(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.