Vierte Gruppe.

PRÄPARATE DER ERZMETALLE*).

A. Eisenhaltige Präparate.

1) Eisenpulver. Alkoholisirte Eisenfeile.

Ferrum pulveratum. Limatura martis präparata.

$Fe = 27{,}28$.

Darstellung. Man feilt dünnes Stabeisen, stöst die Eisenfeile in einem blanken eisernen Mörser, beutelt sie durch feinen Flor oder Leinwand und hebt das feine Pulver in trockenen, gut verschlossenen Gläsern auf.

Das Stabeisen ist das reinste Eisen. Eisenfeile, wie solche bei den Arbeiten der Schlosser und Mechaniker abfallen, sind häufig kupfer- und messinghaltig und dürfen nicht angewendet werden.

Eigenschaften und Prüfung. Das feine, metallisch glänzende, graue Pulver muss sich vollständig in Salzsäure auflösen und 27 Gran desselben müssen dabei gegen 41 Rheinl. Kub. Z. Wasserstoffgas liefern. Mit Aetzammoniakflüssigkeit geschüttelt, darf sich diese nicht blau färben, sonst deutet dies auf einen Kupfergehalt hin.

2) Eisenoxyduloxyd. Schwarzes Eisenoxydul. Eisenmohr.

Ferrum oxydulato-oxydatum. Ferrum oxydulatum nigrum. Aethiops martialis.

a) $(FeO + Fe_2 O_3) + Aq$.
b) $(FeO + Fe_2 O_3) + xFe + xC$.

Darstellung. Man kennt noch keine Methode, sich ein chemisch-reines Eisenoxydul zu verschaffen. Die Affinität des Eisens zum Sauerstoff ist so gross, dass das freie Eisenoxydul bei Gelegenheit sich rasch wieder oxydirt und je nach den Umständen mehr oder weniger Eisenoxyd bildet, so dass man ein Gemeng von Eisenoxydul und Eisenoxyd bekommt. Auch das officinelle Präparat ist so beschaffen und insbeson-

*) Bd. II., S. 104.

dere das nach Vorschrift der Pharmacopöen auf pyrochemischem Wege dargestellte. Es enthält, wie die Formel b) ausdrückt, Eisenoxydul-oxyd mit einer abweichenden Quantität metallischen Eisens und Kohle. Ein gleichförmig zusammengesetztes Präparat bekommt man auch nach Wöhlers Wahrnehmungen auf hydrochemischem Wege, nämlich eine Verbindung von 1 At. Eisenoxydul mit 1 At. Eisenoxyd und 1 At. Wasser, wie in der Formel a) angegeben ist.

a) Man präcipitirt eine Lösung, die 1 At. schwefelsaures Eisenoxydul und 1 At. schwefelsaures Eisenoxyd enthält, mit Aetzammoniakflüssigkeit, wäscht den Niederschlag gehörig mit Wasser aus, sammelt und trocknet ihn in gelinder Wärme und hebt ihn in verschlossenen Gläsern auf.

Zu diesem Behufe löst man 129,5 Gew.-Th. reines krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul in 200 Theilen Wasser in einer Porzellanschale auf, setzt 24 Gew.-Th. Schwefesäurehydrat zu, erwärmt die Lösung und fügt nun solange Salpetersäure in kleinen Antheilen hinzu, bis eine herausgenommene Probe der Flüssigkeit Kaliumeisencyanidlösung nicht mehr blau präcipitirt, sondern nur bräunlich färbt. Durch diese Operation wird das Eisenoxydul in Eisenoxyd verwandelt und findet in der zugezugesetzten Schwefelsäure die erforderliche Quantität von Schwefelsäure zur Sättigung neben der schon vorhandenen. Wird nun diese Lösung mit einer andern Lösung von 1 At. oder 129,5 G. Th. krystallisirten Eisenvitriols vermischt, so ist 1 At. Eisenoxydul neben 1 At. Eisenoxyd in der Flüssigkeit enthalten, welche in chemischer Verbindung mit 1 At. Wasser durch Ammoniak als Eisenoxydul-Oxyd-Hydrat präcipitirt werden.

b) Nach den Vorschriften der Pharmacopöen reibt man rothes Eisenoxyd oder Eisenoxydhydrat mit Olivenöl zu einer Masse an, gibt sie in einen Schmelztiegel, kittet einen blos mit einer kleinen Oeffnung versehenen Deckel auf und glüht den Tiegel hierauf so lange, bis durch die Oeffnung kein Dampf mehr entweicht.

Es wird hiebei das Oel zersetzt, der Wasserstoff und Kohlenstoff desselben wirken desoxydirend auf das Eisenoxyd, so dass dieses zum Theil zu Eisenoxydul reducirt wird, mit Eisenoxyd verbunden Eisenoxyduloxyd bildet, und als schwarzes Pulver zurück bleibt. Bei diesem Verfahren wird aber stets etwas Eisenoxyd zu Metall reducirt und aus dem Oele Kohle abgeschieden.

Eigenschaften. Das nach a) bereitete Präparat besitzt eine schwarze Farbe, spielt beim Druck etwas ins Bräunliche und löst sich vollständig und ohne Aufbrausen in Salzsäure auf.

Das nach b) bereitete besitzt ebenfalls eine schwarze Farbe, löst sich unter schwacher Entwicklung von Wasserstoffgas und mit Hinterlassung von etwas Kohle auf.

Prüfung. Ein starkes Aufbrausen beim Auflösen in Salzsäure, ein bedeutender Rückstand dabei, zeigen eine fehlerhafte Darstellung an. Färbt sich Ammoniakflüssigkeit beim Schütteln mit dem Präparate blau, so war ein unreiner kupferhaltiger Eisenvitriol angewendet worden. Entwickelt sich beim Auflösen in Salzsäure ein Geruch nach Schwefelwasserstoffgas, so war das Eisenoxyd nach der Präcipitation nicht gehörig ausgewaschen

worden, es enthielt noch Schwefelsäure, so dass beim Glühen mit Kohle Schwefeleisen gebildet worden war.

3) Eisenoxydhydrat. Braunes Eisenoxyd.

Ferrum oxydatum hydratum. Ferrum oxydatum fuscum.

$$Fe_2 O_3 + 3 Aq. = 105,6.$$

Darstellung. Die Bereitung dieses Präparates kann auf mehrfache Weise vorgenommen werden, man bekommt jedoch hienach eine Verbindung von Eisenoxyd bald mit mehr bald mit weniger Wasser. Wenn eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul mit kohlensaurem Kali oder Natron präcipitirt wird, so geht das zuerst sich abscheidende kohlensaure Eisenoxydul rasch, unter Entbindung von Kohlensäure und Aufnahme von Sauerstoff, in Eisenoxyd über, so dass man nach der Art des Trocknens, nach der Art der Präcipitation, ob diese kalt oder heiss vorgenommen wird, eine Verbindung von Eisenoxyd mit mehr oder weniger Wasser erlangt. Die geeignetste Methode ist deshalb die nachstehende. Es wird dadurch ein Präcipitat gewonnen, welches nach dem Trocknen durch die obige Formel ausgedrückt werden kann und eine Verbindung von 1 At. Eisenoxyd mit 3 At. Wasser bildet.

Man verschafft sich eine reine schwefelsaure Eisenoxydlösung nach der beim Eisenoxydul angezeigten Weise, präcipitirt dieselbe mit Ammoniakflüssigkeit, wäscht das Präcipitat gehörig aus, sammelt und trocknet dasselbe.

Da das Eisenoxydhydrat als ein wirksames Mittel bei Arsenvergiftungen erkannt worden ist, so kann man dasselbe in verschlossenen Gläsern an dunkeln Orten unter Wasser aufbewahren, um es in fein zertheilter Gestalt gleich anwenden zu können.

Eigenschaften. Es bildet ein feines, zart anzufühlendes, rothbraunes Pulver, wenn es nach dem Trocknen zerrieben worden ist, ohne Geschmack und Geruch, aber vollkommen löslich in Salzsäure.

Prüfung. Beim Behandeln mit Salzsäure darf es nicht aufbrau- und beim Schütteln mit Wasser nichts an dasselbe abgeben, so dass das Wasser durch Chlorbariumlösung nicht getrübt wird, sonst enthält es noch Schwefelsäure.

4) Eisenoxyd. Rothes Eisenoxyd.

Ferrum oxydatum rubrum. Oxydum ferricum.

$$Fe_2 O_3 = 78,5.$$

Darstellung. Man glüht in einem leicht bedeckten Schmelztiegel bei Anfangs gelindem, dann verstärktem Feuer Eisenoxydhydrat eine halbe Stunde lang und hebt das Präparat nach dem Erkalten auf.

Es entweicht hiebei das Hydratwasser, so dass nur reines Eisenoxyd zurückbleibt.

Eigenschaften. Es unterscheidet sich vom Eisenoxydhydrat durch seine dunkle, fast carminrothe Farbe, durch schwerere Löslichkeit in Salzsäure und dadurch, dass sich in einer pyrochemischen Glas-

röhre etwas davon erhitzt, im vorderen Theile der Röhre kein Wasser absetzt, wie dies bei ähnlicher Behandlung des Eisenoxydhydrats der Fall ist.

5) Eisenchlorür. Salzsaures Eisenoxydul.

Ferrum chloratum. Ferrum muriaticum oxydulatum.

$$Fe + Cl = 62,75.$$

Darstellung. Man trägt so lange reine Eisenfeile in eine beliebige Menge von Salzsäure, bis diese nichts mehr davon auflöst, verdampft hierauf die hellgrüne Lösung, nachdem sie filtrirt und mit etwas Salzsäure noch versetzt worden ist, möglichst rasch in einer Porzellanschale bis zur Trockne und hebt das trockne Pulver in gut verschlossenen Gläsern auf.

Die Auflösung des Eisens in Salzsäure erfolgt unter Entwicklung von Wasserstoffgas, es bildet sich Einfachchloreisen, d. h. eine Verbindung aus 1 At. Chlor und 1 At. Eisen. Wird diese Lösung möglichst rasch verdampft und sorgt man dafür, dass dieselbe stets freie Salzsäure enthält, so entsteht nur gegen das Ende des Verdampfens, wenn die Masse trocken zu werden anfängt, etwas Eisenchlorid, welches dem Eisenchlorür beigemengt bleibt. Will man diese Beimischung vermeiden, so muss das Verdampfen der Lösung in einer Retorte vorgenommen, und endlich bis zum Schmelzen der Masse fortgesetzt werden, worauf man die Retorte zerbricht und die weissgraue, fast metallisch glänzende Masse herausnimmt und in trocknen Gläsern gut verschlossen aufhebt.

Setzt man das Verdampfen der Lösung nur bis zu einem bestimmten Punkte der Concentration fort und überlässt sie hierauf in gut verschlossenen Gefässen der Ruhe, so bilden sich hellgrüne rhombische durchsichtige Pyramiden.

Eigenschaften. Das durchs Abdampfeu und Schmelzen gewonnene Eisenchlorür ist ist ein wasserfreies Salz, absorbirt an der Luft Wassergas und Sauerstoff und verwandelt sich unter Abscheidung von Eisenoxyd allmälig in Eisenchlorid. Es löst sich leicht in Wasser und Weingeist auf und lässt sich in verschlossenen Gefässen vollständig sublimiren.

Das in einer Porzellanschale zur Trockne gebrachte Salz enthält gegen 2 At. Wasser und etwas Eisenchlorid, besitzt eine gelblich weisse Farbe und verhält sich gegen Weingeist, Wasser und Luft wie das wasserfreie Chlorür.

Das krystallisirte Eisenchlorür enthält 4 At. Krystallisationswasser.

Prüfung. Eine Lösung des Salzes darf durch bersteinsaures Ammoniak nicht gefällt werden, sonst enthält es Eisenchlorid. Auf Kupfer und Schwefelsäure wird es wie das Eisenoxydul geprüft.

6) Eisenchlorid. Salzsaures Eisenoxyd. Anderthalb Chloreisen.

Ferrum sesquichloratum. Ferrum perchloratum. Ferrum muriaticum oxydatum.

$$Fe_2\ Cl_3 = 160,9.$$

Darstellung. Man löst Eisenoxydhydrat bis zur Sättigung in Salzsäure und verdunstet die Lösung in einer Porzellanschale unter be-

ständigem Umrühren so weit, bis ein herausgenommener Tropfen au einer kalten Glasfläche sogleich erstarrt, worauf man die Schale unter einer gut schliessenden Glasglocke, damit die Luft nicht einwirke, erkalten lässt. Nach 24 Stunden ist alles zu einer krystallischen festen Masse erstarrt, die man herausnimmt und in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt. Man kann auch, wenn die Erstarrung eines herausgenommenen Tropfens rasch erfolgt, die Masse vom Feuer entfernen, bis zum Erkalten umrühren und hierauf rasch in Gläser bringen.

Wohlfeiler gewinnt man dieses Präparat, wenn reine Eisenfeile in Salzsäure gelöst wird, worauf man der Lösung noch halbmal so viel Salzsäure als bereits angewendet worden war nebst $1^1/_2$ Theilen Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. zumischt, und das Ganze auf vorbeschriebene Weise zur Trockene bringt.

Die erste Lösung enthält Eisenchlorür, empfängt sie nun noch Salzsäure und Salpetersäure, so wird die Salzsäure durch die Salpetersäure zersetzt und so viel Chlor frei, dass dadurch das Chlorür in Chlorid oder in eine Verbindung von 1 At. Eisen mit $1^1/_2$ At. Chlor verwandelt wird, während Salpetersäure dabei zu Stickstoffoxyd desoxydirt entweicht, aber in demselben Momente wieder durch den Sauerstoff der Luft zu Untersalpetersäure oxydirt wird und gelb- und rothbraune Dämpfe bildet. Da die Theilbarkeit der Atome undenkbar ist, so wählt man zur Bezeichnung des Eisenchlorids, in welchem mit derselben Gewichtswenge von Eisen noch halb mal so viel Chlor als im Eisenchlorür enthalten ist, weshalb man das Präparat auch Anderthalb Chloreisen genannt hat, nicht die Formel $Fe + 1^1/_2 Cl$, sondern $2 Fe + 3 Cl$, oder kürzer $Fe_2 Cl_3$.

Gibt man das trockene Eisenchlorid in eine mit einem kurzen und weiten Halse versehene Retorte und setzt dieselbe vollkommen mit Sand bedeckt einer mässigen Hitze aus, so destillirt zuerst flüssiges Eisenchlorid nebst etwas freier Salzsäure und Wasser über, dann aber erheben sich in der Retorte eine Menge krystallinischer, buntfarbiger metallisch glänzender Blättchen, die sich in dem Retortenhalse anlegen und mittelst eines Glas- oder Porzellanspatels herausgenommen und in bereit gehaltene trockene Gläser gebracht werden. In der Retorte bleibt etwas Eisenoxyd zurück, wenn man die Sublimation fortsetzt.

