salze kennen.

Vorkommen. Er macht einen Bestandtheil der unter dem Namen Chlorkalk gebräuchlichen Verbindung aus.

Darstellung. Reiner unterchlorigsaurer Kalk wird gewonnen, indem Kalkhydrat mit unterchloriger Säure gesättigt wird. Dieser ist im reinen Zustande nicht gebräuchlich, findet sich aber gemengt mit Chlorcalcium und Kalkhydrat (basischem Chlorcalcium) im

Chlorkalk.

Calcaria chlorata. Chlorure de Chaux. Chloride of Lime.

Syn.: Bleichkalk. Oxydirt salzsaurer Kalk. Calcaria oxymuriatica. Bleaching powder.

Formel = CaCl + CaO,ClO + 2HO. Aequivalent = 145 (L. Gmelin). Nach Fresenius ist der beste käufliche Chlorkalk = (CaO,ClO) + (CaCl,2CaO + 4HO). Aeq. = 219. Darin 31 Proc. Chlor.

Entdecker. Tennant in Glasgow, im Jahre 1799.

Darstellung. Der Chlorkalk wird fabrikmässig dargestellt, indem man schwach feuchtes Kalkhydrat auf Hürden dünn ausbreitet, und diese in luftdichten kühlen Kammern aufstellt. In die letzteren leitet man salzsäurefreies Chlorgas so lange, als dasselbe noch vom Kalk absorbirt wird, jedoch in einem so schwachen Strome, dass

die Erhitzung, welche durch die Absorption desselben entsteht, nicht über 18° C. steigt.

Erklärung. Wenn Chlorgas mit Kalkhydrat unter den angegebenen Verhältnissen in Berührung kommt, so entsteht unterchlorigsaurer Kalk und Chlorcalcium: $2CaO + 2Cl = CaO,ClO + CaCl$. Geht die Operation indessen zu rasch vor sich, entwickeln sich zu hohe Wärmegrade, so bildet sich auch chlorsaurer Kalk, welcher dem gewöhnlichen Chlorkalk nie fehlt. Ausserdem enthält der Chlorkalk auch stets einen Ueberschuss von Kalkhydrat. Nach Ure nehmen 28 Theile Kalk, als Hydrat dem Chlorgas dargeboten, 24 bis 28 Theile Chlor auf, also noch nicht ganz gleiche Aequivalente.

Eigenschaften. Guter Chlorkalk erscheint als ein nicht ganz trocknes weisses Pulver, er wird an der Luft feucht, riecht nach Chlor bei Einwirkung der Kohlensäure der Luft, schmeckt schrumpfend und löst sich nur theilweise im Wasser auf, indem das überschüssige Calciumoxydhydrat zurückbleibt. Bei Gegenwart von Säuren, welche Chlor aus demselben frei machen, zerstört er organische Farben und Gerüche wie freies Chlor.

Reine unterchlorigsaure Salze entwickeln mit verdünnter Schwefelsäure behandelt unterchlorige Säure. Chlorkalk aber (ebenso Chlorkali und Chlornatron) d. h. Gemenge von Chlormetall und unterchlorigsaurem Salz entwickeln mit verdünnter Schwefelsäure Chlor nach der Gleichung:

$$CaCl + CaO,ClO + 2(HO,SO^3) = 2(CaO,SO^3) + 2HO + 2Cl.$$

Bei längerem Erhitzen zerlegt sich der Chlorkalk in Chlorcalcium und chlorsauren Kalk. Zuweilen entbindet der in verstopften Flaschen aufbewahrte Chlorkalk Sauerstoffgas, welches die zu fest verstopften Aufbewahrungsgefässe zersprengt.

Anwendung. Man benutzt den Chlorkalk als Mittel, fortwährend gelinde Chlorentwickelung hervorzubringen, indem man ihn mit Wasser befeuchtet offen hinstellt, wobei er durch die Kohlensäure der Luft zersetzt wird. Eine rasche Entwickelung des Chlors aus demselben erzielt man durch verdünnte Schwefelsäure.

Ausserdem wird Chlorkalklösung als äusserliches Arzneimittel und zur Darstellung des Chloroforms gebraucht.

Als Bleichmittel ist der Chlorkalk für die Fabriken von grösster Wichtigkeit.

Prüfung des Chlorkalks.

Man hat bei derselben nur auf diejenige Menge Chlor Rücksicht zu nehmen, welche bleichend wirkt. Nach der Gleichung: $(CaO,ClO + CaCl + 2HO) + 2(HO,SO^3) = 2(CaO,SO^3 + 2HO) + 2Cl$, entstehen bei Einwirkung von 1 Aequivalent freier ClO auf 1 Aequivalent freigewordenen HCl, 2 Aequivalente bleichendes Chlor und 1 Aequivalent HO.

100 Theile Chlorkalk = $CaO,ClO + CaCl + 2HO$ (nach Gmelin) sollten der Theorie nach 49 Procent solchen bleichenden Chlors geben, allein der beste Chlorkalk gibt höchstens 31 Procent Chlor; von letzterem sagt man im gewöhnlichen Verkehr, er besitze 100 Gay-Lussac'sche Grade. Die von Fresenius für den Chlorkalk aufgestellte Formel $(CaO,ClO) + (CaCl,2HO) + 2(CaO,HO)$ verlangt 31,05 Procent Chlor.

Die 6. Ausgabe der preussischen Pharmacopöe bestimmt, dass der in den Officinen vorräthige Chlorkalk 20 Procent wirksamen Chlors enthalten solle.

Die 7. Ausgabe derselben Pharmacopöe verlangt wenigstens 10 Procent wirksamen Chlors darin und schreibt vor, schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak $H^4NO,SO^3 + FeO,SO^3 + 6HO$ zur Prüfung des Chlorkalks anzuwenden. 100 Theile Chlorkalk müssen 110 Theile dieses Salzes völlig in Eisenoxydsalz verwandeln.

Die hannövrische Pharmacopöe von 1861 verlangt mindestens 25 Procent wirksamen Chlors und lässt diesen Gehalt wie folgt ermitteln:

78 Gran reines kryst. schwefelsaures Eisenoxydul $(FeO,SO^3 + 7HO)$, frei von Oxyd, werden in 2 Unzen destillirten Wassers gelöst und mit 15 Gran reiner concentrirter Schwefelsäure angesäuert.

Es werden ferner 100 Gran des zu prüfenden Chlorkalks in einem Mörser mit destillirtem Wasser zum zartesten Brei zerrieben und es wird dann noch soviel Wasser zugegeben, dass das Gewicht des Ganzen 2000 Gran (= 4 Unzen und 80 Gran) beträgt.

Beide Lösungen werden in mit Körken zu verschliessende Gläser gethan. Von der Chlorkalklösung wird allmälig, zuletzt tropfenweise so viel zu der Eisenvitriollösung gegossen, bis einige Tropfen der letzteren auf einer Porzellantasse mit einigen Tropfen Kaliumeisencyanidlösung zusammengebracht, nicht mehr gebläut werden.

Es ist nöthig, die Chlorkalkmilch vor dem jedesmaligen Zusatz zur Eisenvitriollösung gut durchzuschütteln und mit dieser darauf

ein Gleiches zu thun, damit kein Chlor ungenützt entweiche, dasselbe vielmehr vor dem ferneren Zusatze von jener Lösung absorbirt werde.

78 Gran schwefelsaures Eisenoxydul werden durch 10 Gran Chlor in Oxydsalz übergeführt, denn

$$2(FeO,SO^3 + 7HO) + HO,SO^3 + Cl = Fe^2O^3,3SO^3 + HCl + 14HO,$$

also $2(FeO,SO^3 + 7HO) : Cl = 78 : x$

$278 : 35{,}5 = 78 : x$

$$x = \frac{35{,}5 \cdot 78}{278} = 9{,}96$$ oder abgerundet = 10 Gran Chlor).

Es dürfen also nur 800 Gran der Chlorkalklösung verbraucht sein, wenn in 100 Granen des benutzten Chlorkalks nicht weniger als 25 Gran Chlor enthalten sind (denn 2000 Gran Chlorkalklösung = 100 Gran Chlorkalk = 25 Gran wirksamen Chlors, also in 800 Gran Chlorkalklösung 10 Gran wirksamen Chlors.

Um den Procentgehalt an wirksamen Chlor aus einer beliebigen Menge der verbrauchten Chlorkalklösung zu berechnen, z. B. aus 645 Gran derselben, hat man folgenden Ansatz zu machen:

$645 : 10 = 2000 : x$; $x = 31$ % wirksames Chlor.

h) Chlorsaure Salze.

Sie entwickeln reichlich Sauerstoffgas bei'm Glühen in der Glasröhre. Auf Kohle geglüht verpuffen sie; chlorsaures Kali und chlorsaures Natron hinterlassen dabei neutrales Chlormetall. In kleiner Menge in concentrirte Schwefelsäure geworfen, färben sie diese gelb und entwickeln ein gelbes, Lacmus bleichendes Gas von chlorigem Geruch. Mit Salzsäure erwärmt geben sie gesättigt gelbe Lösung, welche Indigsolution und Lacmusblau bleicht und chlorigen Geruch verbreitet. Mit verbrennlichen Stoffen geben sie schon bei'm Reiben gefährliche Explosionen, weshalb grosse Vorsicht bei'm Experimentiren mit chlorsauren Salzen anzurathen ist.

Chlorsaurer Kali.

Kali chloricum. Chlorate de Potasse. Chlorate of potassa.

Syn.: Chlorsaures Kaliumoxyd. Chloras kalicus. Ueberoxydirt salzsaures Kali. Kali muriaticum oxygenatum.

Formel: $= KO,ClO^5$. Aequivalent = 122,6.

Entdecker. Higgins 1786. Die Natur desselben erkannte Berthellot in demselben Jahre.

Darstellung. In eine concentrirte kochende Lösung von Aetzkali oder kohlensaurem Kali leitet man auf die pag. 162 und 165 angegebene Weise einen Strom Chlorgas, so lange dasselbe noch absorbirt wird. Sollte sich das Kochenderhalten der Lösung nicht gut ausführen lassen, und die Lauge nach beendigtem Einleiten also kalt geworden sein, so erhitzt man sie sammt dem ausgeschiedenen Salze zum Kochen, wobei eine bedeutende Gasentwickelung stattfindet, filtrirt noch warm und stellt das Filtrat in die Kälte zum Krystallisiren; der noch in der Mutterlauge befindliche Rest des Salzes wird durch Abdampfen und Krystallisiren gewonnen.

Oder, man bereitet aus gutem Chlorkalk mit Wasser einen Brei, erhitzt denselben zum Sieden und dampft zur Trockne ab; sollte eine Probe der Lösung organische Farben noch zerstören, so wiederholt man dieselbe Operation bis diese Eigenschaft des Chlorkalks verschwunden ist, löst in Wasser, concentrirt die Lösung durch Abdampfen, vermischt die heisse Lösung mit $^1/_{10}$ des angewandten Chlorkalks an Chlorkalium und lässt erkalten, wodurch sich chlorsaures Kali ausscheiden wird. Das Chlorkalium kann man dem Chlorkalk auch zusetzen, bevor man seine Lösung verdampft.

Das auf die eine oder die andere Weise gewonnene chlorsaure Kali wird in siedendem Wasser aufgelöst, filtrirt und auf's Neue zur Krystallisation befördert.

Erklärung. Wenn Chlorgas in eine concentrirte Lösung von Aetzkali oder kohlensaurem Kali geleitet wird, so geht anfangs der bei'm unterchlorigsauren Kali erklärte Process vor sich, nämlich $2Cl + 2(KO,CO^2) = KCl + KO,ClO + 2CO^2$. Weil sich aus der concentrirten Lösung gewöhnlich bald festes Salz abscheidet, so muss die Gasleitungsröhre sehr weit sein, damit sie sich nicht verstopfe. Bei'm Erhitzen zerfällt das unterchlorigsaure Kali in Chlorkalium und chlorsaures Kali. Bei Anwendung von Aetzkali geht die Bildung des chlorsauren Kalis leichter von Statten als bei Benutzung von kohlensaurem Kali.

Die gleiche Umwandlung findet bei'm Erhitzen des Chlorkalks statt. $3(CaO,ClO) = CaO,ClO^5 + 2CaCl$. Doch entweicht dabei auch Sauerstoffgas, was nicht stattfindet, wenn man gleich anfangs KCl zusetzt.

Wird eine concentrirte heisse Lösung des chlorsauren Kalks mit Chlorkalium vermischt, so entsteht Chlorcalcium und chlorsaures Kali.

$$CaO,ClO^5 + KCl = CaCl + KO,ClO^5.$$

Das schwerlösliche chlorsaure Kali scheidet sich krystallinisch aus und das CaCl bleibt in der Mutterlauge.

