(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.