Eigenschaften. Das Eisenchlorid erscheint nach den angegebenen Darstellungen als feste krystallische Masse, oder als gelblichweisses Pulver, oder in pfauenschweifartigglänzenden Blättchen, löst sich leicht in Wasser und Weingeist auf und muss wegen seines hygroscopischen Verhaltens in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt werden. Eine Lösung desselben in Wasser von 1,5 sp. G. wird mit dem Namen Liquor ferri muriatici oxydati (sonst Oleum martis) bezeichnet und zur Darstellung einiger Eisentincturen angewendet.

Prüfung. Sie kommt mit der des Eisenoxydes überein.

3) Eisenjodür. Jodeisen.

Ferrum jodatum. Ferrum hydrojodicum.

$$Fe + J = 153,8.$$

Darstellung. Das Jod verbindet sich ähnlich dem Chlor in zwei Verhältnissen mit Eisen, ein Eisenjodür und ein Eisenjodit bildend, wovon nur das erstere officinell ist.

Man giebt in einen Glaskolben 27 Theile reine gepulverte Eisenfeile und etwa 200 Theile Wasser und trägt nun unter Umschütteln nach und nach 127 Theile Jod ein, filtrirt und verdampft die grünliche Flüssigkeit in einer eisernen Schale rasch so weit, bis ein Tropfen auf einer Fläche erstarrt, worauf man sie auf eine eiserne Platte ausgiesst und nach dem Erstarren in trockene Gläser einträgt.

Das Jod vereinigt sich in der beschriebenen Operation unmittelbar mit dem Eisen zu Eisenjodür, das sich im Wasser auflöst. Es muss nach und nach eingetragen werden, weil bei der Verbindung mit dem Eisen Wärme frei wird, und zwar beim Eintragen grosser Quantitäten von Jod in solchem Maasse, dass dadurch die Flüssigkeit sich bis zum Sieden erhitzen und sich Jod verflüchtigen würde. Das Verdampfen der Lösung muss rasch und in einer eisernen Schale stattfinden, weil sich das Präparat an der Luft unter Abscheidung von Eisenoxyd und Bildung von Eisenjodit partiell zersetzt, durch die eiserne Schale aber die Bildung von Eisenjodit, die bei alledem doch nicht ganz verhindert werden kann, möglichst beseitigt wird.

Eigenschaften. Es erscheint als eine trockene krystallinische Masse von graugrüner Farbe, die an der Luft Feuchtigkeit anzieht und sich zersetzt. In Wasser und Weingeist ist es leichtlöslich, wobei die Lösung eine grünliche, keine gelbe Farbe besitzen muss. Beim schwachen Erhitzen schmilzt es, bei starkem Erhitzen aber wird es zersetzt, das Jod verflüchtigt sich und es bleibt Eisenoxyd zurück.

Prüfung. Wenn es Eisenjodit enthält, so löst es sich mit Hinterlassung von Eisenoxyd auf und die Lösung besitzt eine mehr oder weniger intensiv gelbe Farbe.

8) Schwefelsaures Eisenoxydul. Eisenvitriol.

Ferrum oxydulatum sulphuricum. Vitriolum martis.

$$FeO + SO_3 + 7\ Aq. = 138,5.$$

Darstellung. Das schwefelsaure Eisenoxydul wird wegen seiner vielfachen technischen Benutzung fabrikmässig dargestellt, entweder auf den sogenannten Vitriolwerken, wo man Eisen- und Magnetkies verwittern lässt, auslaugt, die Lauge in eisernen Pfannen verdunstet und hierauf in hölzernen Gefässen krystallisirt, oder in chemischen Fabriken, wo man altes, nicht mehr brauchbares Eisen in hölzernen Kübeln in verdünnter Schwefelsäure unter Mitwirkung von Wasserdämpfen auflöst und sodann zur Krystallisation bringt. Der auf den Vitriolwerken gewonnene Eisenvitriol ist unrein und enthält häufig schwefelsaures Kupfer- und Zinkoxyd. Der aus altem Eisen bereitete ist diesen Verun-

reinigungen weniger ausgesetzt, doch enthält er gewöhnlich Eisenoxydoxydul und wird besonders in den Färbereien angewendet. Zum Arzneigebrauche jedoch und für chemische Zwecke muss man das schwefelsaure Eisenoxydul in den Laboratorien aus Eisen und gewässerter Schwefelsäure darstellen.

Man übergiesst zu diesem Behufe in einer Porzellanschale Eisenfeile, aus reinem Stabeisen hergestellt, mit gewässerter Schwefelsäure, die aus 1 Theil Schwefelsäurehydrat und 4 Theilen Wasser besteht, erwärmt die Schale mässig, sorgt dafür dass stets ein Ueberschuss von Eisenfeile vorhanden ist und filtrirt, sobald die Gasentwickelung aufhört, die heisse Flüssigkeit in mit Schwefelsäure benetzte Gefässe, wo nach dem Erkalten das gebildete Salz herauskrystallisirt, das man nun von der Lösung sondert, mit schwefelsauren Wasser abspült, zwischen Fliesspapier trocknet, und in gegen die Luft geschützten Gläsern aufbewahrt.

In diesem Processe wird Wasser zerlegt. Der Sauerstoff desselben verwandelt das Eisen in Eisenoxydul, das sich mit der Schwefelsäure verbindet, und nach dem Erkalten mit 7 At. Wasser herauskrystallisirt. Der Wasserstoff des zersetzten Wassers entweicht hiebei als Wasserstoffgas und als Kohlenwasserstoffgas, das Eisen gewöhnlich noch etwas Kohlenstoff, bisweilen auch wohl noch Spuren von Schwefel und Phosphor enthält, in welchem Falle auch Schwefel- und Phosphorwasserstoffgas gebildet werden.

Sobald ein Ueberschuss von Eisen vorhanden ist, wird nur Eisenoxydul, kein Eisenoxyd gebildet, so gross auch die Affinität des Eisenoxyduls zum Sauerstoffe ist. Setzt man vor dem Filtriren der Lösung etwas Schwefelsäure zu und benetzt man den Boden der Krystallisirgefässe mit Schwefelsäure, so schützt diese besonders das Eisenoxydul gegen höhere Oxydation in der Flüssigkeit, gleichsam eine Decke gegen die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft bildend.

Die abgegossene Flüssigkeit wird wieder auf Eisenfeile zurückgegossen, wo unter Hinzufügung von gewässerter Schwefelsäure die Operation von Neuem fortgesetzt werden kann.

Eigenschaften. Es erscheint in hell grünlich blauen, schiefen rhombischen Säulen, die sich in $1^3/_4$ Th. kaltem und in der Hälfte ihres Gewichtes heissen Wasser auflösen, an der Luft aber verwittern, dabei 6 At. ihres Krystallwassers entlassen, sich mit einem weissen mehligen Pulver $= FeO + SO_3 + Aq.$ bedecken und endlich ganz zerfallen. Beim Erhitzen des Salzes schmilzt es, es entweicht zuerst das Wasser, hierauf die Schwefelsäure und endlich hinterbleibt nur, indem das Eisenoxydul sich dabei höher oxydirt, rothes Eisenoxyd mit Spuren von Schwefelsäure.

Prüfung. Ein reines schwefelsaures Eisenoxydul darf keine hellgrüne oder gar eine gelbliche Farbe besitzen und mit Kaliumeisencyanid keinen kirschrothen, so wie mit bernsteinsaurem Ammoniak keinen braungelben Niederschlag geben, sonst enthält es Eisenoxyd. Ein blankes Eisenblech darf in eine Lösung des Salzes gestellt, keinen Kupferüberzug erhalten, auch darf die Lösung durch Schwefelwasserstoffgas kein schwarzes Präcipitat geben.

9) Kohlensaures Eisenoxydul.

Ferrum carbonicum oxydulatum.

$FeO + CO_2 + x\ Aq.$

Darstellung. Das kohlensaure Eisenoxydul, das in der Natur als Eisenspath in weissen, ziemlich luftbeständigen Krystallen vorkömmt, lässt sich künstlich nur sehr schwierig und dabei doch nie vollkommen chemisch rein und frei von Eisenoxyduloxyd darstellen. Begnügt man sich mit einem kohlensauren Eisenoxyduloxyd, das sich ziemlich hält, wenn es in kleinen Gläsern gut verschlossen aufbewahrt wird, damit beim Gebrauche so wenig als möglich Luft damit in Berührung komme, weil es durch den Sauerstoff derselben höher oxydirt und Kohlensäure abgeschieden wird, so kann man in einem eisernen Kessel eine bis zum Sieden erhitzte Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul durch kohlensaures Natron zersetzen, den Niederschlag nach dem Auswaschen pressen, in Kälberblase eingeschlossen trocknen und sodann in Gläsern aufbewahren. Es wird in diesem Processe zunächst kohlensaures Eisenoxydul präcipitirt, das sich aber zum Theil schon durch die einwirkende Luft höher oxydirt und dabei einen Theil der Kohlensäure wieder abgibt, so dass das Präcipitat nach dem Trocknen als eine Verbindung von kohlensaurem Eisenoxydul mit Eisenoxyduloxyd und Wasser anzusehen ist.

Reiner, aber auch mühsamer erlangt man das Präparat, wenn man 1 At. schwefelsaures Eisenoxydul = 138,5 Gewichtstheile durch 1 At. krystallisirtes reines kohlensaures Natron = 148,5 Gew. Th. präcipitirt, das ausgewachsene Präcipitat zwischen Fliesspapier rasch auspresst und im Vacuo der Luftpumpe über Schwefelsäure trocknet. Hiebei muss man mit frisch ausgekochtem destillirten Wasser, dem man etwas Zucker zugesetzt hat, und in ganz angefüllten und verschlossenen Flaschen arbeiten. Man wäscht in derselben Flasche, in welcher die Präcipitation vorgenommen worden ist, den Niederschlag mit ausgekochtem zuckerhaltigen Wasser dergestalt aus, dass man denselben durch Ruhe sich ablagern lässt, mittelst eines Hebers die Flüssigkeit entfernt, von Neuem gleiches Wasser hinzufügt und die Operation wiederholt.

Um das kohlensaure Eisenoxydul unzersetzt aufzubewahren und zugleich zum innerlichen Gebrauche angenehmer zu machen, reibt man dasselbe noch feucht, nach dem Pressen, mit gepulverten Zucker in einer Porzellanschale zusammen. Es wird dadurch flüssig, indem der Zucker das Wasser anzieht und nimmt eine dunkelgrüne Farbe an. Wird die Flüssigkeit langsam bis zur Trockne verdunstet, wobei keine Zersetzung stattfindet, so lässt sich die trockne Masse zu Pulver zerreiben und unzersetzt aufbewahren.

Eigenschaften. Es bildet ein grünlich weisses Pulver, das sich vollkommen, unter Aufbrausen, in Salzsäure löst. 5 Gran des Pulvers müssen mit Salzsäure übergossen gegen 3 rheinl. D. D. Kub. Zoll Kohlensäuregas ausgeben. Verunreinigungen werden, wie beim Eisenoxydul angegeben, ermittelt.

10) Essigsaures Eisenoxyd.

Ferrum aceticum oxydatum.

Darstellung. Das essigsaure Eisenoxyd wird nur im tropfbarflüssigem Zustande vorräthig gehalten urd insbesondere zur Bereitung der von Klaproth 1803 empfohlenen Eisentinctur, der Tinctura ferri acetici aetherea Klaprothi, angewendet.

Man löst bei gewöhnlicher Temperatur, unter mehrtägigem Hinstellen und Umschütteln eine beliebige Menge frisch bereitetes Eisenoxydhydrat, das man nach gehörigem Auswaschen so lange zwischen Fliesspapier presst, bis dieses dadurch nicht mehr feucht wird, in Essigsäure von 1,06 spec. Gew. auf, wobei man etwas mehr Eisenoxydhydrat anwendet, als die Essigsäure aufzunehmen vermag, und gewinnt dadurch eine Lösung von 1,12 sp. Gew., von dunkelrothbrauner Farbe, einem stark adstringirenden, sauern, eisenhaften Geschmack und essigsäuerlichen Geruch. Eine Mischung von 9 Theilen dieser Lösung mit 2 Th. Alkohol von 80 p. C. und 1 Th. Essigäther bilden die oben genannte Klaprothische Eisentinctur.

Wenn man Eisenfeile mit concentrirter Essigsäure digerirt, so lösen sie sich allmälig auf und man gewinnt beim langsamen Verdampfen der Lösung grüne säulenförmige Krystalle von essigsaurem Eisenoxydul. Dieses Salz, das nicht officinell ist, bildet den Hauptbestandtheil der ehemals officinellen Tinctura martis adstringens.

11) Aepfelsaures Eisenoxyduloxyd.

Ferrum malicum oxydulato-oxydatum.

Ein reines äpfelsaures Eisenoxyd oder Oxydul ist nicht officinell, es kommen jedoch diese Verbindungen in dem Extractum ferri s. martis vor, zu dessen Darstellung reine Eisenfeile mit Aepfelsaft bis zur Sättigung gekocht werden, worauf man das Filtrat bis zur Extractconsistenz verdunstet und ein dunkelschwarzes Extract erhält. Der Aepfelsaft enthält neben Pectin, Zucker etc. Aepfelsäure, Citron- und Weinsäure, die sich mit dem Eisenoxyduloxyd, das sich auf Kosten des Sauerstoffs des bei der Digestion zerlegt werdenden Wassers bildet, verbinden und gemeinsam das Extract darstellen.

12) Milchsaures Eisenoxydul.

Ferrum oxydulatum lacticum.

$$Fe\,O + \overline{L} + 3\,Aq. = 143{,}3.$$

Darstellung. Man digerirt reines Eisenpulver mit einer Lösung von Milchsäure, bis keine Wasserstoffgasentwickelung mehr stattfindet, filtrirt hierauf die erhitzte Lösung und bringt sie zum Krystallisiren, wo sich das milchsaure Eisen in zarten Krystallnadeln absetzt, die man mit Weingeist abwäscht und in gelinder Wärme trocknet.

Eigenschaften. Das milchsaure Eisenoxydul ist ein luftbeständiges, in kaltem Wasser schwerlösliches, in Weingeist unlösliches, et-

was ins Gelblichgrüne spielendes weisses, fein krystallinisches Pulver, von einem herben, eisenartigen, süsslichen Geschmack. Es löst sich vollständig in verdünnter Salzsäure auf, die Lösung darf sich aber beim Vermischen mit Weingeist nicht trüben, sonst deutet dies auf eine Beimischung von Milchzucker hin. Von kaltem Wasser erfordert es 48 von siedendem 12 Theile zur Auflösung. Im Platinlöffelchen erhitzt, bläht es sich auf, schwärzt sich, stösst nach verbranntem Zucker riechende Dämpfe aus und hinterlässt Eisenoxyd. Es enthält 3 At. Krystallwasser und besteht aus 1 At. Milchsäure, 1 At. Eisenoxydul und 3 At. Wasser.