Eigenschaften. Das chlorsaure Kali krystallisirt in rhombischen Tafeln des zwei- und eingliedrigen Systems. Sie sind weiss und perlmutterglänzend; schmecken unangenehm salpeterähnlich. Spec. Gew. = 1,989. 1 Theil desselben löst sich in 30 Theilen Wasser bei 0° C., in 16,7 Th. bei 15° C. und bei 104° C. (dem Siedepunkt seiner gesättigten Lösung) in 1,67 Th. Wasser.

1 Th. Salz löst sich in 120 Theilen Weingeist bei 16° C. Es schmilzt vor dem Glühen, entwickelt bei schwacher Rothgluht Sauerstoffgas, wobei Chlorkalium und überchlorsaures Kali entstehen; letzteres zersetzt sich später ebenfalls in Sauerstoff und Chlorkalium. 100 Th. KO,ClO^5 liefern nach Marignac 39,161 Proc. Sauerstoffgas durch Glühen.

Mit brennbaren Körpern zusammengerieben, verpufft es sehr heftig, daher solches Mischen nur mit ganz geringen Mengen und unter gehöriger Vorsicht geschehen muss.

Prüfung. Das Salz darf in seiner wässrigen Lösung durch salpetersaures Silberoxyd nicht getrübt werden, sonst enthält es Chlorkalium. Es darf sich mit Schwefelammonium nicht schwärzen. (Zuweilen enthält es Blei.) Auf Kohle geglüht muss es neutrales Chlorkalium hinterlassen; bei Salpetergehalt hinterlässt es nach dem Glühen auf Kohle alkalisch reagirendes $KO,CO^2 + KCl$.

Anwendung. Innerlich als Arzneimittel, in Pulverform oder in wässriger Lösung. Bei'm Mischen muss auf seine explodirende Eigenschaft Rücksicht genommen werden. Man reibt das Salz stets für sich allein, die beizumengenden Substanzen ebenfalls für sich und mischt nun die Pulver ohne Druck. In der Feuerwerkerei wird es häufig benutzt.

Erkennung. An seinem Verhalten in der Hitze nämlich an der Entwickelung von Sauerstoffgas, sowie an dem Rückstande nach dem Glühen, der die Eigenschaften des Chlorkaliums haben muss.

Chlorsaures Natron.

Natrum chloricum. Chlorate de Soude. Chlorate of Soda.

Syn.: Chlorsaures Natriumoxyd. Chloras natricus. Ueberoxydirt salzsaures Natron. Natrum muriaticum oxygenatum.

Formel = NaO,ClO^5. Aequivalent = 106,5.

Darstellung. Eine beliebige Menge Weinsäure löst man in 2 Theilen heissem Wasser, theilt die Auflösung in zwei gleiche

Theile, sättigt den einen Theil genau mit kohlensaurem Natron, mischt dann den andern Theil der Weinsäurelösung hinzu, filtrirt, wenn die Mischung nicht klar ist und vermischt sie mit einer heiss bereiteten concentrirten Auflösung von chlorsaurem Kali in Wasser, indem man auf 5 Theile angewandte Weinsäure 4 Theile chlorsaures Kali rechnet. Nach dem Erkalten trennt man die Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Weinstein, wäscht denselben auf dem Filter mit Weingeist aus, mischt diese Flüssigkeit mit der Salzlauge, concentrirt diese noch durch Verdunsten bis auf die Hälfte des Volumens und vermischt sie mit ihrem gleichen Volumen starken Weingeists. Der hierdurch entstehende Niederschlag wird durch Filtriren getrennt und die Flüssigkeit zum Krystallisiren verdunstet.

Erklärung. Das chlorsaure Natron kann nicht auf die bei'm chlorsauren Kali angegebene Weise erhalten werden, weil es leicht im Wasser löslich ist. Wenn man eine bestimmte Menge Weinsäure zur Hälfte mit kohlensaurem Natron sättigt, so entsteht leicht auflösliches saures weinsaures Natron; vermischt man die Auflösung desselben mit einer heiss bereiteten concentrirten Lösung von chlorsaurem Kali in obigen Gewichts-Verhältnissen, so bildet sich schwerlösliches saures weinsaures Kali und leicht lösliches chlorsaures Natron.

$$KO,ClO^5 + NaO,HO,C^8H^4O^{10} = (KO,HO,C^8H^4O^{10}) + NaO,ClO^5.$$

Das saure weinsaure Kali scheidet sich bei'm Erkalten fast vollständig ab, da es aber im Wasser nicht unlöslich ist, nimmt man das Auswaschen mit etwas Weingeist vor und dampft, um den in der Mutterlauge noch gelöst gebliebenen Rest des sauren weinsauren Kalis abzuscheiden, die Salzlauge noch weiter ein, vermischt sie mit ihrem gleichen Volumen Alkohol, wodurch alles saure weinsaure Kali und das vielleicht zu viel zugesetzte chlorsaure Kali abgeschieden wird. Die weingeistige Flüssigkeit, welche das reine chlorsaure Natron gelöst hält, liefert dasselbe bei'm Verdunsten in Krystallen.

Eigenschaften. Die gewonnenen Krystalle sind meist klein, unkenntlich oder bilden farblos wasserhelle Tetraëder. Sonst kommt es in den meisten Eigenschaften mit dem Kalisalze überein, unterscheidet sich aber von demselben durch leichtere Löslichkeit im Wasser und durch Auflöslichkeit im Weingeist. Es löst sich nämlich schon in 3 Th. kalten Wassers und in 34 Th. 83procentigen Weingeists bei 16°C.

Prüfung. Das chlorsaure Natron muss, wie das chlorsaure Kali, auf einen Gehalt an Chlormetall und salpetersaurem Salz geprüft werden. Sollte es mit chlorsaurem Kali oder mit Weinstein verunreinigt sein, so würden dieselben bei der Auflösung in Weingeist zurückbleiben.

Man erkennt das chlorsaure Natron, wie das chlorsaure Kali, mit dem Unterschiede, dass nach dem Glühen des chlorsauren Natrons die Weingeistflamme gelbfärbendes Chlornatrium zurückbleibt.

i) Borsaure Salze.

Ihre concentrirte wässrige Lösung gibt mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert farblose Krystallschuppen von Borsäure, deren Prüfung S. 376 angegeben ist.

Doppelt borsaures Natron.

Natrum biboracicum. Biborate de Soude. Biborate of Soda.

Syn.: Zweifachborsaures Natriumoxyd. Biboras natricus. Boras Sodae. Borax. Borax raffinata.

Formel = $NaO,2BO^3 + 10HO$. Aequivalent = 191.

Geschichtliches. Das Wort Borax findet sich zuerst in lateinischen Uebersetzungen von Geber's Schriften; es soll vom arabischen borak, Baurach (weiss) abstammen (H. Kopp).

Vorkommen. Er findet sich in der Natur gebildet: in grosser Menge in China, Tibet, Ostindien und auch in Südamerika. Der rohe Borax kommt unter dem indischen Namen Tinkal seit uralter Zeit aus Hochasien in den Handel (Quenstädt).

Darstellung. Man stellt den in den Apotheken gebräuchlichen reinen Borax nur fabrikmässig im Grossen dar, entweder durch Reinigen des natürlich vorkommenden oder durch Verbindung der natürlichen toskanischen Borsäure mit Natron.

Bei'm Reinigen des rohen Borax kommt es darauf an, denselben vor dem Auflösen von einer schmierigen seifenartigen Masse zu befreien, womit er verunreinigt ist. Dies geschieht durch eine vorläufige Behandlung mit Aetznatronlauge oder mit Kalkmilch. Bei'm Auflösen des so vorbereiteten Tinkals in siedendem Wasser werden 12 Proc. des angewandten Tinkals kohlensaures Natron zugesetzt, um vorhandene Erdsalze zu zersetzen. Die Lauge, durch Ruhe geklärt und bis auf das nöthige spec. Gew. (= 1,161 oder 20° B.)

gebracht, wird in hohen Gefässen einem allmäligen ruhigen Erkalten überlassen, wobei der Borax krystallisirt, aber nur bei Bearbeitung vieler Centner in so grossen Krystallen, wie man sie gewöhnlich käuflich erhält.

Der meiste jetzt im Handel befindliche Borax wird im südlichen Frankreich durch Mischen der Auflösungen von roher Borsäure und Soda bereitet. (10 Theile Säure auf 12 Theile kryst. kohlens. Natron.)

Eigenschaften. Der gereinigte Borax stellt ansehnliche farblos durchsichtige schiefe rhombische Säulen des zwei- und eingliedrigen Systems dar, welche meist 6- oder 8seitig sind und mit 3 oder 4 Flächen zugespitzt erscheinen; im Handel kommt er meist in unregelmässigen Bruchstücken vor. Er hat ein spec. Gewicht = 1,76, schmeckt zusammenziehend alkalisch und verwittert an der Luft allmälig. 1 Theil Borax löst sich in 2 Theilen siedenden und 12 Theilen kalten Wassers. Mit SO^3 angesäuert scheidet sich Borsäure in Krystallschuppen aus concentrirten Lösungen der borsauren Salze; diese saure Mischung, mit Weingeist versetzt und angezündet, brennt mit grün gesäumter Flamme. Die salzsaure Lösung auf Curcumapapier eingetrocknet färbt dieses roth. Die Lösung reagirt deutlich alkalisch, obgleich der Borax theoretisch ein saures Salz ist. In Zucker- und Honigsaft löst er sich in der Kälte in viel bedeutenderer Menge. Bei'm Erhitzen bläht sich der Borax zu einer lockeren weissen Masse auf und schmilzt endlich zu einem farblos durchsichtigen Glase, wobei er seinen ganzen Wassergehalt = 47,2 Procent verliert. Dieses Glas wird an der Luft nach und nach undurchsichtig. Es löst in der Hitze die verschiedensten Metalloxyde, häufig unter charakteristischer Färbung (Boraxperlen der Analytiker).

Prüfung. Der Borax muss rein weiss sein und seine Lösung darf durch Schwefelammonium keinen Metallgehalt zu erkennen geben. Die durch Baryt- oder Silbersalze in seinen Lösungen hervorgebrachten Niederschläge müssen sich in freier Salpetersäure leicht lösen, sonst enthielt der Borax schwefelsaure Salze oder Chloride.

Durch Veränderung der Umstände bei'm Krystallisiren, namentlich indem man die Lauge bis auf 30° B. = 1,246 spec. Gew. verdunstet und den Borax bei 79°—56° C. krystallisiren lässt, erhält man den octaëdrischen Borax = $NaO,2BO^3 + 5HO$ in regulären Octaëdern krystallisirt und viel härter und schwerer als der gewöhnliche Borax.

Anwendung. Sowohl innerlich als äusserlich in Pulverform und in Auflösung. Man darf nur den gewöhnlichen prismatischen Borax zum Arzneigebrauche wählen. Noch ist hierbei zu berücksichtigen, dass der Borax manche Flüssigkeiten, z. B. den Schleim des arabischen Gummis und Traganthschleim gallertartig verdickt. Diese Verdickung wird durch Zuckersyrup aufgehoben. Sehr wichtig ist die Anwendung des Borax in der Technik zum Löthen, wozu man den octaëdrischen Borax vorzieht; er ist unentbehrlich bei Löthrohrproben als Flussmittel.

Man erkennt den Borax, wie alle Natronsalze, an seinem negativen Verhalten zu Weinsäure und dem Gelbfärben der Flamme. Die Borsäure ermittelt man wie oben angegeben.

k) Kieselsaure Salze oder Silicate.

(Hierher die Gläser. Siehe bei Kieselerde Seite 378.)

l) Aluminate.

Die Thonerde kann bald die Rolle der Säure, bald die der Basis spielen. Aus ihrer alkalischen Lösung wird die Thonerde durch Salmiak gefällt; der Niederschlag löst sich völlig wieder in Salzsäure.

Natriumoxydaluminat. Thonerdenatron.

Natrum aluminatum seu Soda aluminata.

Formel = NaO,Al^2O^3. Aequivalent = 82,5.

In reiner Aetznatronlauge löst man durch Unterstützung von Wärme so viel reines Thonerdehydrat auf, als die Lauge aufzunehmen vermag, filtrirt und verdünnt sie mit Wasser. Diese Flüssigkeit, welche farblos ist, stark alkalisch schmeckt und reagirt, ist als Heilmittel zum äusseren Gebrauche benuzt worden. Zu diesem Zwecke wird sie nach Vorschrift in verschiedenen Graden der Stärke vorräthig gehalten und mit einer Emulsion aus arabischem Gummi, Eigelb, Terpentin von Chios, Zuckersyrup, Camphor und Weingeist bereitet, vermischt. Sie ist als Lixivium aluminatum seu Soda aluminata Turkii bekannt.

m) Unterphosphorigsaure Salze.