13) Baldriansaures Eisenoxyd.

Ferrum oxydatum valerianicum.

$$3\ Fe_2O_3 + 7\ \overline{V} + 2\ Aq.\ ^{*)}$$

Darstellung. Das baldriansaure Eisenoxyd ist kein neutrales sondern ein basisches Salz, das durch die obige Formel ausgedrückt werden muss.

Man neutralisirt mit Wasser vermischte Baldriansäure in einer Porzellanschale mit fein zerriebenem krystallisirten kohlensaurem Natron, erhitzt die Lösung zur Verjagung der letzten Antheile von Kohlensäure bis zum Sieden, und setzt dieser vollkommen wieder erkalteten Lösung von neutralem baldriansaurem Natron so lange eine schwefelsaure Eisenoxydlösung, oder eine Eisenchloridlösung zu, bis keine Trübung mehr erfolgt. Wenn der Niederschlag sich abgesetzt hat, wird er auf ein Filter gebracht und mit der möglichst kleinsten Menge kalten Wasser ausgewaschen, ohne Erwärmung bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt.

Wenn baldriansaures Natron mit einer schwefelsauren Eisenoxyd- oder einer Eisenchloridlösung zusammen gebracht wird, so werden beide Lösungen zersetzt, es bildet sich neutrales baldriansaures Eisenoxyd und schwefelsaures Natron oder Chlornatrium. Das baldriansaure Eisenoxyd zersetzt sich aber unmittelbar nach seiner Entstehung, indem sich ein Theil Baldriansäure daraus abscheidet, so dass ein basisches Salz sich präcipitirt. Dieser Vorgang lässt sich auf folgende Weise erklären: Das neutrale baldriansaure Eisenoxyd ist $= Fe_2O_3 + 3\ \overline{V}$, enthält also auf 1 At. Eisenoxyd 3 At. Baldriansäure. Verdreifacht man diese Formel, so hat man $3\ Fe_2O_3 + 9\ \overline{V}$, oder 3 At. Eisenoxyd und 9 At. Baldriansäure. Von 3 At. baldriansaurem Eisenoxyd scheiden sich unmittelbar nach seiner Entstehung 2 At. Baldriansäure ab und bleiben in der Flüssigkeit gelöst; diese beiden Atome werden aber durch 2 At. Wasser ersetzt, so dass das Präcipitat als ein basisches Salz zu betrachten ist, das aus 3 At. Eisenoxyd, 7 At. Baldriansäure und 2 At. Wasser besteht und folglich durch die Formel $3\ Fe_2O_3 + 7\ \overline{V} + 2\ Aq.$ ausgedrückt werden muss.

---

*) Ein Atom wasserfreie Baldriansäure enthält 10 At. Carbon, 9 At. Hydrogen, 3 At. Oxygen und wird also durch die Formel $C_{10}H_9O_3$ oder durch das Zeichen $\overline{V}$ ausgedrückt.

Bei der Präcipitation darf eben so wenig, wie beim nachherigen Trocknen des Präparates Wärme einwirken, weil sich dasselbe sonst unter Abscheidung von Baldriansäure zersetzt. Aus gleichem Grunde muss man auch ein Auswaschen mit vielem Wasser vermeiden.

Eigenschaften. Das Präparat besitzt eine brennrothe Farbe, eine feine, lockere Beschaffenheit und einen Geruch und Geschmack nach Baldrian. Beim Kochen mit Wasser scheidet sich die Baldriansäure ab, eben so beim schwachen Erwärmen. Bei raschem Erhitzen in einem Platinlöffelchen entzündet es sich und verbreitet nach Buttersäure riechende Dämpfe, die dabei gebildet wird, während reines Eisenoxyd zurückbleibt.

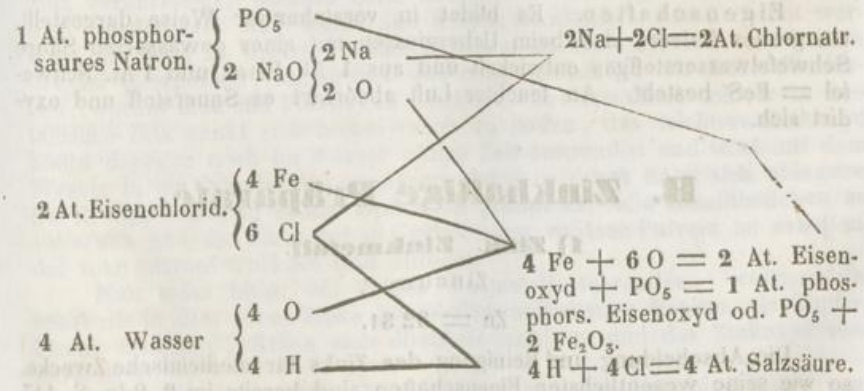
14) Phosphorsaures Eisenoxyd.

Ferrum oxydatum phosphoricum.

$2\ Fe_2O_3 + PO_5 + 12\ Aq. = 336{,}5.$

Darstellung. Man setzt zu einer phosphorsauren Natronlösung solange, unter Umrühren, eine Lösung von Eisenchlorid oder von schwefelsaurem Eisenoxyd, bis keine weitere Trübung mehr erfolgt, worauf man das Präcipitat sammelt, auswäscht und trocknet.

Durch wechselseitige Zersetzung der beiden Salze bildet sich phosphorsaures Eisenoxyd, eine Verbindung von 2 At. Eisenoxyd und 1 At. Phosphorsäure, in der Flüssigkeit aber bleibt das entstandene saure schwefels. Natron nebst freier Schwefelsäure, also eine Mischung von 2 At. Natron und 6 At. Schwefelsäure zurück. Ist Eisenchlorid angewendet worden, so fällt ebenfalls die Verbindung von 2 At. Eisenoxyd und 1 At. Phosphorsäure heraus, während in der Flüssigkeit 2 At. Natriumchlorid und 4 At. Salzsäure zurückbleiben. Hiebei werden 4 At. Wasser zersetzt; der Sauerstoff derselben tritt nebst den beiden Atomen Sauerstoff des Natrons zum Eisen und bildet 2 At. Eisenoxyd, der Wasserstoff aber erzeugt mit 4 At. Chlor Salzsäure, während die beiden andern Atome Chlor mit dem Natrium Chlornatrium bilden.



Eigenschaften. Das phosphorsaure Eisenoxyd bindet bei sei-

ner Entstehung 12 At. Wasser, so dass dasselbe im trocknen Zustande mit der Formel $PO_5 + 2\ Fe_2O_3 + 12$ Aq. zu bezeichnen ist. Es erscheint als ein lockeres, geruch- und geschmackloses Pulver von gelblich weisser Farbe, ist in Wasser unlöslich, löst sich aber leicht in Salzsäure zu einer gelben Flüssigkeit und wird durchs Kochen mit Kalilösung unter Abscheidung von Eisenoxydhydrat zersetzt.

15) Schwefeleisen.

Ferrum sulphuratum.

$FeS = 43{,}4$.

Darstellung. Das Schwefeleisen wird zwar nicht als Arzneimittel, jedoch zur Entbindung von Schwefelwasserstoffgas so häufig angewendet, dass seine Bereitung nicht füglich übergangen werden darf, die einfach und leicht auf folgende Art ausgeführt wird.

Man bringt in einen hessischen Schmelztiegel ein Gemeng von 27 Gew. Th. Eisenfeile und 18 Gew. Th. Schwefel, bedeckt den Tiegel einfach mit einem Deckel und setzt denselben in einen Windofen auf einen Ziegelstein zwischen glühende Kohlen, die man allmälig, nachdem der Tiegel geichförmig erhitzt worden ist, vermehrt. Bald hierauf schmilzt der Schwefel und sobald derselbe eine bestimmte Temperatur erreicht hat, beginnt seine Einwirkung auf das Eisen. Der Act der Verbindung beider Körper kündigt sich durch ein lebhaftes Erglühen an, das sich bald durch die ganze Masse hindurch verbreitet, ein schönes rothes Licht entwickelt, das erst nach ihrer völligen Vereinigung aufhört. Man lässt hierauf den Tiegel bedeckt, indem man die Kohlen entfernt, erkalten und hebt die poröse, leicht zu pulvernde, schwarzgraue Masse in verschlossenen Gläsern auf. Genau genommen erfordern 27 Eisen nur gegen 16 Theile Schwefel; während des Erglühens wird jedoch davon etwas theils verflüchtigt, theils zu schwefliger Säure oxydirt und der Verbindung entzogen, so dass man einen kleinen Ueberschuss anwenden muss.

Eigenschaften. Es bildet in vorstehender Weise dargestellt, ein graues Pulver, das beim Uebergiessen mit einer gewässerten Säure Schwefelwasserstoffgas entwickelt und aus 1 At. Eisen und 1 At. Schwefel = FeS besteht. An feuchter Luft absorbirt es Sauerstoff und oxydirt sich.

B. Zinkhaltige Präparate.

1) Zink. Zinkmetall.

Zincum.

$Zn = 32{,}31$.

Die Abscheidung und Reinigung des Zinks für medicinische Zwecke, so wie seine wesentlichsten Eigenschaften sind bereits im 2. Bde. S. 117 angegeben worden.

2) Zinkoxyd. Zinkblumen.

Zincum oxydatum. Flores Zinci.

$ZnO = 40,32$.

Darstellung. Man kann sich auf zweierlei Weise Zinkoxyd verschaffen. Beide Präparate sind von einer gleichen chemischen Constitution, dennoch aber zieht man zum Arzneigebrauche das durchs Glühen des Zinkmetalls gewonnene Präparat dem andern aus kohlensaurem Zinkoxyde hergestellten vor.

a) Man legt in einen gut ziehenden Windofen einen hessischen Schmelztiegel in schräger Richtung auf eine Backsteinunterlage, umgibt ihn mit glühenden Kohlen und gibt ein Stück Zink in denselben. So wie das Zink geschmolzen ist, und sich mit einer grauen Rinde bedeckt hat, wird diese mittelst eines eisernen Spatels zur Seite geschoben, damit die darunter liegende glühende Metallfläche mit der Luft in Berührung kömmt, welche nun mit solcher Rapidität den Sauerstoff verdichtet, dass sie mit stark leuchtender, bläulich weisser Flamme brennt, und sich in eine weisse Masse, in Zinkoxyd verwandelt. Dies ist leichter als die darunter befindliche schmelzende Zinkmetallmasse, schwimmt auf derselben und wird sodann mittelst des Spatels abgenommen und in eine erwärmte Schale oder auf ein Blech einstweilen zum Erkalten gelegt. Man fährt nun fort die Oberfläche des schmelzenden Metalls durch den Spatel in Bewegung zu erhalten und der Luft zugänglich zu machen, in gleicher Weise das sich bildende Zinkoxyd zu entfernen und in den Schmelztiegel neue Portionen Zink einzutragen, bis man die gewünschte Menge von Zinkoxyd gewonnen hat. Bei dieser Darstellung erhebt sich eine kleine Menge von Zinkoxyd in lockerer Gestalt, wird durch den Zug des Ofens im Laboratorium zerstreut, oder hängt sich an der obern Wand des Tiegels an. Dies wurde früher besonders gesammelt und Lana philosophica genannt.

Der auf diese Weise erhaltene Zinkoxyd ist noch mit metallischem Zink verunreinigt, welches beim Abschöpfen des Oxydes mit fortgenommen worden war und muss nun durchs Schlämmen davon befreit werden. Es wird zu diesem Behufe in einem Mörser zerrieben, mit kaltem Wasser übergossen, umgerührt und einige Sekunden der Ruhe überlassen, worauf man die Flüssigkeit abgiesst. Das specifisch schwerere metallische Zink senkt sich hiebei rasch zu Boden, das leichtere Zinkoxyd bleibt dagegen noch im Wasser einige Zeit suspendirt und wird mit dem Wasser in ein Cylinderglas gegossen, damit es durch Ruhe sich ablagere. Durch Wiederholung dieser Operation gelingt es, alle Metalltheilchen zu entfernen und das Zinkoxyd in Gestalt eines weissen Pulvers zu erhalten, das man hierauf trocknet und aufhebt.

Man muss hiezu ein reines Zinkmetall anwenden, widrigenfalls sonst die in dem rohen Zinke gewöhnlich enthaltenen Metalle, als Kupfer, Eisen, Kadmium, Arsen sich ebenfalls oxydiren und das Zinkoxyd verunreinigen.

b) Nach einer zweiten Methode löst man eine beliebige Menge von reinem schwefelsauren Zinkoxyde in seinem vierfachen Ge-

wichte Wasser auf, erhitzt die filtrirte Lösung bis zum Sieden und setzt derselben sodann solange von einer Auflösung von reinem kohlensauren Natron zu, bis dieselbe keinen Niederschlag mehr bewirkt. Durch wechselseitigen Austausch der Bestandtheile der beiden zusammengebrachten Salzlösungen wird schwefelsaures Natron gebildet, das gelöst bleibt und kohlensaures Zinkoxyd, das zu Boden fällt, sich aber dabei partiell zersetzt, einen Theil seiner Kohlensäure entlässt, und nur ein basisches Salz darstellt aus 3 At. Zinkoxyd, 1 At. Kohlensäure und 3 At. Wasser bestehend. Es wird durchs Decantiren von der überstehenden Flüssigkeit gesondert, nach gehörigem Auswaschen und Trocknen zerrieben, in einem Schmelztiegel bis zur Verflüchtigung seiner Kohlensäure geglüht und nach dem Erkalten aufbewahrt.

Eigenschaften. Das Zinkoxyd ist ein feines, weisses, geruch- und geschmackloses Pulver, das sich ohne Aufbrausen in gewässerter Schwefel-, Salz- und Salpetersäure auflöst, in Wasser unauflöslich ist, beim Glühen gelb, nach dem Erkalten aber weiss erscheint und in verschlossenen Gefässen aufzubewahren ist, damit es keine Kohlensäure anziehe.

Prüfung. Eine Lösung des Zinkoxydes in Salzsäure gibt mit Schwefelwasserstoffgas, wenn sie neutral ist, einen weissen Niederschlag von Schwefelzink, wenn sie aber sauer ist, gar keinen Niederschlag. Stellt sich ein schwarzer oder anders gefärbter Niederschlag ein, so sind andere Metalle vorhanden; ein dunkler Niederschlag deutet auf Kupfer, Blei, Wismuth, ein gelber auf Arsen und Kadmium hin. Ammoniak fällt das Zinkoxyd aus dieser Lösung, löst es aber auch im Ueberschuss zugesetzt wieder auf.

3) Schwefelsaures Zinkoxyd. Zinkvitriol. Weisser Vitriol.

Zincum oxydatum sulphuricum. Vitriolum Zinci. Vitriolum album.

$$ZnO + SO_3 + 7\ Aq. = 143{,}54.$$

Darstellung. Das schwefelsaure Zinkoxyd wird für technische Zwecke im Grossen, und für medicinische und chemische in den pharmaceutischen Laboratorien im Kleinen dargestellt. Das erste Präparat ist sehr unrein, enthält gewöhnlich schwefelsaures Eisen, Kupfer etc. und wird durchs Rösten und Verwittern des Schwefelzinks (der Blende), nachheriges Auslaugen, Versieden und Eindampfen der Lauge gewonnen. Es erscheint in grossen, festen, weissen Massen, die ein Aggregat unregelmässiger Krystalle sind, und wird unter den Namen weisser Vitriol, weisser Galitzenstein in den Handel gebracht.

Ein reines Präparat gewinnt man auf folgende Weise: man erhitzt in einem bedeckten Tiegel Handelszink bis zum Schmelzen, bringt sodann Schwefel hinzu, und rührt mit einem hölzernen Stabe die Masse um, entfernt sodann mittelst eines eisernen Schöpflöffels die auf der Oberfläche des schmelzenden Zinks befindliche Schlacke, und wiederholt

dieses Verfahren noch einige Male. Das Zink kann sich auf pyrochemischem Wege nicht mit Schwefel verbinden, daher werden andere Metalle als Eisen, Kupfer etc. durch obige Behandlung in Schwefelmetalle verwandelt, auf der Oberfläche des geschmolzenen Zinks abgesetzt, da sie specifisch leichter als dieses sind, und durchs Abschöpfen entfernt. Beim Umrühren der geschmolzenen Metallmasse mit einem Holzstabe, wird letzterer oberflächlich verkohlt und wirkt dadurch desoxydirend auf das gebildete Zinkoxyd.

Das so gereinigte Zink wird hierauf durch ein eisernes Perforat in Wasser gegossen, worin es in einem vielfach zertheilten Zustande erstarrt und dadurch seine Auflösung in gewässerter Schwefelsäure erleichtert, die man in einer Porzellanschale bewirkt und wozu man eine Mischung von 1 Th. Schwefelsäurehydrat mit 5 Th. Wasser anwendet. Die Auflösung erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwickelung von Wasserstoffgas, indem durch dabei stattfindende Wasserzersetzung der Sauerstoff des Wassers das Zink in Zinkoxyd verwandelt, das sich in der vorhandenen Schwefelsäure löst, während der Wasserstoff gasförmig entweicht. Wenn bei überschüssigem Zinke sich kein Wasserstoffgas mehr entwickelt, so lässt man die Flüssigkeit damit noch 24 Stunden in gelinder Wärme stehen. Im Fall sie noch Kupfer, Kadmium, Zinn, Blei und Arsen enthält, werden diese Metalle bei dieser Behandlung durch das vorhandene Zink metallisch abgeschieden. Nur Mangan und Eisen werden dadurch nicht gefällt. Um auch diese zu sondern, giesst man die Lösung vom Zinkmetalle ab, nimmt einen kleinen Theil davon, zersetzt ihn durch kohlensaure Natronlösung, gibt das gefällte kohlensaure Zinkoxyd nach dem Auswaschen in die schwefelsaure Zinkoxydlösung und leitet nun so lange Chlorgas in dieselbe, bis sich ein Ueberschuss desselben durch den Geruch kund gibt, worauf man das Ganze noch 24 Stunden in einem verschlossenen Gefässe stehen lässt. Durch die Behandlung mit Chlor werden Eisen und Mangan vollständig oxydirt und durch das Zinkoxyd endlich gefällt. Die Lösung wird hierauf filtrirt und durchs Verdampfen zur Krystallisation befördert.

Eigenschaften. Das schwefelsaure Zinkoxyd krystallisirt in farblosen, geraden rhombischen Säulen, die sich in 2 Theilen kaltem und schon in 1 Th. heissem Wasser lösen, einen styptischen, ekelhaften Geschmack besitzen und in der Luft an der Oberfläche verwittern. Beim Erhitzen schmelzen sie zuerst in ihrem Krystallwasser, geben dasselbe ab, entlassen sodann bei fortgesetztem Erhitzen die Schwefelsäure, und werden vollständig zersetzt. Sie haben mit der schwefelsauren Talkerde gleiche Krystallform, und bestehen aus 1 At. Zinkoxyd, 1 At. Schwefelsäure und 7 At. Krystallwasser.

Prüfung. Ein reines schwefelsaures Zinkoxyd gibt mit Schwefelwasserstoffgas ein weisses Präcipitat von Schwefelzink; wird der Lösung noch freie Schwefelsäure zugesetzt, so darf sich jedoch kein Niederschlag einstellen. Durch Ammoniak wird ebenfalls ein weisses Präcipitat erhalten, das sich aber in einem Ueberschusse von Ammoniakflüssigkeit wieder auflöst.

4) Essigsaures Zinkoxyd.

Zincum oxydatum aceticum.

$$ZnO + \bar{A} + 3\ Aq. = 118{,}8.$$

Darstellung. Man löst unter mässiger Erwärmung kohlensaures Zinkoxyd in concentrirter Essigsäure auf, filtrirt die noch warme Flüssigkeit und lässt sie erkalten. Nach einigen Tagen hat sich der grössere Theil des Salzes krystallisch abgeschieden. Man sondert dasselbe von der Flüssigkeit, trocknet es zwischen Fliesspapier in gewöhnlicher Temperatur und hebt es auf. Die Flüssigkeit aber befördert man durchs Verdampfen von Neuem zur Krystallisation. Nach Wittstein sind zur Sättigung von 2 Theilen kohlensauren Zinkoxydes 5 Theile Essigsäure von 1,045 sp. Gew. erforderlich.

Der Vorgang ist ein ganz einfacher. Das kohlensaure Zinkoxyd wird durch die Essigsäure zersetzt, das Zinkoxyd verbindet sich mit der letzteren, die Kohlensäure aber entweicht.

Das essigsaure Zinkoxyd kann auch durch Zersetzung einer schwefelsauren Zinkoxydlösung mittelst einer essigsauren Bleioxydlösung bereitet werden, wobei sich schwefelsaures Bleioxyd, das zu Boden fällt und essigsaures Zinkoxyd, das gelöst bleibt, bildet. Man wendet hiebei einen geringen Ueberschuss von essigsaurem Blei an, sondert nach dem Abfiltriren der Flüssigkeit vom Niederschlage aus derselben das Blei durch gewaschenes Schwefelwasserstoffgas und verdampft endlich die geklärte Lösung zur Krystallisation. Auf 1 Gew. Th. krystallisirtes schwefelsaures Zinkoxyd wird $1\frac{1}{3}$ Th. krystallisirtes essigsaures Bleioxyd (Bleizucker) angewendet, ein Verhältniss, das bei einem geringen Ueberschusse von essigsaurem Bleioxyde, 1 At. schwefelsaurem Zinkoxyde und 1 At. essigsaurem Bleioxyde entspricht.

Eigenschaften. Es krystallisirt in weissen rhomboidalen Tafeln, und bei rascher Krystallisation in seidenartig glänzenden Blättchen, riecht schwach nach Essigsäure, schmeckt unangenehm zusammenschrumpfend, verwittert an der Luft etwas an der Oberfläche, löst sich in 3 Theilen kaltem, in $\frac{1}{2}$ Theile siedendem Wasser und auch in 30 Theilen Weingeist von 80 p. C. auf. Es besteht aus 1 At. Zinkoxyd, 1 At. Essigsäure und 3 At. Krystallisationswasser.

Prüfung. Sie wird in der bei dem Zinkoxyde und beim schwefelsaurem Zinkoxyde angegebenen Weise vorgenommen.

5) Baldriansaures Zinkoxyd.

Zincum oxydatum valerianicum.

$$ZnO + \bar{V}a = 133{,}3.$$

Darstellung. Nach Wittstein löst man 1 Theil Baldriansäure (das 3fache Hydrat) in einem gläsernen Kolben in 180 Theilen Wasser auf, setzt $\frac{1}{2}$ Theil kohlensaures Zinkoxyd hinzu (am besten im frisch gefällten, noch feuchtem Zustande, wobei jedoch das noch anhängende Wasser zu berücksichtigen ist), digerirt einige Stunden bei ganz gelinder

Wärme im Sandbade, filtrirt nach vollständigem Erkalten und raucht das Filtrat in gelinder Wärme zur Hälfte ab. Man trennt durchs Coliren das abgeschiedene Salz von der noch warmen Lauge, verdunstet letztere fernerhin und trocknet endlich alles in gelinder Wärme.

Das kohlensaure Zinkoxyd wird von der Baldriansäure leicht zersetzt und unter Entwickelung der Kohlensäure gelöst, besonders wenn gelinde Wärme mit einwirkt. Da das gebildete neutrale baldriansaure Zinkoxyd in kaltem Wasser leichter löslich ist, als in heissem, so wird die Lösung auch, nach erfolgter Krystallbildung in derselben, noch warm zur Absonderung der Krystalle colirt.

Eigenschaften. Es krystallisirt in weissen, perlmutterartig glänzenden Blättchen, besitzt einen unangenehmen metallischen Geschmack, einen Baldrian-ähnlichen Geruch und erfordert 160 Th. kaltes Wasser, aber nur 60 Th. Weingeist von 80 p. C. zu seiner Lösung. Die Lösungen reagiren sauer, trüben sich beim Erwärmen, werden aber nach dem Erkalten wieder klar.

6) Chlorzink. Zinkchlorid. Salzsaures Zinkoxyd.

Zincum chloratum. Chloretum Zinci. Zincum muriaticum.

$$Zn + Cl = 57{,}78.$$

Darstellung. Man löst reines metallisches Zink bis zur Sättigung in Salzsäure auf, digerirt die Lösung hierauf noch 24 Stunden mit etwas Zink, filtrirt und verdampft sie in einer Porzellanschale bis zur staubigen Trockne und hebt das dadurch gewonnene weisse Pulver in gut verschlossenen Gläsern auf. Man kann die trockene Masse auch in einem Porzellantiegel schmelzen, auf eine kalte, trockene Steinfläche, oder auf ein Platinblech ausgiessen, rasch noch warm zerstückeln und in Gläser bringen.

Beim Zusammenkommen von Zink und Salzsäure wird letztere zersetzt, das Chlor derselben bildet mit dem Zinke leichtlösliches Chlorzink, der Wasserstoff aber entweicht gasförmig.

Hat man kein chemisch-reines Zink angewendet, so muss die Lösung in der beim schwefelsauren Zinkoxyde angeführten Weise von fremden Metallen gereiniget werden.

Eigenschaften. Es erscheint entweder als ein weisses, krystallinisches Pulver, oder wenn es geschmolzen worden war, als eine grauweisse Masse, absorbirt an der Luft Wassergas, wird feucht und zerfliesst endlich, ist leichtlöslich in Wasser, Alkohol und Aether und besitzt einen ekelhaften metallischen Geschmack.

Prüfung. Sie wird auf metallische Verunreinigungen auf die beim schwefelsauren Zinkoxyde angeführte Art ausgeführt.

7) Cyanzink. Blausaures Zinkoxyd. Zinkcyanid.

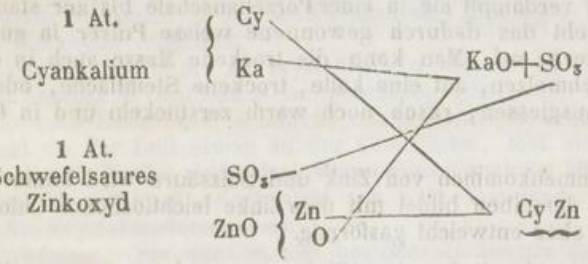
Zincum cyanatum. Zincum hydrocyanicum s. zooticum.

$$Zn + Cy = 58{,}7.$$

Darstellung. Man vermischt eine essigsaure Zinkoxydlösung mit gewässerter Blausäure, sammelt und trocknet das sich abscheidende weisse Pulver und hebt es in trockenen, verschlossenen Gläsern auf. Man kann zu diesem Behuf auch Blausäure auf die beim Artikel Blausäure angegebene Art entwickeln und sogleich in eine essigsaure Zinkauflösung treten lassen. Das Cyan der Blausäure bildet hiebei mit dem Zinke des Zinkoxydes ein in Wasser unlösliches Pulver und fällt zu Boden, der Wasserstoff der Blausäure aber vereinigt sich mit dem Sauerstoffe des Zinkoxydes zu Wasser und die freigewordene Essigsäure bleibt gelöst.

Das Cyanzink lässt sich auch auf dem Wege doppelter Wahlanziehung erlangen, indem man zu einer frisch bereiteten Cyankaliumlösung solange eine Auflösung von reinem schwefelsauren Zinkoxyde bringt, bis dadurch kein Niederschlag mehr erhalten wird, worauf man letzteren durchs Decantiren von der Flüssigkeit trennt, auf einem Filter sammelt, auswäscht und in gelinder Wärme trocknet.

Hiebei vereinigt sich das Cyan der Cyankaliumlösung mit dem Zinke der schwefelsauren Zinkoxydlösung zu Cyanzink, das Kalium aber oxydirt sich durch den aus dem Zinkoxyde frei gewordenen Sauerstoff zu Kali und verbindet sich hierauf mit der Schwefelsäure zu schwefelsaurem Kali, das in der Flüssigkeit gelöst bleibt, während das Cyanzink herausfällt.



(Wasser.)

Eigenschaften. Das Cyanzink ist ein weisses, geruch- und geschmackloses, in Wasser und Weingeist unlösliches Pulver. Es löst sich unter Entbindung von Blausäure leicht in Salzsäure auf und wird beim Erhitzen der Lösung vollständig zersetzt. Hiebei darf sich kein blaues Pulver (Cyaneisen) abscheiden, sonst enthielt das Cyankalium, oder das schwefelsaure Zinkoxyd Eisencyanür oder Eisenoxydul. Die Lösung muss nach der Neutralisation mit Ammoniak, mit Schwefelwasserstoffgas einen weissen Niederschlag von Schwefelzink hervorbringen. Aetzammoniakflüssigkeit und Aetzkalilauge lösen das Cyanzink vollständig auf.

8) Cyaneisenzink. Eisenblausaures Zinkoxyd.

Zincum cyanatum ferratum. Zincum ferro-hydrocyanicum.

$$(2\,Ka\,Cy + Fe\,Cy) + 3\,(2\,Zn\,Cy + Fe\,Cy) + 12\,Aq. =$$

Darstellung. Man gibt zu einer Auflösung von 1 Theil krystallisirtem schwefelsaurem Zinkoxyd in 20 Theilen Wasser solange eine Auflösung von Kaliumeisencyanür, bis sich kein Niederschlag mehr einstellt, worauf man das erhaltene Präcipitat sammelt, auswäscht und trocknet.