Sie entwickeln bei'm Glühen Phosphorwasserstoffgas und verwandeln sich dabei in phosphorsaure Salze. Z. B.

$$2(BaO,PO) + 3HO = 2BaO,PO^5 + H^3P.$$

Aus Silberoxyd- und Quecksilberoxydulsalzen reduciren sie das Silber und Quecksilber.

Unterphosphorigsaures Natron.

Natrum hypophosphorosum.

Formel = $NaO,PO + 2HO = NaO,PH^2O^3$. Aeq. = 88.

Darstellung.

1) Man zersetzt unterphosphorigsauren Kalk durch kohlensaures Natron und lässt die weingeistige Lösung im Vacuum verdunsten (H. Rose).

2) Man kocht starke Aetznatronlauge mit zerkleinertem Phosphor, bis die Entwickelung von Phosphorwasserstoffgas aufhört, sättigt die Lauge mit Kohlensäure, verdunstet vorsichtig, zieht die trockne Salzmasse mit Alkohol aus und verdunstet die filtrirte weingeistige Lösung neben concentrirter Schwefelsäure unter einer Glasglocke (Hegvaert und Francqui).

3) Man löst 2 Theile kryst. kohlensaures Natron in 5 Theilen heissem Wasser, löscht 2 Theile Aetzkalk mit Wasser, fügt sie zur Natronlösung, setzt dann 1 Theil zerkleinerten Phosphors hinzu und kocht die Mischung, bis eine abfiltrirte Probe durch kohlensaures Natron gefällt wird. Man filtrirt jetzt das Ganze und schlägt aus der Flüssigkeit, welche die unterphosphorigsauren Salze von Natron und Kalk enthält, den letztern durch eine genau hinreichende Menge NaO,CO^2 nieder. Die filtrirte Lösung wird vorsichtig zur Krystallisation verdunste.

Erklärung. Bei Einwirkung von Aetznatron auf Phosphor entstehen unterphosphorigsaures Natron und Phosphorwasserstoff nach folgender Gleichung:

$$6HO + 4P + 3(NaO,HO) = 3(NaO,PO,2HO) + H^3P.$$

Das Abdampfen der Lösung muss sehr vorsichtig und bei gelinder Wärme geschehen, weil sonst ungemein heftige Explosionen entstehen, wie Marquart und Trommsdorff beobachteten.

Nach H. Rose befördert freies Alkali die Zersetzung des Salzes in phosphorsaures Natron und Wasserstoffgas.

Eigenschaften. Das unterphosphorigsaure Natron bildet perlglänzende, rectanguläre Tafeln oder eine weisse Salzmasse. Es zerfliesst an der Luft, löst sich sowohl im Wasser, als auch im absoluten Alkohol sehr leicht Bei'm Glühen entwickelt es leicht entzündliches Phosphorwasserstoffgas (= H^3P mit etwas H^2P).

Anwendung. Wird seit einigen Jahren als Heilmittel angewendet. Bei seiner Bereitung ist mit grösster Vorsicht zu verfahren, um Explosionen zu verhüten.

Unterphospsorigsaurer Kalk.

Calcaria hypophosphorosa. Hypophosphite de chaux. Hypophosphite of Lime.

Formel = $CaO,PO + 2HO = CaO, PH^2O^3$. Aeq. = 85.

Darstellung. Nach H. Rose trägt man in kochende Kalkmilch nach und nach Phosphor in Stückchen ein, unterhält das Kochen unter Ersatz des verdunsteten Wassers, bis der Phosphor verschwunden ist und der starke Geruch nach Phosphorwasserstoff abgenommen hat, filtrirt, leitet Kohlensäure durch das Filtrat, um den Ueberschuss des Kalkes zu entfernen und verdunstet bei gelinder Wärme an der Luft zur Krystallisation.

Nach Wurtz steigt die Mischung bei'm Kochen leicht über, doch muss man sie in anhaltendem Kochen erhalten, weil bei'm Erkalten Luft in den Kolben tritt und mit dem Phosphorwasserstoffgas explodirt.

Nach Neese nimmt man auf 6 Unzen zerkleinerten Phosphor 8 Unzen trocknes Kalkhydrat und 48 Unzen Wasser, welche Mengen man in einem Tage eben aufarbeiten kann. Das Kochen geschieht in einer tubulirten Retorte, die mit Trichterrohr, (durch welches man heisses Wasser nachgiessen kann) und mit einer an den Hals befestigten weiten Röhre versehen ist, die mit dem äussersten Ende in Wasser taucht, das in einer offenen Schale sich befindet, um dem Phosphorwasserstoffgas einen Ausweg zu gestatten.

Erklärung. Aehnlich wie bei'm Natronsalze hat man die Gleichung:

$$6HO + 4P + 3(CaO,HO) = 3(CaO,PO + 2HO) + H^3P.$$

Eigenschaften. Farblose perlglänzende Säulen des 2- und 1gliedrigen Systems, biegsamer als Gyps, luftbeständig, von widrig bitterem Geschmack. Löslich in 6 Theilen kalten Wassers, unlöslich in starkem, sehr wenig löslich in schwachem Weingeist. Bei'm Glühen zerlegt es sich nach der Gleichung:

$$2(CaO,PO + 2HO) = 2CaO,PO^5 + HO + H^3P.$$

Dem hinterbleibenden phosphorsauren Kalke ist etwas rother amorpher Phosphor beigemengt.

Anwendung. Seit Kurzem als Arzneimittel.

n) Phosphorsaure Salze.

Die phosphorsauren Alkalien lösen sich leicht im Wasser, die übrigen phosphorsauren Salze in Salpetersäure. Phosphorsaures Bleioxyd ist unlöslich in Essigsäure, phosphorsaures Eisenoxyd und phosphorsaure Thonerde sind darin schwer löslich; frisch gefällte phosphorsaure Erdalkalien sind leicht löslich in Essigsäure. Salpetersaures Silberoxyd fällt aus der wässrigen Lösung der gemein phosphorsauren Alkalien citronengelbes phosphorsaures Silberoxyd, leicht löslich in Salpetersäure und Ammoniak; aus den salpetersauren Lösungen des phosphorsauren Kalks, Baryts und der phosphorsauren Talkerde fällt es dasselbe gelbe Salz $= 3AgO,cPO^5$, wenn die Salpetersäure vorsichtig durch Ammoniak neutralisirt wird.

Aus den Lösungen phosphorsaurer Alkalien fällt eine ammoniakalische, salmiakhaltige Bittersalzlösung krystallinische weisse phosphorsaure Ammoniak-Talkerde $= H^4NO,2MgO,PO^5 + 12HO$, die vor dem Glühen in Salpetersäure gelöst, durch salpetersaures Silberoxyd-Ammoniak gelb, nach dem Glühen darin gelöst durch dieses Reagens weiss (als $2AgO,bPO^5$) gefällt wird.

Salpetersaures Molybdänsäure-Ammoniak fällt aus salpetersauren Lösungen der phosphorsauren Salze (auch aus denen des phosphorsauren Eisenoxyds und der phosphorsauren Thonerde) eigelbes phosphorsaures Molybdänsäure-Ammoniak. Letztere Reaction ist die empfindlichste auf Phosphorsäure.

Phosphorsaures Ammoniumoxyd.

Ammonium phosphoricum. Phosphate d'Ammoniaque. Phosphate of Ammonia.

Syn.: Gemein phosphorsaures Ammoniak.

Formel. $2H^4NO,HO,cPO_5$. Aequivalent = 132.

Vorkommen. Im Harn der Fleischfresser mit phosphorsaurem Natron und phosphorsaurer Talkerde; auch im Guano.

Darstellung. Man sättigt die Knochenphosphorsäure (Acidum phosphor. ex ossibus) in der Wärme mit kohlensaurem Ammoniak, trennt den Niederschlag von phosphorsaurem Kalk durch Filtration, concentrirt die

Flüssigkeit durch Abdampfen, neutralisirt die dabei wieder sauer gewordene Lauge mit Aetzammoniak und lässt durch Abkühlen krystallisiren.

Erklärung. Die gewöhnlichen Beimengungen der Knochenphosphorsäure, nämlich phosphorsaurer Kalk, kleine Mengen von phosphorsaurer Talkerde und Spuren von phosphorsaurem Eisenoxyd, sind nur in saurer Flüssigkeit löslich und scheiden sich bei'm Neutralisiren mit kohlensaurem Alkali aus.

Eigenschaften. Wasserhelle Krystalle des zwei- und eingliedrigen Systems von kühlendem, stechend salzigen Geschmack und schwach alkalischer Reaction. Sie verlieren schon bei gewöhnlicher Temperatur einen Theil ihres Ammoniaks und verwittern dabei oberflächlich.

Bei'm Erhitzen kommt das Salz zuerst in den wässrigen Fluss, wird dann wieder trocken und verwandelt sich zuletzt bei Glühhitze in feurig-schmelzendes Phosphorsäurehydrat $= HO,aPO^5$, indem es sein Ammoniak verliert, dessen letzte Antheile jedoch ungemein hartnäckig zurückgehalten werden.

Das Salz löst sich in 4 Th. kalten Wassers, reichlicher in heissem. Die Auflösung verliert schon bei'm Kochen einen Theil ihres Ammoniaks. In Weingeist ist es unlöslich.

Prüfung. Das Salz darf durch HS, durch H^4NS, kohlensaures Ammoniak und oxalsaures Kali weder Färbung noch Trübung erleiden; die Niederschläge, welche BaCl und AgO,NO^5 darin geben (ersteres einen weissen, letzteres einen gelben) müssen leicht und vollständig in Salpetersäure sich lösen.

Anwendung. Bildet einen Bestandtheil des als Löthrohr-Reagens wichtigen phosphorsauren Natron-Ammoniaks.

Phosphorsaures Natron.

Natrum phosphoricum. Phosphate de Soude. Phosphate of Soda.

Syn.: Phosphorsaures Natriumoxyd. Phosphas natricus seu Sodae. Soda phosphorata. Alkali minerale phosphoratum. Sal mirabile perlatum.

Formel. $2NaO,HO,cPO^5$. Aequivalent = 142. Das krystallisirte Salz enthält noch 24 Aeq. Krystallwasser und hat die Formel $2NaO,HO,cPO^5 + 24HO$. Aequivalent = 358.

Geschichtliches. Hellot, im Jahre 1737, schied es aus dem Harn. Rouelle 1776, später Klaproth, 1785, in neuster Zeit Graham und Marchand, untersuchten es genauer.

Vorkommen. Es macht einen Bestandtheil des Blutes, der Milch und des Harns aus.

Darstellung. Phosphorsäure, aus Knochen bereitet (vergl. S. 365), welche frei von Schwefelsäure ist, wird in der 8fachen Menge Wassers gelöst und mit Schwefelwasserstoffgas auf einen Gehalt an Arsensäure geprüft, falls sie vorhanden, davon auf angegebene Weise vollkommen befreit und mit kohlensaurem Natron so lange versetzt, bis die Lösung schwach alkalisch reagirt. Es wird sich ein Niederschlag gebildet haben, den man durch Filtriren trennt;

die völlig wasserhelle Flüssigkeit dampft man so weit ab, bis ein Tropfen auf kaltes Blech gebracht, Krystalle abscheidet. Um schöne Krystalle zu erhalten, muss die Verdampfung der concentr. Flüssigkeit bei ganz gelinder Wärme vorgenommen werden. Sollte die angewandte Phosphorsäure von Schwefelsäure nicht ganz frei gewesen sein, so löst man das gewonnene Salz von Neuem in warmem Wasser auf und bringt die Lösung durch Abkühlen zum Krystallisiren.

Erklärung. Die Phosphorsäure aus Knochen kann zur Bereitung des phosphorsauren Natrons fast eben so gut, wie die reine Säure angewandt werden, da die noch in derselben aufgelösten Erdsalze bei'm Sättigen mit kohlensaurem Natron als neutrale phosphorsaure Salze gefällt und durch Filtriren getrennt werden können. Doch bleiben dem aus Knochenphosphorsäure dargestellten Salze kleine Mengen von phosphorsaurer Talkerde beigemengt, was bei Anwendung des phosphorsauren Natrons als Reagens auf Talkerde wohl zu beachten ist. Nimmt man Acid. phosphor. e phosphor., so erhält man daraus das Salz völlig rein.