Der Niederschlag ist keine blose Verbindung von Zinkeisencyanür, wie man erwarten sollte, sondern enthält auch Cyankalium und kann als ein Tripelsalz betrachtet werden, bestehend aus 1 At. Kaliumeisencyanür (2 Ka Cy + Fe Cy), 3 At. Zinkeisencyanür 3 (2 Zn Cy + Fe Cy) und 12 At. Wasser. Es werden also beim Zusammentreffen von Kaliumeisencyanür mit schwefelsaurem Zinkoxyde in 2 At. des Kaliumeisencyanürs 3 At. Cyankalium durch 3 At. Cyanzink ersetzt.

Eigenschaften. Das Präparat erscheint als ein weisses, lockeres Pulver, ist unlöslich in Wasser, Weingeist und verdünnten Säuren, wird durch kochende Salzsäure unter Entbindung von Blausäure gelöst und dabei Eisencyanür als blaues Pulver abgeschieden. Wird es in einem Plantinlöffelchen geglüht, so hinterbleibt ein Rückstand, der mit Wasser aufgeweicht, Curcumapapier bräunt, und dessen wässrige Lösung mit Weinsäure einen krystallinisch-körnigen Niederschlag, Weinstein, bildet. Wird das vom Wasser ungelöst zurückgebliebene graue Pulver mit Salzsäure behandelt, so löst es sich auf und lässt mit Eisenoxydreagenzien die bekannten Eisenreactionen wahrnehmen. Durch dieses Verhalten wird besonders das Cyaneisenzink vom reinen Cyanzink, mit welchem es rücksichtlich seiner physikalischen Eigenschaften grosse Aehnlichkeit hat, unterschieden.

C. Cadmiumhaltige Präparate.

Von den Präparaten dieses Metalls ist bisher nur das schwefelsaure Kadmiumoxyd in der Arzneikunde angewendet worden. Die Gewinnung und die wesentlichsten Eigenschaften des Kadmiums und des Kadmiumoxydes sind im 2. Bde. S. 118 angeführt.

1) Schwefelsaures Kadmiumoxyd.

Cadmium sulphuricum oxydatum.

$$CdO + SO_3 + 4\,Aq. = 140{,}02.$$

Darstellung. Hat man über Kadmiumoxyd, oder über kohlensaures Kadmiumoxyd zu verfügen*), so löst man es in einer Porzellan-

*) Das erstere ist ein braungelbes, das zweite ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver.

schale bei schwacher Wärme in verdünnter Schwefelsäure bis zur Sättigung der letzteren auf, filtrirt und befördert die Solution durch Verdampfen und ruhiges Hinstellen zur Krystallisation. Wendet man aber metallisches Kadmium an, so muss die verdünnte Schwefelsäure längere Zeit darauf einwirken, bevor es sich auflöst. Es wird hiebei Wasserstoffgas entbunden, indem sich Wasser zersetzt und seinen Sauerstoff dem Kadmium abgibt, Kadmiumoxyd bildet, das sich hierauf mit der Schwefelsäure vereinigt. Die Oxydation und Auflösung des Kadmiums in Schwefelsäure wird sehr befördert, wenn man dasselbe mit einem Platinstreifen in Berührung bringt und dadurch eine galvanische Kette bildet.

Eigenschaften. Es bildet grosse prismatische Krystalle, wasserhelle, rhombische Säulen, efflorescirt an der Luft, ist unlöslich in Weingeist, aber leichtlöslich in Wasser, besitzt einen herben, metallischen Geschmack und wird aus seiner Auflösung durch kohlensaures Ammoniak in Gestalt eines weissen, zarten Pulvers, als kohlensaures Kadmiumoxyd präcipitirt, das nach dem Trocknen beim Glühen seine Kohlensäure verliert und reines Kadmiumoxyd von brauner Farbe hinterlässt.

Prüfung. Wenn es Zinkoxyd enthält, so setzt man einer Lösung des schwefelsauren Kadmiumoxydes etwas Schwefelsäure zu und fällt hierauf das Kadmium durch Schwefelwasserstoffgas als gelbes Schwefelkadmium, filtrirt die Lösung vom Niederschlage ab, neutralisirt sie möglichst mit Ammoniak und fügt hierauf schwefelwasserstoffiges Schwefelammonium hinzu, wodurch das Zink als weisses Schwefelzink niedergeschlagen wird.

D. Arsenhaltige Präparate.

Die wesentlichsten Eigenschaften des Arsenmetalls, der arsenigen Säure, der Arsensäure und der Schwefelungsstufen des Arsens, nebst den Reagentien für dieses Metall, so wie die Methoden zu seiner Ermittelung und quantitativen Bestimmung, sind im 2. Bde. S. 119 und 120, und im 3. Bde. S. 90—99 angeführt worden, worauf ich hier verweise, um Wiederholungen zu vermeiden.

1) Arsenigsaures Kali. Fowlers Arseniklösung.

Kali arsenicosum. Solutio arsenicalis Fowleri.

$$As_2 O_3 + 2 KaO = 193,7.$$

Darstellung. Das reine arsenigsaure Kali ist nicht officinell, es bildet aber den wirksamen Bestandtheil der Fowler'schen Arseniklösung, weshalb es nicht ganz übergangen werden durfte.

Wenn man in eine verdünnte und in einer Porzellanschale erwärmte Aetzkalilösung solange gepulverte arsenige Säure einträgt, als dieselbe noch etwas auflöst, die Lösung sodann filtrirt und zur Trockne verdunstet, so bekömmt man ein weisses, amorphes Salz von scharfem Geschmack, das ziemlich leichtlöslich in Wasser ist und das arsenigsaure

Kali darstellt. Durch die im 3. Bd. S. 90 und 91 angeführten Reagentien wird die arsenige Säure, sowie durch Weinsäure das Kali in dieser Verbindung nachgewiesen.

Die Fowlersche Solution besitzt nach verschiedenen Pharmacopöen einen verschiedenen Gehalt an arseniger Säure und wird auch aus abweichenden Verhältnissen von Kali und arseniger Säure dargestellt.

Nach der preussischen, sächsischen und hessischen Pharmacopöe werden 64 Gran arsenige Säure und 64 Gran reines kohlensaures Kali bis zur vollständigen Lösung mit der erforderlichen Menge Wasser gekocht, und wenn es nothwendig ist, nach dem Erkalten filtrirt. Dieser Lösung wird hierauf eine halbe Unze zusammengesetzter Angelicaspiritus zugesetzt und endlich so viel Wasser, bis das Gesammtgewicht 12 Unzen beträgt.

Der Gehalt an arseniger Säure beträgt nach dieser Vorschrift in 90 Granen der Flüssigkeit 1 Gran. Nach den Vorschriften der hamburger, schleswig-holsteinischen, londoner und americanischen Pharmacopöe enthält die Fowler'sche Solution in 120 Gran nur 1 Gran arsenige Säure, nach der pariser nur $^1/_{200}$, nach der schwedischen $^1/_{96}$, nach der bayerischen $^1/_{100}$.

E. Antimonhaltige Präparate.

1) Reines Antimon.

Stibium purum.

Sb = 64,62.

Darstellung. Die Herstellung eines reinen Antimonmetalls ist mühsam, weil das natürliche Schwefelantimon Kupfer, Eisen und Arsen enthält und besonders von Arsen nur schwer zu trennen ist. Man muss deshalb das zuerst beim Schmelzen des Schwefelantimons mit Eisenfeile erhaltene unreine Antimonmetall noch mehrere Male mit kohlensaurem Natron schmelzen, um die letzten Antheile vom Arsen zu trennen. Für technische Zwecke schmilzt man das schwarze Schwefelantimon mit der Hälfte seines Gewichtes Eisenfeile, und setzt der schmelzenden Masse hierauf $^1/_4$ vom Gewichte des angewandten Schwefelantimons trockenen Salpeter zu. Nach dem Erkalten findet man am Boden des Tiegels das Antimon in einen Klumpen zusammen geschmolzen, den man ehemals Regulus antimonii martialis nannte.

Bei dieser Schmelzung wird Schwefeleisen gebildet, durch den hinzugefügten Salpeter aber wird Kupfer und Arsen oxydirt; ersteres wird als Kupferoxyd abgeschieden, letzterer aber in arsenige Säure verwandelt, vereinigt sich mit dem Kali und bleibt in der über dem Antimonmetall befindlichen Schlacke als arsenigsaures Kali zurück.

16 Theile dieses unreinen, noch Schwefelantimon, Schwefeleisen, Kupfer und Arsen haltigen Antimons werden nun mit 2 Theilen wasserfreiem kohlensauren Natron im gepulverten Zustande gemengt und das Gemeng von Neuem geschmolzen, eine Stunde lang im Flusse

erhalten, und nach dem Erkalten die Schlacke von dem darunter liegenden Metall befreit. Hiebei wird dem Schwefelantimon noch der letzte Rest von Schwefel entzogen, die Metalle werden oxydirt, die Oxyde aber nebst dem Schwefeleisen, Schwefelnatrium und dem arsenigsauren Kali in der Schlacke abgesondert. Es können hiezu Graphit- oder hessische Schmelztiegel angewendet werden. Das erhaltene Antimonmetall wird nun zum zweiten Male mit 1 Theil kohlensaurem Natron zusammengeschmolzen und muss wohl auch noch zum 3. und 4ten Male auf gleiche Weise behandelt werden, um die letzten Spuren von Arsen zu entfernen, die man an dem knoblauchartigen Geruche erkennt, wenn etwas davon auf Kohle vor dem Löthrohre geschmolzen wird.

Eigenschaften. Es besitzt eine beinahe silberweisse Farbe, ein blättriges Gefüge, einen beträchtlichen Glanz, zeigt auf der Oberfläche, wenn es nach dem Schmelzen ruhig erkalten konnte, einen krystallinischen, strahligen Stern, auch kleine octaëdrische Flächen, ist sehr spröde und lässt sich pulvern. Es schmilzt bei 432°C. kocht zwar erst in der Weissglühhitze, verdampft aber schon in der Rothglühhitze, und bildet beim Zutritt der Luft weisse dicke Dämpfe von Antimonoxyd, die sich in weissen, glänzenden Nadeln an kalten Gegenständen, sowie auf dem erkaltenden Antimon selbst zum Theil verdichten. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es ziemlich luftbeständig und besitzt ein spec. Gew. von 6,71. Das beste Lösungmittel des Antimons ist Königswasser. Durch Salpetersäure wird es oxydirt, aber nicht aufgelöst.

Prüfung. Ein reines Antimonmetall muss sich beim Erhitzen vor dem Löthrohre vollständig verflüchtigen und dabei keinen knoblauchartigen Geruch wahrnehmen lassen, sonst enthält es Arsen oder andere nicht flüchtige Metalle. Kupfer, Eisen, Blei und Arsen können erkannt werden, wenn man gepulvertes Antimon mit verdünnter Salpetersäure übergiesst, die Einwirkung der Säure durch Wärme unterstützt, die Flüssigkeit sodann von dem weissen Antimonoxyde abfiltrirt, und hierauf in mehreren Abtheilungen mit schwefelsaurem Natron, salpetersaurem Silberoxyde, Kaliumeisencyanür und Schwefelcyankalium prüft. Ein weisser Niederschlag mit dem ersten zeigt Blei, ein gelber mit dem zweiten arsenige Säure, ein rothbrauner mit dem dritten Kupfer, und ein blauer mit dem vierten Eisen an.

2) Antimonoxyd. Spiessglanzoxyd.

Stibium oxydatum.

$$Sb_2 O_3 + Aq. = 162,24.$$

Darstellung. Unter den verschiedenen Methoden zur Darstellung des Antimonoxyds, die ein mehr oder weniger reines Antimonoxyd liefern, ist die folgende Methode die bequemste, billigste, und liefert nach Wittstein das reinste Präparat.

Man übergiesst in einem Kolben 12 Theile rohes Schwefelantimon mit 48 Theilen roher Salzsäure von 1,30 sp. G., erwärmt den Kolben im Sandbade, fügt sodann nach und nach 6 Theile Salpetersäure von 1,20 sp. G. hinzu und digerirt solange, bis im obern Theile des Kolbens

keine rothbrauuen Dämpfe mehr wahrgenommen werden, worauf man die Solution erkalten lässt. Man vermischt sie nun unter Umrühren mit etwa 24 Theilen, oder mit soviel destillirtem Wasser, als dieselbe, ohne milchig zu werden, aufnehmen kann und filtrirt sie. Das Filtrat giesst man jetzt in ein Gefäss, in welchem sich gegen 400—500 Theile Wasser befinden, rührt es mit diesem gut zusammen, lässt absetzen, und entfernt hierauf die Flüssigkeit vom Niederschlage, übergiesst ihn abermals mit Wasser und lässt absetzen, und wiederholt dieses Auswaschen so lange, bis das Wasser nicht mehr sauer reagirt und durch Schwefelcyankalium keine Röthung mehr erleidet.

Der auf diese Weise vollständig ausgewaschene weisse, breiige Niederschlag wird in einer Porzellanschale noch mit 2 Theilen zerriebenem krystallisirten kohlensauren Natron digerirt, hierauf solange mit destillirtem Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr auf salpetersaures Silber reagirt, endlich auf einem leinenen Seihetuche gesammelt, schwach gepresst und in gelinder Wärme getrocknet. Er enthält ohngefähr 9 Theile Antimonoxydhydrat.

Bei dieser Behandlung wird das Schwefelantimon unter Entbindung von Schwefelwasserstoffgas in Antimonchlorid verwandelt. Die im rohen Schwefelantimon befindlichen Schwefelmetalle, als Schwefelkupfer, Schwefelblei, Schwefeleisen, Schwefelarsen werden aber ebenfalls zersetzt und in Chloride verwandelt. Da sich nun das Antimonchlorid beim Vermischen mit einer grossen Menge Wasser vollständig zersetzt, dergestalt, dass unter Wasserzerlegung Antimonoxyd und Salzsäure gebildet wird, wobei das Antimonoxyd als ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver zu Boden fällt, so können die andern Chloride und die Salzsäure durchs Auswaschen mit Wasser vollständig entfernt werden, da sie durch dasselbe keine Zersetzung erleiden.

Der Niederschlag ist noch ein basisches Salz, besteht aus 9—10 p. C. Antimonchlorid und 90—91 p. C. Antimonoxydhydrat, und entspricht nach Wittsteins Untersuchungen nahezu der Formel 13 $(Sb_2 O_3 + HO) + Sb_2 Cl_5$. Durchs Digeriren desselben im noch nassen, breiigen Zustande mit kohlensaurem Natron, wird das Antimonchlorid zersetzt, es entsteht Chlornatrium und Antimonoxyd, letzteres vereinigt sich als Hydrat mit dem übrigen, ersteres aber bleibt gelöst und wird mit dem etwa zuviel angewandten kohlensauren Natron durchs Auswaschen mit Wasser entfernt. Wenn das rohe Schwefelantimon Blei enthält, so wird es ebenfalls in Bleichlorid verwandelt, fällt aber als solches, wegen seiner Schwerlöslichkeit, beim Vermischen der ganzen Solution mit Wasser bis zur anfangenden Trübung heraus und kann gesondert werden.

Eigenschaften. Das Antimonoxydhydrat besitzt eine weisse Farbe, löst sich mit Leichtigkeit in Salzsäure und in Weinsäure, verliert beim Erhitzen sein Hydratwasser, erscheint während des Glühens in einer pyrochemischen Glasröhre gelb, lässt sich sublimiren, und bildet nach dem Erkalten eine krystallinische weisse Masse. An der Luft verflüchtigt es sich in weissen Dämpfen und oxydirt sich zu antimoniger Säure $= Sb_2 O_4$. Die Lösung in Salzsäure wird beim Vermischen mit

Wasser in oben beschriebener Weise wieder zersetzt, die Lösung in Weinsäure lässt sich jedoch ohne Zersetzung mit Wasser vermischen.

Prüfung. Ein reines Antimonoxyd muss die angeführten Eigenschaften besitzen und damit geschütteltes Wasser darf weder sauer noch basisch reagiren, auch eine salpetersaure Silberauflösung nicht trüben und beim Verdampfen keinen Rückstand hinterlassen, sonst enthält es noch Antimonchlorid und ist nicht mit kohlensaurem Natron digerirt worden, oder es war nach der Digestion damit nicht gehörig ausgewaschen worden und enthält Kochsalz oder kohlensaures Natron. Auf Verunreinigungen mit Metallen wird es auf die beim Antimonmetall beschriebene Weise geprüft. Seine Lösung in Weinsäure und in Salzsäure, besonders wenn man letztere mit Weinsäure versetzt hat, um die Zersetzung beim Verdünnen mit Wasser zu vermeiden, wird durch Schwefelwasserstoffgas vollständig zersetzt und Schwefelantimon von braunrother Farbe (Kermes minerale) daraus abgeschieden.

3) Antimonige Säure. Gewaschenes schweisstreibendes Spiessglanzoxyd.

Antimonium diaphoreticum ablutum. Acidum stibiosum.

$$Sb_2 O_4 = 145,24.$$

Darstellung. Das Antimon bildet, wie Bd. 2. S. 121 bemerkt worden ist, ausser dem beschriebenen Oxyde, mit Sauerstoff auch zwei Säuren, Antimonige- und Antimonsäure. Im reinen isolirten Zustande sind diese Säuren nicht officinell, sie kommen aber beide und besonders die antimonige Säure in einem jetzt wohl, wegen seiner unsichern Wirkung wenig gebraucht werdenden Präparate, in dem Antimonium diaphoreticum vor.

Soll dasselbe rein und möglichst gleichförmig in seiner Zusammensetzung ausfallen, so trägt man eine Mischung, aus 1 Theile fein gepulvertem reinen Antimonmetall mit $2^1/_4$ Theilen trocknem Salpeter löffelweis in einen glühenden, hessischen Schmelztiegel und lässt die Masse nach der Verpuffung noch eine halbe Stunde lang rothglühen. Sie wird hierauf noch heiss mit einem eisernen Spatel herausgenommen, nach dem Erkalten möglichst fein zerrieben, mit Wasser übergossen, mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaction versetzt und eine Zeit lang unter öfterem Umrühren digerirt. Endlich wird das weisse Pulver solange mit Wasser ausgewaschen, bis dieses nicht mehr auf salpetersauren Baryt reagirt und hierauf getrocknet.

Beim Verpuffen der oben genannten Mischung wird das Antimon durch den Sauerstoff der sich dabei zersetzenden Salpetersäure zu Antimoniger- und zu Antimonsäure oxydirt, und durch Vereinigung dieser Säuren mit dem aus dem Salpeter freigewordenen Kali wird antimonig- u. antimonsaures Kali gebildet. Wird die verpuffte Masse nachher mit gewässerter Schwefelsäure digerirt, so werden diese Verbindungen wieder zersetzt, die Antimonige- und die Antimonsäure scheiden sich als weisse, in Wasser unauflösliche Hydrate ab, das gebildete

schwefelsaure Kali und der vielleicht noch vorhandene partiell zersetzte Salpeter aber werden durchs Auswaschen mit Wasser entfernt.

Bei Anwendung des obigen Mischungsverhältnisses von Antimon und Salpeter wird das Antimon grösstentheils in antimonige Säure verwandelt; wird die Quantität des Salpeters verdoppelt, so wird das Antimon in Antimonsäure-, und wird sie bedeutend vermindert, nur in Antimonoxyd verwandelt. Ehemals wendete man ein unreines Antimonmetall, oder auch wohl nur das rohe Schwefelantimon an. Hob man die verpuffte Masse im noch unausgewaschenen Zustande auf, so wurde sie Antimonium diaphoreticum non ablutum genannt. Es ist begreiflich, dass nach diesen alten Methoden Präparate von sehr unsicherer Wirkung erhalten werden mussten, Präparate, die ausser den Oxyden der beim reinen Antimon angeführten, im rohen Schwefelantimon enthaltenen Metalle, auch noch das heftiges Erbrechen erregende Antimonoxyd enthalten konnten.

Eigenschaften. Das Antimonium diaphoreticum ablutum nach vorstehender Methode bereitet, ist ein Gemeng von den Hydraten der beiden Säuren, jedoch im überwiegenden Verhältniss von antimoniger Säure und enthält gewöhnlich noch etwas unzersetztes antimonigsaures und antimonsaures Kali. Es erscheint als ein zartes, weisses, geruch- und geschmackloses Pulver und kann durch anhaltendes Glühen ganz in antimonige Säure verwandelt werden, da die Antimonsäure hiedurch in antimonige Säure übergeführt wird.

4) Flüssiges Antimonchlorid. Saures salzsaures Antimonchlorid.

Liquor Stibii chlorati. Stibium chloratum hydrochloricum.

$$Sb_2\,Cl_3 + x\,ClH + x\,Aq.$$

Darstellung. Man bereitete früher ein Antimonchlorid durch Destillation eines Gemengs von Quecksilberchlorid mit Antimonmetall oder mit Schwefelantimon, das eine butterähnliche Consistenz besass und Spiessglanzbutter, Butyrum antimonii, genannt wurde. Jetzt wendet man ein Präparat an, das als ein saures Antimonchlorid zu betrachten ist und tropfbarflüssig erscheint.

Man löst reines Antimonoxyd in Salzsäure und setzt der Lösung so viel Wasser zu, bis sie das in der Landespharmacopöe bestimmte specifische Gewicht erlangt hat. Beim Behandeln des Antimonoxydes mit Salzsäure entsteht durch wechselseitige Zersetzung Antimonchlorid und Wasser. Es erfolgt aber erst die vollständige Bildung und Lösung des Antimonchlorids bei einem Ueberschusse von Salzsäure, so dass also dadurch ein saures Chloridsalz gebildet wird. Diese Lösung ist specifisch schwerer, also concentrirter, als sie von den Pharmacopöen verlangt wird und wird deshalb noch mit der erforderlichen Menge Wasser vermischt. Erhitzt man die concentrirte Lösung in einer Retorte und wechselt die Vorlage, wenn ein Tropfen der übergehenden Flüssigkeit auf einem kalten Körper erstarrt, mit einer andern, so geht

bei fortgesetzter Destillation wasserfreies Antimonchlorid (Butyrum antimonii) über.

Wenn man 1 Theil gepulvertes rohes Schwefelantimon in 4 Theilen Salzsäure unter Mitwirkung von ½ Th. Salpetersäure auf die beim Antimonoxyde angezeigte Weise auflöst, die Lösung filtrirt und das Filtrat in einer Retorte so weit abdestillirt, bis ein Tropfen auf einer kalten Fläche erstarrt, sodann die Vorlage wechselt und beinahe bis zur Trockene fortdestillirt, so bekömmt man in diesem Destillate ebenfalls ein reines Antimonchlorid, das man entweder für sich aufbewahren, oder mit Salzsäure versetzen und so weit mit Wasser verdünnen kann, bis die Flüssigkeit das vorgeschriebene spec. Gewicht zeigt.

Die Chloride des Kupfers, Bleies und Eisens bleiben bei diesem Verfahren in der Retorte zurück, das Arsenchlorid ist aber in der ersten Vorlage, da es sehr flüchtig ist, nebst der freien Salzsäure enthalten.

Eigenschaften. Das reine wasserfreie Antimonchlorid ist eine durchscheinende, farblose Krystallmasse, die schon bei 72° C. zu einem durchsichtigen Oele schmilzt, bei 230° C. siedet, destillirt werden kann und nach dem Erkalten wieder krystallinisch erstarrt. An der Luft absorbirt es Feuchtigkeit, mit Wasser zusammengebracht zerfällt es in Antimonoxydhydrat, etwas Antimonchlorid und Salzsäure. Das Antimonoxydhydrat fällt in Verbindung mit Antimonchlorid $= 13\ (Sb_2O_3) + Sb_2Cl_3$ heraus und wurde früher mit dem Namen Algarothpulver, Pulvis Algarothi, belegt.

Das saure salzsaure Antimonchlorid bildet eine farblose, sehr ätzend wirkende Flüssigkeit, die erst beim Vermischen mit vielem Wasser in gleicher Weise wie das reine Antimonchlorid milchig getrübt und zersetzt wird. Es ist eine Lösung von Antimonchlorid in gewässerter Salzsäure und wird deshalb mit der Formel $Sb_2Cl_3 + x\ ClH + x\ Aq.$ bezeichnet, während das wasserfreie Antimonchlorid aus 2 At. Stibium und 3 At. Chlor besteht und durch die Forme $Sb\ Cl_3 = 235{,}65$ ausgedrückt wird.

5) Schwarzes Schwefelantimon.

Stibium sulphuratum nigrum.

$$Sb_2S_3 = 177{,}60.$$

Darstellung. Das schwarze Schwefelantimon kömmt in der Natur als Grauspiesglanzerz häufig vor und wird im Grossen von Gangarten von Quarz, Kalkspath, Schwerspath etc. dadurch abgeschieden, dass man das gepochte Erz in Töpfen mit einem durchlöcherten Boden, die man auf andere stellt, ausschmilzt. Die Gangart bleibt im oberen Topfe zurück, das leichtschmelzbare Grauspiesglanzerz sickert dagegen durch die im Boden befindlichen Oeffnungen in das darunter befindliche Gefäss und erstarrt daselbst zu einer grauschwarzen, nadelförmig krystallisirten Masse, die einen metallischen Glanz besitzt, stark abfärbt und sich leicht pulvern lässt. Es wird in abgestutzten Kugeln, von der Form der Gefässe herrührend, unter den Namen schwarzes Schwefelspies-

glanz, rohes Schwefelantimon, Antimonium crudum, in den Handel gebracht.

Zum Arzneigebrauche darf es nicht angewendet werden, da es Schwefelkupfer, Schwefeleisen, Schwefelblei und Schwefelarsen enthält. Zu diesem Behufe muss das Schwefelantimon durchs Zusammenschmelzen von reinem Antimonmetall und Schwefel in einem hessischen Schmelztiegel besonders dargestellt werden. Man gibt eine Mischung von $2^3/_4$ Theilen fein gepulvertem reinen Antimon mit 1 Th. Schwefelblumen in einen Schmelztiegel, drückt das Pulver ziemlich stark zusammen und bedeckt es mit einer Lage von verknistertem Kochsalz, den Tiegel aber mit einem gutschliessenden Deckel und erhitzt ihn eine halbe Stunde lang bis zum Rothglühen.

Schwefel und Antimon verbinden sich hiebei leicht mit einander, und bilden nach dem Erkalten eine strahlig krystallinische Masse, die man von der geschmolzenen Kochsalzdecke durch Wasser, so wie von etwas Antimonmetall, das gewöhnlich unten ansitzt, durch einen Hammerschlag trennt. Die Bedeckung mit Kochsalz soll theils das Hinzukommen der Luft, theils das Entweichen von Schwefel verhindern.

Eigenschaften. Das auf vorstehende Art erhaltene schwarze Schwefelantimon lässt sich leicht pulvern, ist geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, hat ein spec. Gewicht von 4,6, besteht aus 2 At. Antimon und 3 At. Schwefel und wird im fein gepulverten Zustande unter den Namen Antimonium sulphuratum nigrum laevigatum s. praeparatum verordnet. Man verwandelte dasselbe früher auf einem Präparirsteine unter einem Zusatz von Wasser in ein zartes unfühlbares Pulver.

Prüfung. Wenn es mit reinen Materialien dargestellt worden war, so ist eine Prüfung unnütz, das mit Wasser auf dem Präparirsteine erhaltene Präparat enthält jedoch nicht selten etwas Antimonoxyd, das sich dabei gebildet hat. Wenn man es mit Wasser und etwas saurem weinsauren Kali kocht, so wird das Antimonoxyd gelöst und kann in der filtrirten Flüssigkeit an dem orangefarbenen Niederschlage erkannt werden, der durch Schwefelwasserstoffgas hervorgerufen wird. Oxydfreies Schwefelantimon verhält sich gegen eine Weinsteinlösung indifferent. Es ist deshalb angemessener das Präparat nicht mit Wasser auf dem Präparirsteine, sondern durchs Pulvern und Absieben durch ein feines Florsieb herzustellen.

6) Rothbraunes Schwefelantimon. Mineralkermes.

Stibium sulphuratum rubeum. Kermes minerale.

$$Sb_2S_3 + Aq. = 186{,}60.$$

Darstellung. Man bekommt, je nach den zur Darstellung dieses Präparates gegebenen Vorschriften, einen antimonoxydfreien, oder einen mehr oder weniger antimonoxydhaltigen und mithin auch mit verschiedenen Wirkungen auf den Organismus begabten Mineralkermes, Es ist sicherlich am zweckmässigsten das Präparat oxydfrei herzustellen, da das Antimonoxyd so energische, brechenerregende Wirkungen besitzt.