Eigenschaften. Die Phosphorsäure ist eine dreibasische Säure und im phosphorsauren Natron mit 2 Aeq. Natriumoxyd und 1 Aeq. basischem Wasser verbunden. Die Krystalle des Salzes sind schiefe rhombische Säulen des zwei- und eingliedrigen Systems, farblos durchsichtig, von kühlendem, nicht unangenehmen salzigen Geschmack. An der Luft zerfällt es sehr bald, verliert aber sein Krystallwasser nur theilweise. Es hinterbleibt dabei das Salz $2NaO,HO,cPO^5 + 14HO$, wenn die Temperatur zwischen 11 und 17° C. liegt; in sehr trockner Luft hingegen verwittert es zu $2NaO,HO,cPO^5 + 12HO$. Ein Theil phosphorsauren Natrons erfordert 6,7 Th. Wasser von 15° C. zur Lösung (Neese); die Auflösung reagirt schwach alkalisch. Im Weingeist ist es unlöslich. In gelinder Wärme schmilzt es in seinem Krystallwasser und verliert dasselbe zuletzt völlig; noch weiter erhitzt, entweicht auch das Aequivalent basischen Wassers und es bleibt pyrophosphorsaures Natron $2NaO,PO^5$ zurück. Der Gesammtverlust beträgt 62,52 Proc. Wasser.

Prüfung. Das phosphorsaure Natron gibt mit Barytsalzen weisse Niederschläge, welche sich in freier Salpetersäure auflösen müssen; bleibt ein hierin unlöslicher Niederschlag, so enthielt das Salz schwefelsaures Natron. Mit salpetersaurem Silberoxyd entsteht in der Lösung desselben ein hellgelber Niederschlag, der ebenfalls in Salpetersäure löslich sein muss, sonst enthielt das Salz

Chlornatrium. Trübt es sich mit Ammoniak bei'm Stehen krystallinisch weiss, so enthält es Talkerde. Man hat auch arsenige Säure, Arsensäure, Eisenoxyd und CO^2 als Verunreinigungen darin gefunden.

Anwendung. Das phosphorsaure Natron wird innerlich als Abführmittel in Auflösungen angewandt; es schmeckt angenehmer als Glaubersalz, verändert aber manche Pflanzenfarben, so die des Himbeer- und Kirschensaftes, der Klatschrosenblumen u. s. w. durch seine alkalische Reaction in eine unangenehme missfarbige.

Das Natron im phosphorsauren Natron erkennt man wie in den übrigen Natronsalzen durch den Niederschlag mit antimonsaurem Kali und die Phosphorsäure wie oben im Allgemeinen angegeben. Das geglühte phosphorsaure Natron erzeugt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen Niederschlag.

Phosphorsaurer Kalk.

Calcaria phosphorica. Phosphate de Chaux. Phosphate of Lime.

a) Drittel phosphorsaurer Kalk.

Formel. $3CaO,cPO^5$. Aequivalent = 155.

Entsteht, wenn eine Lösung von gemeinem phosphorsauren Natron $= 2NaO,HO,cPO^5$ in mit Aetzammoniakflüssigkeit vermischte wässrige Chlorcalciumlösung gegossen wird, als weisser schleimiger Niederschlag, der sich schwierig auswaschen lässt, deshalb auf einem Filter gesammelt, bei gelinder Wärme getrocknet und nun erst mit Wasser von seinen löslichen Beimengungen befreit werden muss. Dieser Niederschlag enthält, frisch dargestellt, $5\frac{1}{2}$ Aeq. HO, von denen er bei'm Aufbewahren 2HO verliert; bei 100° C. getrocknet, ist er $= 3CaO,PO^5 + HO$ und nach dem Glühen $= 3CaO,PO^5$.

Einen ähnlichen Niederschlag erhält man durch Fällung einer mit Ammoniak versetzten Lösung von Chlorcalcium mit phosphorsaurem Ammoniak, oder einer heiss bereiteten salpetersauren Lösung der Knochenasche mit überschüssigem Aetzammoniak.

Die Knochenasche selbst enthält $3CaO,PO^5$ aber noch mit kohlensaurem Kalk und andern Salzen verunreinigt.

Der drittel phosphorsaure Kalk findet sich im Mineralreiche als Apatit, und zwar mit CaCl oder CaF oder beiden verbunden, als Chlorapatit $= CaCl,3(3CaO,cPO^5)$, als Fluorapatit $= CaF,3(3CaO,cPO^5)$ und als Chlor-Fluorapatit.

Knochenasche.

Cinis ossium. Phosphate de chaux animale. Bone Phosphate of Lime.

Syn.: Weissgebranntes Hirschhorn. Cornu cervi ustum album. Corne de cerf calcinée. Burnt Hartshorn. Knochenerde. Terra ossium. Basisch phosphorsaurer Kalk mit kohlensaurem Kalk. Subphosphas calcicus cum Carbonate calcico. Calcaria phosphorica animalis.

Geschichtliches. J. G. Gahn erkannte im Jahre 1769 den Gehalt an phosphorsaurem Kalk in den Knochen.

Darstellung. Harte Röhrenknochen von vierfüssigen Thieren werden im offenen Feuer so lange gebrannt, bis sie vollkommen weiss geworden sind. Da sich das Hirschhorn in seiner Zusammensetzung nicht wesentlich von gewöhnlichen Knochen unterscheidet, so ist auch die Asche von beiden als gleich anzusehen.

Erklärung. Die Knochen enthalten ausser den anorganischen Erdsalzen organisch-thierische Bestandtheile, leimgebendes Gewebe, Fett u. s. w., welche durch den Verbrennungsprocess unter Einfluss des Sauerstoffs der Luft zerstört werden.

Eigenschaften. Die Knochenasche ist ein weisses Pulver, welches zu $^4/_5$ aus $3CaO,PO^5$ und zu $^1/_5$ aus CaO,CO^2 besteht, aber auch veränderliche kleine Mengen von phosphorsaurer Talkerde und Spuren von Fluorcalcium enthält. Nach dem Brennen haben die Knochen meist ihre ursprüngliche Gestalt beibehalten, die gebrannten Knochen sind hart und klingend, lassen sich aber leicht zerreiben.

Im Wasser ist die Knochenasche so gut wie unlöslich; sie ist leicht löslich in Salzsäure und Salpetersäure (wegen vorhandenem kohlensauren Kalke darin unter Brausen löslich). Wird diese Lösung mit Aetzammoniak neutralisirt, so bildet sich ein weisser, schleimiger Niederschlag von wasserhaltigem drittel-phosphorsauren Kalk.

Prüfung. Die salpetersaure Lösung gibt, mit Ammoniak neutralisirt, einen schleimigen weissen, mit salpetersaurem Silberoxyd und Ammoniak einen eigelben Niederschlag. Oft ist der Knochenerde betrügerischer Weise kohlensaurer Kalk oder schwefelsaurer Kalk beigemengt, oder sie wird mit Conch. präparat. verwechselt.

Der Gypsgehalt gibt sich an der Schwerlöslichkeit der Knochenerde in Salzsäure und an dem Niederschlage zu erkennen, den BaCl in der salzsauren Lösung derselben gibt. Reiner kohlensaurer Kalk löst sich in Salzsäure unter Brausen völlig auf und wird durch Ammoniak nicht wieder gefällt.

Anwendung. Die Knochenasche wird fein präparirt innerlich und äusserlich angewendet; zu Zahnpulvern, zum Putzen und Poliren. Sie dient zur Bereitung des Phosphors und der Phosphorsäure.

b) Halbphosphorsaurer Kalk.

Formel. $2CaO,HO,cPO^5 + 4HO$. Aequivalent = 172.

Entsteht, wenn eine wässrige Lösung von Chlorcalcium durch einen kleinen Ueberschuss von gewöhnlichem phosphorsauren Natron = $2NaO,HO,cPO^5$ gefällt wird, als weisser gallertartiger Niederschlag. Theilt man die Mischung in 2 gleiche Theile, setzt zu dem einen Theile genau so viel Salpetersäure, dass der Niederschlag ohne Hülfe von Wärme wieder aufgelöst wird und fügt dieser Lösung die andere trübe Hälfte hinzu, so verwandelt sich nach zweitägigem Stehen der Niederschlag in ein schweres krystallinisches Pulver von obiger Zusammensetzung.

Diese Verbindung bildet zarte weisse Schuppen, die unter dem Mikroskop als rhombische Prismen erscheinen. Unlöslich im Wasser, nicht auf blaues Lacmuspapier wirkend. Durch Kochen mit Wasser wird es zersetzt, lockert sich sehr auf und gibt an Wasser sauren phosphorsauren Kalk ab, der Lacmusblau röthet (Boedeker).

Die unter dem Namen Belugensteine bekannten Concretionen aus dem Hausen des Caspischen Meeres besitzen nach Wöhler dieselbe Zusammensetzung.

c) Einfach phosphorsaurer Kalk.

Syn.: Saurer phosphorsaurer Kalk.

Formel. $CaO,2HO,PO^5$. Aequivalent = 117.

Zersetzt man 3 Th. Knochenasche durch 2 Th. concentrirter Schwefelsäure und die nöthige Menge von Wasser, entfernt den gebildeten Gyps und dampft die Lösung ein, so scheiden sich neben einer kleinen Menge noch gelöst gebliebenen Gypses schuppige Krystalle von saurem phosphorsauren Kalk = $CaO,2HO,PO^5$ ab, von saurem Geschmack und an der Luft zerfliessend.

Bei'm Glühen schmelzen sie unter Wasserverlust zu einem durchscheinenden, im Wasser unlöslichen Glase von metaphosphorsaurem Kalk = CaO,aPO^5. Wird der saure phosphorsaure Kalk, mit Kohle gemengt, heftig geglüht, so reducirt sich daraus Phosphor. Darauf beruht die Gewinnung des Phosphors.

d) Uebersaurer phophorsaurer Kalk.

Das sogenante Phosphorglas ist ein Gemenge von Metaphosphorsäure = HO,aPO^5 mit metaphosphorsaurem Kalk = CaO,aPO^5

Ferrum phosphoricum. Die hannöversche Pharm. (1861) lässt Eisenvitriollösung durch phosphorsaure Natronlösung fällen, den anfangs grünlichweissen, bald schmutzig blau werdenden Niederschlag gut auswaschen und bei mässiger Wärme trocknen. Nach Jenzsch hat er die Formel

$$2(FeO,PO^5 + 8HO) + 3(3Fe^2O^3,2PO^5 + 13HO).$$

Es muss sich völlig in HCl lösen; in dieser Lösung darf HS keine fremden Metalle anzeigen.

Ueber pyrophosphorsaures Eisenoxyd — citronensaures Ammoniak siehe bei Citronensäure.

o) Arsenigsaure Salze.

Ihre Erkennung siehe bei arseniger Säure auf Seite 381.

Arsenigsaures Kali.

Kali arsenicosum. Arsenite de Potasse. Arsenite of Potassa.

Nach Pasteur existiren folgende Verbindungen der arsenigen Säure mit Kali:

1) einfach arsenigsaures Kali = KO,AsO^3, eine syrupartige Flüssigkeit;
2) zweifach arsenigsaures Kali = $KO,HO,2AsO^3 + HO$, farblose Prismen, und
3) halb arsenigsaures Kali = $2KO,AsO^3$, ein weisser Niederschlag, der bei'm Vermischen der Lösung des vorigen Salzes mit überschüssiger Kalilauge und Weingeist entsteht.

Solutio arsenicalis Fowleri der Pharmacopöe des Königreichs Hannover (1861) wird bereitet aus je 32 Gran Acid. arsenicosum purum und Kali carbon. purum, die mit 3 Unzen destillirten Wassers in einem Glase bis zur völligen Lösung der arsenigen Säure gekocht werden. Der erkalteten Lösung werden 2 Drachmen Spiritus Lavandulae compositus und so viel destillirtes Wasser zugefügt, dass das Gewicht der ganzen Flüssigkeit 6 Unzen beträgt. In einer und einer halben Drachme der Solution ist 1 Gran Acid. arsenicosum enthalten. Pharmacop. boruss. ed. VII. (1862) lässt 1 Th. reine arsenige Säure, 1 Th. reines kohlensaures Kali und 60 Th. destillirten Wassers kochen bis zur Lösung und die kalt gewordene filtrirte Flüssigkeit mit so viel destillirten Wassers mischen, dass das Gewicht der ganzen Flüssigkeit 90 Th. beträgt.

Das in Lösung befindliche Salz ist ein Gemenge aus KO,AsO^3 und $2KO,AsO^3$. Das Präparat der Hannov. Pharmacopöe ist haltbar, das der Preussischen schimmelt bei'm Aufbewahren und entwickelt Arsenwasserstoffgas. Bei längerer Aufbewahrung in theilweise gefüllten Flaschen entstehen kleine Mengen arsensauren Kalis.

Man erkennt das arsenigsaure Kali an seinem Verhalten gegen salpetersaures Silberoxyd, welches damit einen hellgelben, in Salpetersäure löslichen Niederschlag gibt und an dem citronengelben

Niederschlage, den HS in der mit HCl angesäuerten Lösung bewirkt. Den Kaligehalt erkennt man durch Weinsäure. Wegen seiner Giftigkeit ist das Präparat mit grösster Sorgfalt aufzubewahren.

p) Antimonig- und antimonsaure Salze.

Mit Schwefelammonium digerirt, dann mit Salzsäure angesäuert, liefern sie orangefarbenes Schwefelantimon.

Saures antimonigsaures und antimonsaures Kali.

Kali stibioso-stibicum acidum.

Syn.: Gewaschenes schweisstreibendes Spiessglanz einiger Pharmacopöen. Antimonium diaphoreticum ablutum. Stibium oxydatum album ablutum. Surantimoniate de potasse.

Entdecker. Basilius Valentinus, im 15. Jahrhundert.

Darstellung. Durch Verpuffung von Antimonmetall und Salpeter oder von Schwefelantimon mit Salpeter. Die verpuffte Masse wird zerrieben, mit Wasser ausgelaugt und der Rückstand getrocknet.

Eigenschaften. Ein weisses, im Wasser unlösliches, in Säuren schwer lösliches, geschmack- und geruchloses Pulver.

Anwendung. Selten; innerlich in Pulverform.

Früher brauchte man die unausgewaschene verpuffte Masse als Antimonium diaphoreticum non ablutum, nicht gewaschenen schweisstreibenden Spiessglanz; dieses Präparat enthielt neben antimonigsaurem und antimonsauren Kali auch salpetrigsaures Kali und unzersetzten Salpeter und wenn Schwefelantimon angewendet worden, auch schwefelsaures Kali. Die Masse wird an der Luft feucht.

Das Kali stibicum der Pharm. boruss. ed. VI. $= KO,2SbO^5 + 6HO$ wurde bereitet durch genaues Mischen von 1 Th. auf's Feinste gepulvertem Antimonmetall und 2 Th. gepulvertem Kalisalpeter, portionenweises Eintragen in einen glühenden Tiegel, halbstündiges Glühen, vorsichtiges Eintragen der noch heissen breiigen Masse in Wasser, Auswaschen und Trocknen bei gelinder Wärme. Ein weisses Pulver. Bei Gehalt an Arsensäure verbreitet es, auf Kohle geglüht, Knoblauchgeruch.

II. Chlorsalze (Doppelchloride).

Verbindungen aus zwei Chloriden, von denen das eine (das electro-positive) die Rolle der Base, das andere (electro-negative) die Rolle der Säure spielt.

Eisenchlorid-Chlorammonium.

Ammonium muriaticum ferruginosum. Muriate d'Ammonique ferrugineux. Ammoniated Iron.

Syn.: Eisensalmiak. Ammonium-Eisenchlorid. Salzsaures Eisenoxyd-Ammoniak. Chloretum ammonico-ferricum. Eisenhaltige Salmiakblumen. Flores Salis Ammoniaci martiales.

Geschichtliches. Schon dem Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert bekannt.

Darstellung. Nach Fritzsche erhält man bei'm Verdunsten einer Lösung von Salmiak in überschüssiger Eisenchloridlösung unter einer lufthaltenden Glocke über concentrirter Schwefelsäure die Verbindung $2H^4NCl,Fe^2Cl^3 + 2HO$ in granatrothen Krystallen des zwei- und eingliedrigen Systems, die sich leicht für reguläre Octaëder halten lassen. Verbindungen, reicher an Salmiak, erhält man bei'm Krystallisiren von Lösungen, welche auf 1 Th. Fe^2Cl^3 3 Th. oder mehr Salmiak enthalten. Bei Anwendung von 1 Th. Eisenchlorid auf 3 Th. Salmiak enthalten die rhomboëdrischen Krystalle 5,12 Proc. Fe^2Cl^3 (Pharm. badensis, 1841), bei dem Verhältniss von 1 : 14 nur 1,93 Proc. Fe^2Cl^3 und bei dem Verhältniss 1 : 24 nur 0,85 Proc. Fe^2Cl^3.

Die ersten Krystallisationen sind fast reiner Salmiak, die späteren werden immer eisenchloridreicher und es bleibt zuletzt eine Mutterlauge, die sehr eisenreich ist.

Deshalb ziehen es manche Pharmacopöen vor, das Präparat durch einfaches Eindampfen einer Lösung von Eisenchlorid mit Salmiak bereiten zu lassen. So die 6. Ausgabe der Preussischen Pharmacopöe, deren Eisensalmiak 7,4 Proc. Eisenchlorid = 2,5 Proc. Eisen enthalten sollte.

Eigenschaften. Die eisenreicheren Präparate sind braunroth, granatroth bis morgenroth, die eisenärmeren orangefarben bis gelb. Der Geschmack ist eisenhaft zusammenziehend, scharf salzig. An der Luft zieht der Eisensalmiak Feuchtigkeit an. Löst sich leicht und vollständig im Wasser.

Prüfung. Das Präparat muss sich klar im Wasser lösen; die Lösung, mit Ammoniak vermischt, muss einen braunen Niederschlag geben, die klar überstehende Flüssigkeit muss farblos erscheinen und darf durch Schwefelammonium sich nicht färben.

Anwendung. Innerlich.

Erkennung. Die Lösung gibt mit Kaliumeisencyanür Berlinerblau, mit Kalilauge Ammoniakgeruch und mit Silberlösung einen Niederschlag von Chlorsilber.

Kupferchlorid-Chlorammonium.

Cuprum ammoniato-chloratum.

Syn.: Ammonium-Kupferchlorid. Salzsaures Kupferoxyd-Ammoniak. Chloretum cupricum cum Chloreto ammonico.

Formel. $H^4NCl,CuCl + 2HO$. Aequivalent = 138,75.

Darstellung. Man löst 1 Aeq. Salmiak und 1 Aeq. Kupferchlorid in Wasser auf und lässt krystallisiren. Gewöhnlich benutzt man es aber im aufgelösten und verdünnten Zustande und bereitet diesen Liquor Cupri ammoniato-chlorati, indem man 35 Gran kohlensaures Kupferoxyd (erhalten durch Fällen des schwefelsauren Kupferoxydes mit kohlensaurem Natron und Auswaschen) in der eben nöthigen Menge verdünnter Salzsäure auflöst und die Lösung mit 1 Unze Chlorammonium und so viel Wasser versetzt, dass das Ganze 5 Unzen beträgt.

Eigenschaften. Das Kupferchlorid-Chlorammonium krystallisirt in blauen Octaëdern und ist leicht löslich in Wasser und Weingeist. Die Auflösung ist grün, schmeckt metallisch unangenehm und reagirt sauer.

Anwendung. Man benutzt die beschriebene Flüssigkeit innerlich und äusserlich und bereitet daraus die Aqua antimiasmatica, indem man 2 Drachmen derselben mit 20 Unzen destillirten Wassers vermischt.

Man erkennt diese Verbindung in Auflösung durch ihr Verhalten zur Silbersolution und zum Aetzkali; das letztere schlägt das Kupferoxyd bei'm Kochen nieder, während sich Ammoniak entwickelt und am Geruch etc. erkannt wird.

Goldchorid-Chlornatrium.

Auro-Natrium chloratum. Chlorure d'or et de sodium. Aurochloride of Sodium.

Syn.: Aurum mutriaticum natronatum. Aurom chloratum natronatum. Natrium-Goldchlorid. Salzsaures Goldoxyd-Natron. Chloretum auricum cum Chloreto natrico. Figuiers Goldsalz.

Formel. $NaCl,AuCl^3 + 4HO$.

Entdecker. Figuier.

Darstellung. 4 Th. reines Gold löst man in Königswasser, verdunstet die Auflösung zur Trockne, löst den Rückstand in 8 Th. Wasser, mischt das Salz mit 1 Th. verknistertem Kochsalz und löst beides in Wasser. Die filtrirte Lösung verdunstet man zum Krystallisiren.

Eigenschaften. Es krystallisirt in rhombischen Säulen und Tafeln von goldgelber Farbe, schmeckt wie das Goldchlorid, ist luftbeständig und löst sich leicht in Weingeist und Wasser; Aether entzieht demselben das Goldchlorid. Bei'm Erhitzen lässt es metallisches Gold und Kochsalz zurück.

Das Präparat der Preussischen und Hannöverschen Pharmacopöe ist das Gozzy'sche Goldsalz, welches einen Ueberschuss an Kochsalz enthält und bereitet wird, indem man zu einer Auflösung, welche 3 Th. Gold enthält, 5 Th. Kochsalz setzt und alles zur Trockne verdunstet.

Dieses Präparat wird an der Luft feucht und zerfliesst, löst sich auch im absoluten Alkohol nur theilweise, indem Kochsalz ungelöst zurückbleibt.

Prüfung. Man glüht eine gewogene Menge des Präparates bis zur Reduction des Goldes und bestimmt den Gehalt an Kochsalz und an metallischem Gold quantitativ. Das Kochsalz gewinnt man durch Auflösung und prüft seine Reinheit, wie bei NaCl angegeben; das Gold prüft man, nachdem es gewogen, durch Auflösung in Königswasser mit Eisenvitriol, durch welchen es metallisch gefällt werden muss.

Anwendung. Man benutzt das obige Goldpräparat zum äusserlichen und innerlichen Gebrauche. Die Erkennung desselben beruht auf den gesammten angegebenen Eigenschaften. Die chemischen Reactionen sind denen des Goldchlorids ähnlich.

Das Natrium-Platinchlorid = $NaCl,PtCl^2 + 6HO$ ist in neuerer Zeit ebenfalls als Arzneimittel in Vorschlag gebracht worden. Man erhält es, wenn man eine Auflösung, welche 1 Aeq. Platinchlorid enthält, mit 1 Aeq. Chlornatrium versetzt und zur Krystallisation verdunsten lässt. Die gelben prismatischen Krystalle sind in Wasser und Weingeist löslich.

Weisser Quecksilberpräcipitat.

Mercurius praecipitatus albus. Précipité blanc. White precipitated Mercury.

I. Unschmelzbarer weisser Präcipitat.

Quecksilberchlorid-Amid

Hydrargyrum amidato-bichloratum.

Syn.: Hydrargyrum ammoniato-muriaticum. Oxychlorure ammoniacal de Mercure. Ammoniated Submuriate of Quiksilver.

Formel. $HgCl,HgH^2N$ (Kane); $Hg^3N,H^4NCl,HgCl$ (Rammelsberg); H^2Hg^2NCl, d. h. Chlorammonium H^4NCl, in welchem 2 Aeq. Wasserstoff durch 2 Aeq. Quecksilber ersetzt sind (Watts).

Darstellung nach Pharm. bor. ed. VI. 8 Unzen Quecksilbersublimat werden in 144 Unzen warmen destillirten Wassers gelöst; die erkaltete filtrirte Lösung wird durch 12 Unzen Aetzammoniakflüssigkeit von 0,960 spec. Gew. oder so viel derselben, als zur Fällung nöthig ist, präcipitirt (mithin durch einen geringen Ueberschuss der letzteren). Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt und mit destillirtem Wasser, dem eine kleine Menge Aetzammoniak zugefügt ist, ausgewaschen (mit kaltem Wasser). Nach dem Trocknen an einem dunkeln (auch vor HS-gas geschützten) Orte wird er in gut verschlossenen, vor Licht geschützten Gefässen sehr vorsichtig aufbewahrt.

Aehnliche Vorschriften geben die sächsische Pharmacopöe von 1837, die badische von 1841, die französische von 1839, die Lon-

doner von 1836 und 1851, die Dubliner von 1826, die Edinburger von 1841 und die nordamerikanische von 1842.

Erklärung. Nach der Gleichung $2HgCl + 2H^3N = H^4NCl + (HgCl,HgH^2N)$ sollten 270,8 Th. Aetzsublimat 251,4 Th. weissen Präcipitat liefern; Kane erhielt 252,2 Th. desselben und im Filtrate 35,2 Th. Chlor; Geiseler bekam 254,6 Th. gelinde getrockneten (wohl noch etwas wasserhaltigen) weissen Präcipitat.

Pharm. boruss. ed. VII. lässt 2 Theile Quecksilberchlorid in 32 Theilen destillirtem Wasser in der Wärme lösen und die wiedererkaltete filtrirte Lösung in 3 Theile Aetzammoniakflüssigkeit von 0,960 spec. Gew. giessen. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, zweimal mit 18 Theilen destillirtem Wasser gewaschen und an einem dunkeln Orte getrocknet.

Eigenschaften. Weisses, ziemlich lockeres Pulver, von anfangs erdigem, dann metallischen Geschmack. Giftig. Unlöslich in kaltem Wasser. Durch Kochen mit Wasser wird er in kurzer Zeit in unlösliches citronengelbes Quecksilberoxychlorid-Amid $(2HgO,HgCl,HgH^2N)$ verwandelt, während Salmiak sich auflöst.

$$2(HgH^2N,HgCl) + 2HO = (2HgO,HgCl,HgH^2N) + H^4NCl.$$

Aus diesem Grunde darf man den frisch gefällten flockigen weissen Niederschlag (den weissen Präcipitat) nicht zu lange waschen, namentlich nicht mit heissem Wasser, weil er sonst durch Bildung jenes oxydhaltigen gelben Präcipitates hellgelb wird.