Ein rothbraunes Schwefelantimon frei von Antimonoxyd gewinnt man auf folgende Weise:

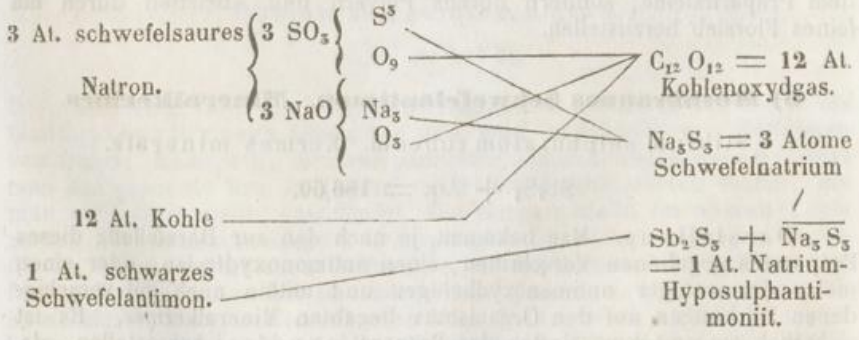
Man schmilzt ein Gemeng von 8 Theilen trockenem gepulverten schwefelsauren Natron mit 6 Theilen schwarzem Schwefelantimon und $2^1/_2$ Theilen Holzkohlenpulver in einem gut bedeckten, zu zwei Drittheilen damit angefüllten Graphit- oder hessischen Schmelztiegel, giesst die rothglühende Masse, wenn sie vollkommen ruhig fliesst, in einen trockenen, eisernen Mörser, pulvert sie gröblich und kocht sie hierauf in einem eisernen Kessel mit ihrer 30—40fachen Gewichtsmenge Wasser etwa $^1/_2$ Stunde lang, worauf man siedend heiss filtrirt, das Filtrat noch mit etwa 150 Theilen Wasser verdünnt und endlich zu dieser Flüssigkeit, so lange sich noch ein Niederschlag einstellt, unter stetem Umrühren, gewässerte reine Schwefelsäure gibt. Man sondert sodann durchs Sedimentiren den Niederschlag von der Flüssigkeit, wäscht ihn gehörig aus und trocknet ihn in gelinder Wärme.

Das obige Mischungsverhältniss entspricht nahe 1 At. Schwefelantimon, 3 At. schwefelsaurem Natron und 12 At. Kohle. Beim Schmelzen wird das schwefelsaure Natron durch die Kohle desoxydirt, es entstehen 12 At. Kohlenoxydgas, welche bei ihrem Entweichen ein Aufschäumen der Masse veranlassen, und 3 At. Schwefelnatrium. Letztere vereinigen sich mit dem Schwefelantimon, das in diesem Processe nicht zersetzt wird, zu einem Schwefelsalze, dem Natrium-Hyposulphantimoniit $= Sb_2S_3 + 3\ NaS$, das leicht löslich in Wasser ist und durch Hinzufügung von verdünnter Schwefelsäure dergestalt zersetzt wird, dass sich unter Wasserzerlegung 3 At. schwefelsaures Natron und 3 At. Schwefelwasserstoffgas bilden, während gleichzeitig das Schwefelantimon in Verbindung mit 1 Atom Wasser, in Gestalt eines lockeren, rothbraunen Pulvers $= Sb_2S_3 + Aq.$ herausfällt.

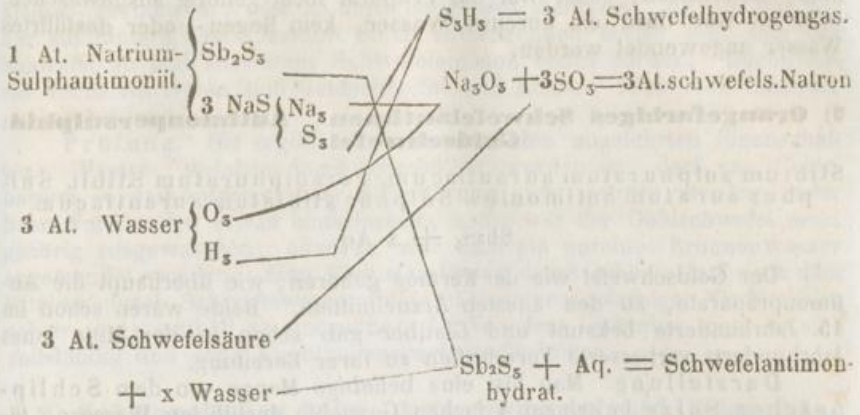
Wegen der bedeutenden Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas ist die Präcipitation im Freien, oder unter einem Schornsteine vorzunehmen.

Das Schema A versinnlicht den Vorgang beim Schmelzen, das Schema B aber bei der Präcipitation:

A.



B.



Ein antimonoxydfreies Schwefelantimon gewinnt man auch durch Präcipitation einer Brechweinsteinlösung, oder einer mit Weinsäure versetzten Lösung von Antimonchlorid durch Schwefelwasserstoffgas; allein der aus Brechweinstein gefällte Kermes lässt sich nur mühsam von dem auftretenden sauren weinsauren Kali durchs Auswaschen sondern und der aus der Antimonchloridlösung bereitete enthält etwas basisches Antimonchlorid. Wenn man schwarzes Schwefelantimon mit kohlensaurer Natron- oder Kalilösung kocht, hierauf noch siedend heiss filtrirt und das Filtrat in Gefässe mit kaltem Wasser gelangen lässt, so scheidet sich ebenfalls ein Kermes ab, der aber neben Antimonoxyd auch Spuren von Kali oder Natron enthält.

Eigenschaften. Das braunrothe Schwefelantimon ist ein zartes, geruch- und geschmackloses, dunkel braunrothes Pulver, unauflöslich in Wasser und Weingeist, löslich dagegen in Aetzlauge, so wie in Salzsäure. In letzterer löst es sich unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas auf und die Auflösung trübt sich beim Vermischen mit Wasser. In einer pyrochemischen Glasröhre langsam erhitzt, entweicht zuerst das Wasser und beschlägt den vordern Theil der Glasröhre, hierauf schmilzt das Pulver zu schwarzem Schwefelantimon zusammen und es legt sich eine Spur von Schwefel vor der erhitzten Stelle an, indem sich etwas Schwefelantimon dabei zersetzt.

Prüfung. Die angeführten Eigenschaften zeigen schon die Reinheit des Präparates an. Sondert sich beim Erhitzen in der Glasröhre viel Schwefel ab, so enthält dasselbe noch eine höhere Schwefelungsstufe des Antimons, die hier in Schwefel und schwarzes Schwefelantimon zerfällt. Gibt eine Lösung von Weinsäure, die man damit erhitzt hat, durch Schwefelwasserstoffgas einen rothbraunen Niederschlag, so enthielt der Kermes Antimonoxyd, das von der Weinsäure gelöst wurde; denn Schwefelantimon wird von dieser Säure nicht zersetzt. Vor dem Löthrohre auf Kohle muss der Kermes sich vollständig verflüchtigen und keinen knoblauchartigen Geruch verbreiten, sonst enthält er Schwefelar-

sen. Damit geschütteltes Wasser darf beim Verdampfen keine Salzrückstand hinterlassen, sonst war das Präparat nicht gehörig ausgewaschen, oder es war dazu ein unreines Wasser, kein Regen- oder destillirtes Wasser angewendet worden.

7) Orangefarbiges Schwefelantimon. Antimonpersulphid. Goldschwefel.

Stibium sulphuratum aurantiacum. Persulphuretum Stibii. Sulphur auratum antimonii s. Sulphur stibiatum aurantiacum.

$$Sb_2S_5 + x\ Aq.$$

Der Goldschwefel wie der Kermes gehören, wie überhaupt die Antimonpräparate, zu den ältesten Arzneimitteln. Beide waren schon im 15. Jahrhunderte bekannt und Glauber gab schon in der Mitte jenes Jahrhunderts verbesserte Vorschriften zu ihrer Bereitung.

Darstellung. Man löst eine beliebige Menge von dem Schlippeschen Salze in seinem 4 fachen Gewichte destillirten Wassern, filtrirt die Lösung, vermischt sie hierauf mit ihrem 10fachen Volumen Wasser, und fügt endlich in kleinen Portionen, unter stetem Umrühren, so lange verdünnte, arsenfreie Schwefelsäure hinzu, bis kein Aufbrausen mehr stattfindet und die Flüssigkeit sauer reagirt. Wenn sich durchs Decantiren der orangefarbige Niederschlag abgelagert hat, wird die darüber stehende Flüssigkeit entfernt, neues Wasser aufgegossen, und diese Operation mehrmals wiederholt, worauf man ihn endlich auf ein Filter, bei grossen Quantitäten in Spitzbeutel gibt und solange mit reinem Regen- oder destillirtem Wasser auswäscht, bis dasselbe von einer Chlorbariumlösung nicht mehr getrübt wird. Der Niederschlag wird sodann schwach gepresst und in gelinder Wärme getrocknet.

Das Schlippesche Salz oder das Schwefelnatrium-Antimonpersulphid enthält in seinem krystallisirten Zustande 3 At. Schwefelnatrium, 1 At. Antimonpersulphid und 18 At. Krystallisationswasser $= 3\ NaS + Sb_2S_5 + 18\ Aq$. Wird es zuerst in seiner 4fachen Gewichtsmenge Wasser gelöst, bei möglichster Abhaltung der Luft filtrirt und das Filtrat hierauf erst mit einer grösseren Quantität Wasser vermischt, so bekömmt man eine klare Lösung, die ein gleichförmiges reines Präcipitat beim Hinzufügen von Schwefelsäure liefert. Wie beim Kermes bereits erläutert worden, wird auch hier unter Wasserzersetzung das Schwefelnatrium in schwefelsaures Natron verwandelt und das Antimonpersulphid fällt in Verbindung mit Wasser als Goldschwefel zu Boden.

Eigenschaften. Der Goldschwefel bildet ein orangefarbiges, zartes geruch- und geschmackloses Pulver. Er löst sich vollkommen in Kalilauge und in Aetzammoniakflüssigkeit auf. Durch concentrirte Salzsäure wird er beim Erhitzen in Schwefel und Antimonsulphid zersetzt, ersterer scheidet sich ab, letzteres aber löst sich in Salzsäure und bildet Schwefelwasserstoffgas und Antimonchlorid. Verdünnte Salzsäure wirkt nicht auf Goldschwefel ein, auch ist er völlig unlöslich in Wasser und Alkohol. Beim Erhitzen in einer pyrochemischen Glasröhre zerfällt er in schwarzes Schwefelantimon und in Schwefel. Zuerst scheidet sich

Wasser ab und legt sich im vordersten offenen Ende der Glasröhre in kleinen Tropfen an, oder es verflüchtigt sich theilweise; unmittelbar vor der am hintern geschlossenen Ende schmelzenden Masse legt sich der Schwefel an und schwarzes Schwefelantimon bleibt zurück. Durch dieses Verhalten lassen sich Goldschwefel und Kermes leicht von einander unterscheiden.

Prüfung. Sie ergibt sich schon aus den angeführten Eigenschaften. Wasser, welches damit geschüttelt worden ist, darf von Chlorbarium — und salpetersaurer Silberlösung nicht getrübt werden, oder beim Verdampfen etwas hinterlassen, sonst war der Goldschwefel nicht gehörig ausgewaschen, oder es war dazu ein unreines Brunnenwasser angewendet worden. Eine Weinsteinlösung damit erhitzt, darf nach dem Filtriren durch Schwefelwasserstoffgas keinen orangefarbigen Niederschlag geben, sonst enthält er Antimonoxyd. Vor dem Löthrohre muss er sich vollständig und ohne Knoblauchgeruch verflüchtigen.

8) Schlippe'sches Salz. Antimonpersulphid-Schwefelnatrium. Schwefelantimon-Schwefelnatrium.

Sal Schlippianum. Sulphuretum Natrii et Stibii. Natrium sulphantimoniatum.

$$3\ NaS + Sb_2\ S_5 + 18\ Aq. = 489{,}23.$$

Darstellung. Dieses Salz wurde vom Apotheker Schlippe entdeckt und wird auf folgende Weise dargestellt. Man kocht die Behufs der Darstellung des Mineralkermes (s. d. Artikel) erhaltene geschmolzene und gepulverte Masse mit 30 Theilen Wasser in einem eisernen Kessel unter Zusatz von $1^1/_2$ Gewichtstheilen Schwefelblumen $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden, filtrirt hierauf noch siedend heiss, und verdampft die Flüssigkeit in einer Porzellanschale so weit, bis eine herausgenommene Probe nach dem Erkalten zu krystallisiren beginnt. Sie wird nun abermals heiss filtrirt und in einer gut bedeckten Schale mehrere Tage lang an einen kalten Ort zum Krystallisiren hingestellt. Die Krystalle lässt man in einem bedeckten Trichter abtropfen, trocknet sie zwischen Fliesspapier möglichst ab und hebt sie in sehr gut verschlossenen Gläsern auf, wenn man sie nicht zur Bereitung des Goldschwefels sogleich zu benutzen wünscht. Die noch übrige Lauge wird abermals verdunstet, die Krystalle werden in gleicher Weise behandelt, die Mutterlauge aber giesst man weg.

Beim Artikel Mineralkermes ist bereits angeführt worden, dass die Lösung der geschmolzenen Masse eine Verbindung von 3 At. Schwefelnatrium mit 1 At. Antimonsulphid $= 3\ NaS + Sb_2\ S_3$ enthält. Werden nun noch $1^1/_2$ Gewichtstheile Schwefel hinzugefügt, eine Gewichtsmenge, die im Verhältniss der angewandten Ingredienzien nahe 2 At. Schwefel entspricht, so wird dieser Schwefel, ohne dass dabei eine höhere Schwefelungsstufe des Natriums gebildet würde, vom Schwefelantimon aufgenommen, es wird dieses in Antimonpersulphid $= Sb_2\ S_5$ verwandelt und krystallisirt nun in Verbindung mit den 3 At. Schwefelnatrium und 18 At. Wasser nach dem Verdampfen und Erkalten der Lösung heraus, so dass also dieses von Schlippe zuerst dargestellte Salz durch die Formel $3\ NaS + Sb_2\ S_5 + 18\ Aq.$ ausgedrückt werden

muss. Die nicht mehr krystallisirende Lauge wird weggegossen, weil sie Schwefelarsen enthält. Andere im angewandten rohen Schwefelantimon vorhandene Metalle als Schwefelkupfer, Schwefeleisen etc. wurden schon beim Kochen der geschmolzenen Masse mit Wasser abgeschieden und durchs Filtriren der Lauge beseitigt. Es ergibt sich hieraus, dass man aus dem Schlippe'schen Salze einen von andern Metallen freien und reinen Goldschwefel erhalten muss.

Eigenschaften. Das Schlippe'sche Salz krystallisirt in ziemlich grossen Tetraëdern, die einen Stich ins Gelbliche haben, sich leicht in heissem Wasser lösen, von kaltem Wasser 4 Theile zur Lösung erfordern, an der Luft sich zersetzen und deshalb in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt werden müssen. Man kann es als ein basisches Schwefelsalz betrachten, in welchem das Schwefelantimonpersulphid die Function der Säure, das Schwefelnatrium aber die der Basis vertritt. Eine Auflösung des Salzes wird durch gewässerte Säuren zersetzt und Goldschwefel präcipitirt.

9) Spiessglanzseife.

Sapo stibiatus s. antimonialis.