Mit Kalilauge oder Kalkmilch gekocht, verliert der weisse Präcipitat die Hälfte seines Ammoniaks unter Bildung derselben gelben Verbindung.

Mit Chlornatriumlösung gekocht, entwickelt er Ammoniak und geht in Lösung über; diese enthält jetzt $NaCl,HgCl$. Auch in heisser Salmiaklösung löst er sich auf.

In Salzsäure löst sich der weisse Präcipitat leicht auf zu Quecksilberchlorid und Salmiak.

$$(HgCl + HgH^2N) + 2HCl = 2HgCl + H^4NCl.$$

Salpetersäure, ebenso Schwefelsäure lösen ihn auf, unter Bildung von salpetersaurem oder schwefelsauren Quecksilberoxyd, Quecksilberchlorid und salpetersaurem oder schwefelsauren Ammoniak. Bei'm Erhitzen in einer Glasröhre zerfällt der weisse Präcipitat noch vor dem Glühen, ohne alle Schmelzung, aber unter gelblicher Färbung in Ammoniakgas, Stickgas und Calomeldampf;

das sublimirte Calomel erscheint durch Einwirkung des Ammoniakgases etwas geschwärzt.

2. Schmelzbarer weisser Präcipitat.

Salmiakhaltiges Quecksilberchlorid-Quecksilberamid.

Formel. $H^4NCl,HgCl,HgH^2N$ (Kane); $Hg^3N,3H^4NCl + HgCl$ (Rammelsberg); $H^4NCl + Hg^2H^2NCl$, d. h. ein Chlorammonium, bestehend aus 1 Aeq. gewöhnlichem Salmiak und 1 Aeq. H^4NCl, in welchem H^2 durch Hg^2 ersetzt sind. Oder H^3HgNCl (Watts), d. h. H^4NCl, worin H durch Hg ersetzt ist.

Darstellung. Man fällt in der Kälte eine wässrige Lösung gleicher Theile Salmiak und Quecksilbersublimat (dieses Salz $= H^4NCl + HgCl$ ist unter dem Namen Sal alembroth, oder Salz der Weisheit, den Alchymisten bekannt gewesen), durch eine Lösung von kohlensaurem Kali oder kohlensaurem Natron, welche nicht in zu grossem Ueberschuss zugefügt werden darf. Diese Darstellungsmethode schreiben vor: die bayerische Pharmacopöe von 1822, die österreichische von 1834, die griechische von 1837 und die schwedische von 1845, welche sämmtlich kohlensaures Kali zur Fällung anwenden lassen, während die kurhessische Pharmacopöe von 1827, die hannoversche von 1831 und 1861, die hamburgische von 1845, die schleswig-holsteinische (1831 und 1843), die dänische von 1840 und die russische kohlensaures Natron vorschreiben.

Erklärung. Die Bildung des schmelzbaren weissen Präcipitats ergibt sich aus der Gleichung:

$$(H^4NCl,HgCl) + (NaO,CO^2) = NaCl + CO^2 + HO + (H^3HgNCl).$$

Dieselbe Verbindung entsteht, wenn man den unschmelzbaren weissen Präcipitat mit Salmiaklösung erwärmt.

Eigenschaften. Weisses Pulver, welches bei'm Erhitzen zu einer klaren gelblichen Flüssigkeit schmilzt (Wöhler), unter Entwickelung von Ammoniak, Stickgas und Bildung von Salmiak, Quecksilberchlorid und Calomel. War der weisse Präcipitat gut getrocknet, so gibt er bei'm Erhitzen keine Spur von Wasser ab.

Kochendes Wasser verwandelt den schmelzbaren weissen Präcipitat in dasselbe Oxychloramid ($2HgO,HgCl,HgH^2N$) wie den unschmelzbaren, nur dass es bei'm schmelzbaren eine grössere Menge

von Salmiak auflöst. Säuren, selbst concentrirte Essigsäure, lösen ihn ebenfalls auf.

Anwendung. Man benutzt den weissen Quecksilberpräcipitat nur äusserlich, in Salben.

Prüfung. Beide, der schmelzbare und unschmelzbare weisse Präcipitat, müssen schön weiss und vollständig in der Hitze flüchtig sein; beide dürfen mit Säuren übergossen nicht brausen. Mit Natronkalk in der Glasröhre erhitzt, geben sie Ammoniak und metallisches Quecksilber. Der wässrige Auszug des Glührückstands, mit Salpetersäure angesäuert, gibt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen Niederschlag von Chlorsilber.

III. Schwefelsalze.

Verbindungen einer Sulfosäure mit einer Sulfobase.

Fünffach-Schwefelantimon-Schwefelnatrium.

Natrium sulfurato-stibiatum. Sulfostibiate de Sodium.

Syn.: Sulfuretum Natrii et Stibii. Natrium sulfantimoniatum. Sulfostibias natricus cum aqua. Schlippe'sches Salz. Sal Schlippeanum.

Formel. $3NaS,SbS^5 + 18HO$. Aequivalent = 479.

Entdecker. Karl Friedrich Schlippe, 1821.

Darstellung:

a) Auf trocknem Wege. Hierzu haben Schlippe, Duflos u. A. Vorschriften gegeben. Nach Schlippe schmelzt man 4 Th. graues Schwefelantimon mit 8 Th. trocknem schwefelsauren Natron und 2 Th. Kohle, bis die Schmelze anfängt, ruhig zu fliessen, kocht die erkaltete Masse mit Wasser und 1 Th. Schwefel, filtrirt und lässt krystallisiren. Ausbeute 9 Th. Schlippesches Salz.

b) Auf nassem Wege. Frederking lässt 9 Theile rohes Schwefelantimon, 3 Th. Schwefelblumen, 18 Th. krystallisirtes kohlensaures Natron, 5 Th. Kalk, vorher mit 5 Th. Wasser gelöscht, und 80 Th. Wasser mit einander kochen. Die von den Krystallen abgegossene Mutterlauge, nochmals mit dem Rückstande gekocht, liefert noch mehr Krystalle. Ausbeute im Ganzen 15 Th. Schlippe-

sches Salz. Die 7. Ausgabe der Pharm. bor. schreibt vor: 36 Th. SbS^3, nur 7 Th. Schwefel, 70 Th. krystallisirtes kohlensaures Natron, 26 Th. Kalk, 80 Th. Wasser zum Löschen desselben, 250 Th. Wasser zum ersten Kochen und 150 Th. Wasser zum zweiten Kochen.

Die Gleichung

$$2(SbS^3) + 9(NaO,CO^2 + 10HO) + 16S =$$
$$2(3NaS,SbS^5 + 18HO) + 3(NaO,S^2O^2) + 9CO^2 + 54HO$$

fordert 340 Th. Schwefelantimon, 256 Th. Schwefel, 1287 Th. krystallisirtes kohlensanres Natron und 252 Th. Kalk.

H. Ludwig hat dem entsprechend bei Anwendung von 24 Th. Schwefelantimon, 18 Th. Schwefel, 18 Th. Kalk und 92 Th. krystallisirten kohlensauren Natron sehr günstige Resultate erzielt.

Man löst das kohlensaure Natron in der vorgeschriebenen Menge heissen Wassers im blanken eisernen Kessel, löscht den Aetzkalk für sich mit seiner gleichen Menge Wasser, bringt ihn unter Umrühren zu der Natronlösung und trägt in die gebildete Aetznatronlauge das Gemisch aus Schwefelblumen und sehr fein präparirtem grauen Schwefelantimon ein. Unter fleissigem Umrühren kocht man das Gemenge unter Ersetzen des verdampfenden Wassers 2½ Stund. lang, bis die graue Farbe des Ungelösten verschwunden ist. Man filtrirt und dampft das Filtrat ohne Verzögerung so weit ab, bis sich in einer erkalteten Probe Krystalle zu erkennen geben und lässt dann erkalten. Die Krystalle werden mit kaltem Wasser abgespült, auf Papier ausgebreitet und bei gewöhnlicher Temperatur rasch getrocknet. Die nicht krystallisirte Lauge wird mit dem Filter-Rückstande unter Wasserzusatz abermals gekocht, wieder filtrirt und der Rückstand so lange mit warmem Wasser ausgewaschen, als das Ablaufende noch merkliche Niederschläge mit verdünnter Schwefelsäure gibt. Auch die zuletzt erhaltene Flüssigkeit dampft man zum Krystallisiren ein, so lange die Lauge noch deutliche Krystalle nach dem Erkalten absetzt.

Erklärung. Der Aetzkalk entzieht dem kohlens. Natron die Kohlensäure und das entstandene Aetznatron löst den Schwefel zu unterschwefligsaurem Natron und Mehrfach-Schwefelnatrium; dieses letztere löst dann das Dreifach-Schwefelantimon und bildet damit durch Abgabe von Schwefel an dasselbe die Verbindung von Einfach Schwefelnatrium mit Fünffach Schwefelantimon, d. i. Schlippe'sches Salz, welches zuerst krystallisirt, während unter-

schwefligsaures Natron in der Mutterlauge bleibt. Alle Arbeiten müssen möglichst beschleunigt werden, weil der Sauerstoff der Luft zersetzend auf dieses Schwefelsalz einwirkt. Alles vorhandene Schwefelarsen bleibt mit Schwefelnatrium verbunden in der Mutterlauge.

Eigenschaften. Das Schlippe'sche Salz krystallisirt in farblosen oder gelblichen, durchsichtigen Tetraëdern von bitterlich alkalisch metallischem und kühlend schwefligem Geschmack. Löslich in 3 Th. Wasser von 15° C., schon in gleichen Theilen siedenden Wassers. Unlöslich in Weingeist. An der Luft zersetzt es sich bald und beschlägt mit braunrothem Pulver; es riecht in Folge dieser Zersetzung schwach nach Schwefelwasserstoff. Die Auflösung reagirt alkalisch und zersetzt sich rasch durch Oxydation, welcher das Schwefelnatrium zuerst unterliegt. Mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, entwickelt die Lösung Schwefelwasserstoffgas und lässt orangefarbenes Fünffach-Schwefelantimon (Goldschwefel) fallen.

Erkennung. Sie ergibt sich aus dem eben Gesagten. Aus der Mutterlauge des gefällten Goldschwefels erhält man durch Verdunstung Krystalle von schwefelsaurem Natron.

Anwendung. Das frisch dargestellte Salz dient nur zur Bereitung des Goldschwefels. In der Technik benutzt man es zum Farbendruck.

Fünffach-Schwefelantimon-Schwefelcalcium.

Calcium sulfurato-stibiatum. Sulfure de Chaux antimonié.

Syn.: Antimonpentasulfid-Schwefelcalcium. Calcaria sulfurato-stibiata. Sulfostibias calcicus. Kalkerdige Spiesglanzleber. Hoffmanns Spiesglanzkalk. Calx Antimonii cum Sulfure Hoffmanni.

Formel. $3CaS,SbS^5$. Aequivalent = 308.

Entdecker. Hoffmann, im 18. Jahrhundert.

Darstellung. 3 Th. höchst fein präparirter reiner Schwefelspiesglanz, 4 Th. Schwefelblumen und 16 Th. reiner Aetzkalk, aus Marmor oder Austernschalen durch Glühen erhalten, werden innig gemengt, in einen hessischen Schmelztiegel gegeben, mit einer Lage Austernschalenpulver bedeckt und eine Stunde lang zum Glühen erhitzt. Nach dem Entfernen der oberen dünnen Lage zerreibt

man die untere Masse zu feinem Pulver und bewahrt sie in gut verschlossenen Gefässen auf.

Erklärung. Die Verbindung $3CaS,SbS^5$ ist jedenfalls die hervorstechende des Präparates, welches ausserdem noch überschüssigen Kalk, schwefelsauren Kalk, antimonigsauren Kalk und eine Verbindung von Antimonoxyd mit Schwefelantimon (eine Art Crocus Antimonii) enthalten muss.

Eigenschaften. Das Präparat ist ein gelbliches oder mehr bräunliches Pulver, riecht schwach nach Schwefelwasserstoffgas nnd schmeckt scharf, ätzend, zugleich schweflig und metallisch. Im Wasser ist es nur schwierig und nicht vollständig löslich; ein braunes Pulver bleibt ungelöst, während in der wasserhellen Flüssigkeit die Verbindung von Schwefelcalcium und Schwefelantimon gelöst ist. Wird das Pulver mit Säuren übergossen, so entwickelt es reichlich Schwefelwasserstoffgas und nimmt eine rothbraune Farbe an. Die Lösung lässt auf Säurezusatz Goldschwefel fallen.

Prüfung. Ein Pulver, welches die genannten Eigenschaften zeigt, ist als gut anzunehmen. Ein geschmackloses, bei'm Uebergiessen mit Säure weisslich werdendes Präparat ist als untauglich zu verwerfen.

Anwendung. Man benutzt das Präparat innerlich und äusserlich, entweder in Substanz Pillen beigemischt oder in wässrigen Abkochungen, welche sich an der Luft bald zersetzen und nicht vorräthig gehalten werden dürfen.

Das Schwefelantimon-Schwefelcalcium erkennt man durch Behandlung seines heiss bereiteten wässrigen Auszuges mit Salzsäure an der Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, an dem Niederfallen des Antimonpentasulfids und an der von diesen abfiltrirten Lösung, welche Chlorcalcium enthält.

Das Präparat der Hannöverschen Pharmacopöe, Calcaria stibiato-sulfurata, wird durch Abdampfen eines Gemisches von 6 Theilen Aetzkalk, 2 Theilen Sulfor auratum Antimonii und 12 Theilen Wasser in der Porzellanschale zur Trockne bereitet. Es ist ein gelblichweisses Pulver und enthält Schwefelantimon-Schwefelcalcium neben antimonigsaurem oder antimonsaurem Kalk.

D. Verbindungen der dritten Ordnung.

Sie entstehen durch Vereinigung zweier Verbindungen zweiter Ordnung; zu ihnen gehören die Doppelsalze. Am bekanntesten sind die Doppelsalze, welche durch Vereinigung zweier Sauerstoffsalze entstehen. Gewöhnlich sind es Verbindungen zweier Salze mit derselben Säure, während die Basen verschieden sind.

Kali-Alaun. Schwefelsaure Kali-Thonerde.

Alumen. Alun. Alum.

Syn.: Kali aluminoso-sulfuricum. Sulfas aluminico-kalicus. Alaun.

Formel. $KO,SO^3 + Al^2O^3,3SO^3 + 24HO$. Aeq. = 474,5.

Geschichtliches. Des Alauns erwähnt schon Herodot (als *στυπτηρία*). Den gebrannten Alaun lehrte Geber bereiten.

Vorkommen. Der Alaun findet sich in der Natur gebildet, besonders in solchen Gegenden, wo schweflige Säure und die daraus durch Oxydation hervorgehende Schwefelsäure auf Thonerde und kalihaltige Gesteine wirken können. Dieses ist fast immer der Fall in der Nähe von Vulkanen.

Darstellung. Der Alaun wird fabrikmässig dargestellt. Die Darstellung ist in verschiedenen Gegenden verschieden nach der Natur des Materials, welches benutzt werden kann. In der Regel benutzt man thonerdehaltige Fossilien, welche zugleich Kohle und Schwefelkies beigemengt enthalten (Alaunerde und Alaunschiefer). Durch einen Röstungs-Process, der durch Liegen des Materials in grossen Haufen oder auch durch Anzünden eingeleitet wird, oxydirt sich der Schwefelkies und es erzeugt sich Schwefel, schweflige Säure und Schwefelsäure, welche die Thonerde aus dem Alaunbereitungsmaterial und zugleich das Eisen auflösen. Nachdem die Röstung vollendet ist, laugt man die Erde mit Wasser aus und concentrirt die Flüssigkeit durch Eindampfen, setzt dann Kalisalze (gewöhnlich schwefelsaures Kali oder Chlorkalium) zu und lässt sie erkalten. Der Alaun fällt als ein krystallinisches Pulver (Alaunmehl) nieder, wird mit kaltem Wasser abgewaschen,

in siedendem Wasser gelöst und durch Umkrystallisiren gereinigt.

Erklärung. Das leichtere oder schwierigere Verwittern des Eisensulfurets ist schon früher erwähnt worden. Es erzeugt sich durch Verwitterung des Eisenbisulfurets Eisenvitriol nnd freie Schwefelsäure oder, wenn bei dem Oxydationsprocess, wie häufig der Fall, bedeutende Erhitzung stattfindet, auch schweflige Säure, welche beide auf die Thonerde des Materials wirken und schwefelsaure Thonerde bilden. Durch die längere Lufteinwirknng oxydirt sich der Eisenvitriol zu schwefelsaurem Eisenoxyd und dieses wird nach und nach durch die Thonerde des Materials ebenfalls zersetzt, indem sich Eisenoxyd abscheidet und schwefelsaure Thonerde bildet. Es hängt daher sehr von den Umständen und der Zeit ab, wie die aus dem Rösthaufen erhaltene Lauge beschaffen ist, ob sie mehr oder minder eisenhaltig erscheint; ganz reine schwefelsaure Alaunerde ist es aber nie, sondern ausser dem Gehalt an schwefelsaurem Eisenoxyd enthält sie auch noch schwefelsauren Kalk und schwefelsaure Talkerde. Nach dem Concentriren und Absetzenlassen entsteht bei'm Versetzen derselben mit Kalisalzen ein Niederschlag von Alaun, welcher ein schwerlösliches Salz ist und sich durch Ruhe pulverförmig ausscheidet, während die übrigen leicht löslichen Salze, namentlich Eisen- und Talkerdesalze, in der Mutterlauge bleiben. Es ist hierbei gleich, ob man Chlorkalium oder schwefelsaures Kali anwendet, da sich aus dem Chlorkalium und schwefelsauren Eisenoxyd durch Austausch der Bestandtheile, Eisenchlorid und schwefelsaures Kali erzeugt, welches zur Bildung des Alauns nothwendig ist.

Der sogenannte Alaunstein ist ein basischer Alaun, welcher nach dem Rösten eine Lauge gibt, die ohne Kalizusatz durch Krystallisiren Alaun absetzt. Hier ist durch den Röstungsprocess ein Antheil Alaunerdehydrat aus dem Alaunstein abgeschieden und der sonst unlösliche basische Alaun dadurch in löslichen gewöhnlichen Alaun umgewandelt worden.

Auch durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Thon entsteht schwefelsaure Thonerde, die durch Zusatz von schwefelsaurem Kali in Alaun verwandelt wird.

Eigenschaften. Der Alaun krystallisirt in farblos durchsichtigen regelmässigen Octaëdern, welche indess meist als 4seitige

Pyramiden erscheinen, da ihre andere Hälfte in der Salzkruste verborgen liegt. Der Alaun ist geruchlos, schmeckt süsslich säuerlich zusammenziehend und hat ein spec. Gew. = 1,7. Er bedarf bei 12° C. 13 Theile Wassers zur Lösung und bei 75° C. nur $^1/_{10}$ seines Gewichts; die Lösung reagirt sauer. In Weingeist ist er unlöslich. An der Luft beschlagen die Alaunkrystalle mit einem weissen Pulver und bei'm Erhitzen schmelzen sie in ihrem Krystallwasser, welches nach und nach entweicht.

Unter dem Namen römischer Alaun, Alumen romanum, kommt ein Alaun im Handel vor, der zu Tolfa im Kirchenstaate aus dem Alaunstein gewonnen wird. Er ist gewöhnlich röthlich gefärbt, von Eisenoxyd herrührend, das sich mit dem Alaun bei'm Krystallisiren abscheidet. Wird der römische Alaun in Wasser gelöst, so bleibt dasselbe zurück und die Lauge liefert einen reinen eisenfreien Alaun durch abermaliges Krystallisiren.

Prüfung. Der Alaun enthält meist ein wenig Eisenoxyd, welches durch den blauen Niederschlag erkannt wird, den Kaliumeisencyanür in seiner Lösung erzeugt. Von diesem Eisengehalte kann man den Alaun durch wiederholtes Umkrystallisiren vollkommen befreien. Die schwefelsaure Thonerde bildet mit dem schwefelsauren Ammoniak einen Alaun, welcher dem oben beschriebenen Kali-Alaun vollkommen ähnlich ist und denselben in den meisten technischen Beziehungen ersetzen kann, nicht aber in der pharmaceutischen Anwendung. Einen ammoniakhaltigen Alaun erkennt man bei'm Zusammenreiben des Pulvers mit Aetzkalilauge an der Entwickelung von Ammoniakdämpfen.

Anwendung. Den Alaun benutzt man innerlich und äusserlich, sowohl in Substanz als in Auflösungen; ferner zur Darstellung des gebrannten Alauns und der reinen Thonerde. Von grosser Wichtigkeit ist die Benutzung des Alauns in der Färberei zum Beitzen und in der Weissgerberei.

Gebrannter Alaun.

Alumen ustum. Alun brulé. Burnt Alum.

Formel = $KO,SO^3 + Al^2O^3,3SO^3$.

Darstellung. Reiner Kalialaun wird in einem irdenen Tiegel, der wenigstens 20mal so viel fassen kann, als man Alaun brennt,

über gelindem freien Feuer so lange erhitzt, bis er in eine poröse trockne weisse Masse verwandelt ist.*)

Erklärung. Der Alaun verliert durch Erhitzen sein Krystallwasser, bläht sich sehr dabei auf, während eine wasserfreie Verbindung von schwefelsaurem Kali und schwefelsaurer Thonerde zurückbleibt. Ammoniak-Alaun kann hierzu nicht benutzt werden, da bei'm Erhitzen desselben auch das schwefelsaure Ammoniak und die SO^3 der $Al^2O^3,3SO^3$ entweichen und reine Al^2O^3 hinterbleiben würde.

Eigenschaften. Der gebrannte Alaun stellt eine blendend weisse, sehr lockere leichte Masse dar, ist geschmacklos und unlöslich in Wasser. Durch längeres Liegen oder Berühren mit Wasser wird er wieder löslich und stellt dann nach dem Abdampfen der Lösung wieder gewöhnlichen Alaun dar.

Anwendung. Zum äusserlichen Gebrauche als Aetzmittel.

Man erkennt den Alaun an dem weissen Niederschlage von Thonerdehydrat, welchen Aetzammoniak in der Lösung desselben hervorbringt; die von diesem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit lässt nach dem Verdunsten und Glühen schwefelsaures Kali zurück.

Phosphorsaures Natron-Ammoniak.

Ammonio-Natrum phosphoricum. Phosphate de soude et d'ammoniaque.

Syn.: Phosphorsalz. Sal urinae nativum seu fusibile. Sal microcosmicum.

Formel = $NaO, H^4NO, HO, cPO^5 + 8HO$. Aequivalent = 209.

Vorkommen. Im gefaulten Harn des Menschen und der Säugethiere; im afrikanischen Guano, als sogenannter Stercorit.

Darstellung. Man sättigt einen Theil Knochenphosphorsäure mit kohlensaurem Natron, einen zweiten gleichgrossen Theil derselben mit Aetzammoniak oder kohlensaurem Ammoniak, vermischt beide Flüssigkeiten, fügt etwas überschüssiges Aetzammoniak zu, lässt 24 Stunden stehen, trennt die klare Lösung von den abgeschiedenen phosphorsauren Erdalkalien und dampft sie zur Krystallisation ein, wobei man zuletzt die Flüssigkeit mit Aetzammoniak wieder deutlich alkalisch macht.

Die von Berzelius angegebene Methode, 6 Theile officinelles phosphorsaures Natron mit 1 Theil Salmiak zu mischen und aus wässriger Lösung krystallisiren zu lassen, liefert ein kochsalzhaltiges Präparat, dessen Eigenschaft, bei'm Erhitzen zu verknistern, es zu Löthrohrproben untauglich macht.

---

*) Geber's Vorschrift lautet: Alumen in vase terreo coquatur quousque humiditas evanuerit, et invenies alumen album spongiosum, leve et praeparatum pro sublimationibus et aliis diversis operibus.

Erklärung. Die folgende Gleichung erläutert die Bildung des Phosphorsalzes:

$$(PO^5 + 2H^3N) + (PO^5 + 2(NaO,CO^2) + 20HO$$
$$= 2(NaO, H^4NO, HO, PO^5 + 8HO) + 2CO^2.$$

Eigenschaften. Das Phosphorsalz krystallisirt in wasserhellen Säulen des 2- und 1gliedrigen Systems, die an der Luft oberflächlich verwittern, kühlend ammoniakalisch salzig schmecken, sich leicht in Wasser lösen nnd dabei etwas Ammoniak verlieren. Es schmilzt sehr leicht. Bei behutsamem Erhitzen verliert es sein Ammoniak und 8 Aequivalente Wasser; es hinterbleibt NaO, 2HO, cPO^5, die Silberlösung gelb fällend. Bei stärkerer Hitze verliert es alles Wasser und geht in metaphosphorsaures Natron = NaO,aPO^5 über, welches zu durchsichtigem Glase schmilzt.

Prüfung. Wie die des phosphorsauren Natrons und phosphorsauren Ammoniaks.

Anwendung. Zu Löthrohrproben, gleichwie Borax, (Phosphorsalzperlen).

Schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak.

Cuprum sulphurico-ammoniatum. Sulfate de Cuivre ammoniacal. Ammoniated Copper.

Syn.: Cuprum ammoniacale seu ammoniatum. Schwefelsaures Cuperammoniumoxyd-Ammoniak.

Formel = $H^3N,CuO + H^4NO,SO^3 = CuH^3NO + H^4NO,SO^3$.
Aequivalent = 122,75.

Entdecker. Weissmann, 1757. Das jetzige Darstellungs-Verfahren lehrte Acoluth 1799.

Darstellung. In concentrirter Aetzammoniakflüssigkeit löst man so viel schwefelsaures Kupferoxyd, als davon aufgenommen wird und filtrirt, wenn es nothwendig sein sollte. Die Lösung übergiesst man in einem zu verstopfenden Gefässe so mit ihrem gleichen Volumen starken Weingeist, dass er an der Innenwand herunterfliesst, sich aber nicht mit der Lösung mischt und lässt das Ganze einige Tage ruhig stehen, bis sich schöne Krystalle gebildet haben, welche von der Flüssigkeit getrennt, zwischen vielfachen Lagen Löschpapier bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt werden. Man kann die ammoniakalische Lösung des Kupfervitriols auch mit dem Weingeist schütteln, nur erhält man in diesem Falle kleine, schwieriger zu trocknende Krystalle.

Erklärung. Wenn Kupfervitriol in Aetzammoniak gelöst wird, so scheidet sich im ersten Augenblicke Kupferoxydhydrat aus,

welches aber sogleich von überschüssigem freien Aetzammoniak wieder aufgelöst wird, so dass man in der Flüssigkeit eine concentrirte Auflösung des Salzes hat. Durch Verdunsten würden sich ohne Entweichung des Ammoniaks keine Krystalle erhalten lassen, daher man das Lösungsmittel ändert, um Krystalle zu erhalten. Der über die Lösung geschichtete Weingeist entzieht dieser nämlich das Wasser und bei der Ruhe, in welcher dieses vorgeht, treten die Atome des Salzes, das seines Lösungsmittels beraubt wurde, zu schönen Krystallen zusammen, welche, weil das Ammoniak nur locker gebunden ist, ohne Wärmeunterstützung zu trocknen sind.

Eigenschaften. Das Salz, nach der ersten Methode bereitet, krystallisirt in sehr ansehnlichen geschoben vierseitigen Säulen, welche durch Abstumpfung der Seitenkanten unregelmässig sechsseitig erscheinen und von dunkelblauer Farbe sind. Das mit Alkohol durch Schütteln gefällte Salz bildet ein Haufwerk kleiner glänzender Nadeln von etwas heller blauen Farbe. Es riecht ammoniakalisch und schmeckt unangenehm metallisch. Ein Theil Salz erfordert $1\frac{1}{2}$ Theile kalten Wassers zur Lösung; diese ist schön lasurblau gefärbt und reagirt alkalisch. Im Weingeist ist es unlöslich. An der Luft zerfällt das Salz unter Ammoniakverlust zu einem grünen Pulver $= H^4NO,SO^3 + 4CuO,SO^3 + xHO$. Auf 149° C. erhitzt, hinterlässt es ein grünes Pulver $= H^3N,CuO,SO^3 = CuH^3NO,SO^3$ (schwefelsaures Cuprammoniumoxyd) d. h. schwefelsaures Ammoniumoxyd, in welchem H durch Cu ersetzt ist.

Prüfung. Das Salz, welches die angegebenen Eigenschaften zeigt, ist als untadelhaft anzunehmen und bedarf keiner weiteren Prüfung, als der Auflösung im Wasser, wobei sich kein unlöslicher Rückstand und zeigen darf.

Anwendung. Das schwefelsaure Kupferoxyd-Ammoniak wird innerlich in Pulverform gegeben.

Man erkennt es durch Zusammenreiben mit Kalihydrat an dem hierdurch freiwerdenden Ammoniak. Wird eine Auflösung des Salzes mit Schwefelsäure neutralisirt, so verhält sich die Lösung wie das einfach-schwefelsaure Kupferoxyd gegen die meisten Reagentien; nur durch Kalilauge wird es nicht gefällt, da das vorhandene Ammoniak die Fällung des CuO hindert.

Basisch-salpetersaures Quecksilberoxydul-Ammoniak.

Syn.: Mercurius solubilis Hahnemanni. Hydrargyrum oxydulatum nigrum Hahnemanni. Oxyde de mercure noir d'Hahnemann. Oxydum hydrargyrosum cum nitrate ammonico

Formel. $H^4NO,3Hg^2O,NO^5$, welche auf mannigfache Weise umgeschrieben werden kann, z. B $=H^3Hg^2NO,2Hg^2O,NO^5,HO$, wonach das Präparat ein basisches Salz ist, aus einem Aequivalent Salpetersäure, 2 Aequivalenten Quecksilberoxydul und einem Aequivalent Ammoniumoxyd bestehend, in welchem letzteren ein Aequivalent Wasserstoff durch 2 Aequivalente Quecksilber ersetzt ist. Oder auch $= Hg^2H^2N,2Hg^2O,NO^5 + 2HO$, d. h. basisch-salpetersaures Quecksilberoxydul-Quecksilberamidür und andere hypothetische Formeln.

Aequivalent der Hahnemann'schen Quecksilberoxydul-Verbindung = 704.

Darstellung. Die verschiedenen Pharmacopöen geben verschiedene Vorschriften dazu. Die 6. Ausgabe der preussischen Pharmacopöe lässt 9 Unzen und 2 Drachmen Liq. hydrargyr. nitrici oxydulat., (welche 1 Unze krystallisirtes salpetersaures Quecksilberoxydul enthalten, aufgelöst in 8 Unzen Wasser unter Zusatz von 3½ Scrupel officineller Salpetersäure und so viel Wasser, dass das spec. Gew. = 1,100 wird) mit 24 Unzen Wasser mischen und unter beständigem Umrühren das Gemisch aus ½ Unze Liq. ammonii caustici von 0,960 spec. Gew. und 4 Unzen destillirtem Wasser hinzutröpfeln, den Niederschlag sogleich auf ein Filtrum bringen, hier mit 5 Unzen Wasser abwaschen, dann zwischen Fliesspapier pressen und an einem schattigen Orte, unter Vermeidung der Wärme trocknen, zerreiben und das rein schwarze Pulver (pulvis nigerrimus) in einem geschwärzten Glase wohlverstopft vorsichtig aufbewahren.

Andere Vorschriften weichen darin von der eben gegebenen ab, dass sie unbestimmte Mengen der zu mischenden Stoffe vorschreiben, es namentlich dem Arbeitenden überlassen, wie viel er Aetzammoniakflüssigkeit zufügt.

Erklärung. Das Präparat wird durch einen Gehalt an Quecksilberoxydsalz als Medicament unbrauchbar, in ähn-

licher Weise, wie Calomel durch einen Gehalt an giftigem Quecksilbersublimat als Arzneimittel untauglich wird. Alle peinlichst einzuhaltenden Vorsichtsmassregeln laufen darauf hinaus, diese Beimengung zu vermeiden. Man hat deshalb

1) Liquor hydrargyri nitrici oxydulati völlig frei von salpetersaurem Quecksilberoxyd herzustellen, bei Bereitung desselben namentlich jede Erwärmung zu vermeiden und die zur Auflösung bestimmten Krystalle vorher höchst fein zu zerreiben, dann mit Wasser anzureiben und nun erst tropfenweise die Salpetersäure zuzugiessen, bis völlige Lösung eingetreten ist;

2) hat man zu vermeiden, dass sich eine grössere Menge salpetersaures Ammoniumoxyd bilde, als eben nöthig ist; nach der Gleichung

$$3(Hg^2O,NO^5) + 3H^3N + 3HO = (H^4NO,3Hg^2O,NO^5) + 2(H^4NO,NO^5)$$

sind auf 3 Aequivalente normales salpetersaures Quecksilberoxydul 3 Aequivalente Ammoniak nöthig. Das gebildete salpetersaure Ammoniak hat grosse Neigung, mit Quecksilberoxyd sich zu vereinigen und in Folge dieser Neigung wird eine ententsprechende Menge Quecksilberoxydul in metallisches Quecksilber und Quecksilberoxyd zerlegt. Je mehr aber freie Salpetersäure vorhanden ist, um so mehr muss Ammoniak zugesetzt werden, um sie zu sättigen und das Hahnemann'sche Präparat zu erhalten; um so mehr muss sich sonach Quecksilberoxyd und metall. Quecksilber demselben beimengen. Deshalb ist das von Stolze empfohlene Verfahren, bestimmte Mengen von salpetersaurem Quecksilberoxydul, Salpetersäure und Ammoniak zur Bereitung anzuwenden, sehr zu empfehlen. Auch die Anwendung von verdünntem Aetzammoniak und verdünnter Lösung des Quecksilberoxydulsalzes vermindern die zersetzende Einwirkung des salpetersauren Ammoniaks auf das Quecksilberoxydul;

3) hat man bei Eingiessen der Ammoniakflüssigkeit diese in einem sehr dünnen Strahle, unter gutem Umrühren einzutröpfeln, damit nicht das gefährliche salpetersaure Ammoniak an irgend einer Stelle des Gemenges sich anhäufen und die mehrerwähnte Quecksilberoxydbildung veranlassen könne;

4) ein Ueberschuss von Ammoniak ist ebenfalls zu vermeiden, weil durch dasselbe das trotz aller Vorsicht gebildete salpetersaure Quecksilberoxydammoniak (oder basische salpetersaure

Amidoquecksilberoxyd $HgH^2N,2HgO,NO^5$) gefällt würde, was bei ungenügendem Ammoniakzusatz in der freien Salpetersäure gelöst bleibt;

5) ist eine Zersetzung des Präparats zu befürchten durch Wärme (durch Fällung in der Wärme, durch Auswaschen mit heissem Wasser und Trocknen bei zu hoher Temperatur) und

6) durch Einwirkung des Lichts.

L. Gmelin (Handb. d. Ch. 5. Aufl. 3. Bd. S. 548) fasst die Bereitung des Merc. solubilis Hahnemanni mit unnachahmlicher Kürze wie folgt zusammen:

Man fällt sehr verdünntes salpetersaures Quecksilberoxydul, welches möglichst frei von überschüssiger Salpetersäure und von salpetersaurem Quecksilberoxyd ist, in der Kälte, unter fleissigem Umrühren, durch allmälig in unzureichender Menge zugesetztes, sehr verdünntes wässriges (oder weingeistiges) Ammoniak, bringt den Niederschlag schnell auf's Filter, wäscht ihn mit kaltem Wasser, presst ihn zwischen Papier aus und trocknet ihn im Schatten bei gewöhnlicher Temperatur.

Eigenschaften. Gut bereitet stellt es ein schweres, aber zartes sammetschwarzes Pulver dar, ohne Geschmack, unlöslich in Wasser und in Weingeist. In siedendem concentrirten Essig löst es sich bis auf einen geringen graulich-weissen Rückstand, in welchem etwas metallisches Quecksilber und basisch salpetersaures Quecksilberoxydamid, und in Salpetersäure bis auf einen weissen Rückstand auf; der letztere ist salpetersaures Quecksilberoxydamid. In einer Glasröhre erhitzt, verflüchtigt es sich ohne irgend ein Sublimat anzulegen. Im Lichte zersetzt es sich und muss daher in vor Licht völlig geschützten Gefässen aufbewahrt werden.

Prüfung. Die Güte des Präparats erhellt aus den angeführten Eigenschaften zur Genüge. Mit der Lupe dürfen sich darin keine Quecksilberkügelchen erkennen lassen; beim Druck darf es ebenfalls keine Quecksilberkügelchen geben. Wenn sich bei'm Erhitzen in einer Glasröhre ein dunkles Sublimat zeigt, so enthielt es Schwefelquecksilber; entsteht ein weisses Sublimat, so ist dies muthmasslich Quecksilberchlorür. Wenn es mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure digerirt, an diese einen Quecksilbergehalt abgibt, so enthielt es Quecksilberoxyd in seiner Mischung. Koch-

ende Salzsäure löst es vollständig zu Quecksilberchlorid und Salmiak auf.

$$3Hg^2O,H^4NO,NO^5 + 7HCl = 6HgCl + H^4NCl + NO^2 + 7HO.$$

Kalte Salzsäure wandelt es in Calomel um und löst das selten fehlende basisch salpetersaure Quecksilberoxydamid auf.

Anwendung. Zum innerlichen Gebrauche in Pillen- oder Pulverform.

Man erkennt das basisch salpetersaure Quecksilberoxydul-Ammoniak an seinem Verhalten bei'm Erhitzen in einer Glasröhre, wobei Quecksilber überdestillirt; erhitzt man es mit Natronkalk, so entwickelt sich neben dem Quecksilber auch freies Ammoniak; wird es mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, so gibt sich die Salpetersäure durch den Geruch und die rothen Dämpfe der erzeugten Untersalpetersäure zu erkennen.