Darstellung. Die Spiessglanzseife gehört zu den veralteten und mit Recht gar nicht mehr oder nur selten angewendet werdenden Arzneimitteln, da sie nach den verschiedenen Vorschriften dargestellt, nicht nur verschieden constituirt ist, sondern sich auch sehr bald zersetzt und deshalb nur in geringer Menge vorräthig gehalten werden darf.

Nach den meisten Vorschriften wird 1 Theil Goldschwefel in heisser Aetzlauge gelöst, wozu 3 Theile Lauge von 1,333 sp. G. erforderlich sind, worauf man die Lösung mit ihrem doppelten Gewichte Wasser verdünnt, filtrirt, in dem Filtrate 6 Theile medicinische Seife auflöst und hierauf rasch bis zur Pillenconsistenz abdampft. Der Goldschwefel wird hiebei partiell zersetzt. Ein Theil desselben gibt seinen Schwefel an das Kalium der Aetzlauge ab und bildet Schwefelkalium, der Sauerstoff des zersetzten Kalis aber geht zum Antimon und bildet Antimonsäure, das Schwefelkalium verbindet sich hierauf mit dem unzersetzten Antimonpersulphid, die Antimonsäure aber mit dem Kali. Diese Wechselwirkung zwischen den Bestandtheilen der Spiessglanzseife dauert noch fort bei ihrer Aufbewahrung, obgleich in geringerem Grade, nnd ist mehr oder weniger weit vorgeschritten, je nachdem längere oder kürzere Zeit auf das Abdampfen, Filtriren, überhaupt auf die ganze Bereitung verwendet worden war. Mit der Zeit und besonders bei Einwirkung von Luft, wird das noch vorhandene Antimonschwefelpersulphid und das Schwefelkalium gänzlich zersetzt uud man findet antimonig- und antimonsaures Kali, schwefligsaures und schwefelsaures Kali in der Masse. Nach andern Vorschriften wird statt der Aetzkalilösung Aetznatronlösung dazu angewendet. Am zweckmässigsten erscheint die von Duflos gegebene Vorschrift, nach welcher 1 Theil Sclippe'sches Salz zu Pulver zerrieben, hierauf mit 1 Th. heissem Wasser übergossen und mit 3 Theilen Seifenpulver innig gemischt werden soll. Auf diese Weise lässt sich das Präparat stets frisch und in jeder Quantität herstellen. Dass zur Darstellung der Seife keine Metall-

gefässe angewendet werden dürfen, bedarf wohl kaum der Erwähnung.

Eigenschaften. Die Spiessglanzseife erscheint als eine grauweisse, bröckliche Masse; eine röthliche Farbe deutet auf Zersetzung hin und wird durch etwas Kali- oder Natronlösung beseitigt. Sie löst sich vollständig in Wasser und besitzt einen alkalischen ekelhaften Geschmack und einen schwach hepatischen Geruch.

F. Zinnhaltige Präparate.

Von den Präparaten des Zinns ist nur das Metall selbst in seinem gleichförmig zertheilten, im gefeilten Zustande, als Zinnfeile Limatura stanni officinell. Es muss zu diesem Präparate ein chemisch-reines Zinn angewendet werden, auch muss man die Zinnfeile absieben. Für das reinste Handelszinn gilt allgemein das ostindische oder das englische.

Die Verbindungen des Zinns mit Chlor und Schwefel, sowie die Sauerstoffzinnsalze sind nicht officinell und es ist, so viel hieher gehört, das Wesentlichste im 2. Bde. S. 122 darüber mitgetheilt worden.

Prüfung. Die gewöhnlichsten Verunreinigungen des Zinns bestehen in Kupfer, Blei, Eisen und Arsen. Wenn man arsenhaltige Zinnfeile in Salzsäure löst, so bleibt das Arsen in schwarzen Flocken ungelöst zurück, die an dem knoblauchartigen Geruche auf glühenden Kohlen als Arsen erkannt, oder auch in einer pyrochemischen Glasröhre mit Kali-Natronkohle geglüht, einen metallischen Arsenanflug geben. S. Bd. 3. S. 92.

Erhitzt man Zinnfeile in einer Porzellanschale mit Salpetersäure, verdünnt nachher die Lösung mit Wasser und filtrirt sie, so hinterbleibt das Zinnoxyd, das Kupfer, Eisen und Blei aber befinden sich in der Lösung und können nun darin durch schwefelsaures Natron, Schwefelcyankalium und Kaliumeisencyanür nachgewiesen werden.

G. Kupferhaltige Präparate.

Von den Kupferverbindungen sind nur wenige noch in der Arzneikunde im Gebrauch. Das metallische Kupfer ist im 2. Bde. S. 123, rücksichtlich seiner Gewinnung und seiner wesentlichsten Eigenschaften angeführt worden, in gleicher Weise auch die Verbindungen des Kupfers mit Sauerstoff, Chlor und Schwefel, sowie die Verbindungen des Kupferoxydes mit Schwefelsäure, Kohlensäure und arseniger Säure. S. 174 des 2. Bds. ist der Verbindungen der Essigsäure mit Kupferoxyd, des neutralen essigsauren Kupferoxydes und der basischen essigsauren Kupferoxydsalze, des Grünspans, in so weit es für dieses Werk erforderlich, gedacht worden. Die übrigen Kupferverbindungen gehören in das Gebiet der reinen oder der technischen Chemie, so dass nur noch ein officinelles Salz, das schwefelsaure Kupferoxyd-Ammoniak, zu betrachten ist.

Schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak.

Cuprum sulphurico — ammoniatum. Cuprum ammoniacale.

$$(NH_4\,O + SO_3) + (NH_3 + CuO) = 120{,}23.$$

Darstellung. Man löst in einem Porzellanmörser unter Umrühren und Reiben eine beliebige Menge reines krystallisirtes schwefelsaures Kupferoxyd in der dazu nothwendigen Menge von Aetzammoniakflüssigkeit auf, giesst sodann die Lösung in ein Cylinderglas und bringt mittelst einer mit einer engen Mündung versehenen Trichterröhre ein dem Volumen der Lösung gleiches Volum Weingeist von 80 bis 90 p. Ct. vorsichtig auf dieselbe, so dass sich die beiden Flüssigkeiten nicht mit einander vermischen, worauf man den Glascylinder mehrere Tage mit Blase verbunden an einem kühlen Orte der Ruhe überlässt.

Der Weingeist entzieht hier allmälig der Lösung das Wasser, so dass sich das gebildete Salz in regelmässiger Gestalt absondern kann.

Wird die Lösung des schwefelsauren Kupferoxydes in Ammoniakflüssigkeit mit dem Weingeiste vermischt und umgeschüttelt, so erfolgt die Abscheidung des Salzes augenblicklich, aber man gewinnt dadurch keine regelmässigen grossen Krystalle, sondern nur ein blaues krystallinisches Pulver, von dem man die Flüssigkeit absondert und dasselbe möglichst schnell zwischen Fliesspapier trocknet, d. h. dasselbe so lange zwischen mehrfach zusammengelegtem Fliesspapier sanft drückt, bis letzteres nicht mehr genetzt wird, worauf man es in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt. An der Luft oder in der Wärme darf es nicht getrocknet werden, weil es sich sonst zersetzt und Ammoniak verliert. Ist das Salz zum Arzneigebrauche bestimmt, so ist die letzte Bereitungsart der ersten vorzuziehen, indem das kleine krystallinische Pulver sich rascher und besser trocknen lässt, als die grossen regelmässig gebildeten Krystalle.

Es ist bekannt, dass sich das Kupferoxyd in Ammoniakflüssigkeit zu einer dunkelblauen Flüssigkeit auflöst, die man als ein basisches kupfersaures Ammoniumoxyd betrachten kann, denn sie enthält eine Verbindung von Kupferoxyd mit Ammoniak und Wasser, oder mit Ammoniumoxyd. Wird 1 At. schwefelsaures Kupferoxyd mit Ammoniakflüssigkeit, inwelcher nur 1 At. Ammoniak enthalten ist, zusammen gebracht, so entsteht ein grünlicher Niederschlag von Kupferoxydhydrat, die Flüssigkeit aber enthält das gebildete schwefelsaure Ammoniak oder Ammoniumoxyd, je nachdem man der einen oder anderen Ansicht über die Constitution der Ammoniaksalze huldigt. Trennt man nun das präcipitirte Kupferoxyd nicht von der darüber stehenden schwefelsauren Ammoniaklösung, sondern fügt ihr noch 1 At. Ammoniak in zugesetzter Ammoniakflüssigkeit zu, so tritt das Kupferoxyd mit diesem Ammoniak zusammen, löst sich und scheidet sich mit dem schwefelsauren Ammoniak zu einem Doppelsalze verbunden nach der Entziehung des Wassers krystallinisch ab.

Eigenschaften. Es krystallisirt in geschobenen vierseitigen, mit zwei Flächen zugespitzten Säulen von einer dunkel lasurblauen Farbe, löst sich in $1^1/_2$ Wasser, ist in Alkohol unauflöslich, dunstet an der Luft

Ammoniak aus und nimmt eine grüne Farbe an, weshalb es in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt werden muss. Schon beim Auflösen in einer grösseren Quantität Wasser, als es zur Lösung bedarf, erfolgt partielle Zersetzug des Salzes, indem sich hiebei ein hellblaues Pulver absondert, das eine geringere Menge Ammoniak enthält. Bei vorsichtigem Erhitzen des trocknen Salzes verflüchtigt sich alles Ammoniak und es hinterbleibt nur schwefelsaures Kupferoxyd. Durchs Abdampfen der Lösung des Salzes lässt es sich nicht gewinnen, sondern wird zersetzt. Man kann es zufolge seiner Bestandtheile betrachten entweder als eine Verbindung von 1 At. schwefelsaurem Ammoniumoxyd mit einem At. Kupferoxydammoniak $= (SO_3 + NH_4O) + CuO + NH_3)$, oder als eine Verbindung von 1 At. schwefelsaurem Ammoniak, 1 At. Kupferoxyd-Ammoniak und 1 At. Wasser $= (SO_3 + NH_3) + (CuO + NH_3) + Aq.$ oder endlich als eine Verbindung von 1 At. schwefelsaurem Kupferoxyd 2 At. Ammoniak und 1 At. Wasser $= SO_3 + CuO + 2\ NH_3 + Aq.$

Prüfung. Man erkennt die normale Beschaffenheit des Salzes schon an seiner lasurblauen Farbe und an seiner Löslichkeit in $1^1/_2$ Th. Wasser. Wird es mit Kalkhydrat zusammengerieben, so enwickelt sich Ammoniakgas. In einer Lösung von arseniger Säure bewirkt es einen gelblichgrünen Niederschlag von arsenigsaurem Kupferoxyd.

H. Wismuthhaltige Präparate.

1) Basisches salpetersaures Wismuthoxyd. Wismuthweiss.

Bismuthum oxydatum nitricum basicum. Magisterium Bismuthi.

$$(BiO + NO_5) + 2\ (BiO + Aq.) = 285{,}26.$$

Darstellung. Man gibt in einen Glaskolben oder in ein Becherglas reine Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. und trägt so lange zerstückeltes Wismuth in dieselbe, bis sich nichts mehr auflöst, erwärmt hierauf die Lösung und setzt in kleinen Antheilen noch Wismuthmetall zu, bis dasselbe nicht mehr angegriffen wird und anfängt sich mit einem weissen Pulver, mit basisch salpetersaurem Wismuthoxyd, zu bedecken. Auf 1 Gewichtstheil Wismuthmetall sind höchstens 4 Gewichtstheile Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. erforderlich, wenn man eine zu starke Erhitzung der Flüssigkeit vermeidet.

Man vermischt nun die klare Lösung mit der Hälfte ihres Gewichts destillirten Wasser, befreit sie durch Decantiren und Filtriren von darin schwimmenden grauen Flocken und von ungelösten Metalltheilchen, und verdampft sie entweder zur Krystallisation, worauf man die erhaltenen Krystalle mit ihrem 24fachen Gewichte destillirten Wasser behandelt, wie Bd. 2. S. 125 angezeigt ist, oder man giesst auch die Lösung unter Umrühren in destillirtes Wasser, das sich in einem Glascylinder befindet und ohngefähr 20mal das Volumen der Lösung übersteigt. Das dadurch sich niederschlagende, kleine krystallinische weisse Pulver wird durch ruhiges Hinstellen von der Flüssigkeit gesondert, letztere abgegossen, ersteres aber auf ein Filter gegeben und mit eben so viel Wasser als die

ganze Flüssigkeit betrug, ausgewaschen und hierauf in gelinder Wärme an einem von Schwefelwasserstoffgas freien Orte getrocknet.

Bei dem Zusammenkommen von Salpetersäure und Wismuthmetall wird erstere partiell zersetzt. Ein Theil derselben gibt Sauerstoff an Wismuthmetall ab, verwandelt es in Wismuthoxyd, das sich in unzersetzter Salpetersäure auflöst, während das dabei gebildete Stickstoffoxydgas entweicht, an der Luft aber Sauerstoff aufnimmt sich zu Untersalpetersäure oxydirt und in rothen Dämpfen sichtbar wird. Wenn die Lösung eine gelbliche oder grünliche Farbe zeigt, so rührt diese von einem Kupfer- oder Eisengehalte her, was indess nichts auf sich hat, da die Oxyde dieser Metalle beim spätern Verdünnen der Lösung durch Wasser nicht präcipitirt werden. Die grauen Flocken bestehen aus Schwefel und kommen von etwas Schwefelwismuth her, das bei der Einwirkung der Salpetersäure zersetzt wurde. Beim Vermischen der filtrirten Lösung mit einer grösseren Menge Wasser zersetzt sich dieselbe in ein basisches und in saures Wismuthsalz, das basische fällt wegen seiner Schwerlöslichkeit heraus, das saure aber ist leichtlöslich und hinterbleibt im Wasser. Nimmt man an, dass sich in der Lösung 4 At. salpetersaures Wismuthoxyd befinden, so vereinigen sich 3 At. Wismuthoxyd mit 1 At. Salpetersäure und 2 At. Wasser und fallen als basisches salpetersaures Wismuthoxyd heraus, ein Salz, das aber als aus 1 At. neutralem salpetersaurem Wismuthoxyd und 2 At. Wismuthoxydhydrat constituirt angenommen, und durch die Formel $(NO_5 + BiO) + 2\,(BiO + Aq.)$ ausgedrückt wird*). In der Flüssigkeit bleibt das saure Salz gelöst, das aus 1 At. Wismuthoxyd und 3 At. Salpetersäure zusammengesetzt ist $= BiO + 3\,NO_5$.

Eigenschaften. Es besteht aus einem Aggregate von kleinen schuppigen und nadelförmigen Krystallen, die eine blendend weisse Farbe und einen seidenartigen Glanz, besonders in Wasser suspendirt zeigen. In Wasser ist es schwerlöslich, in Salpetersäure leichtlöslich und ausserordentlich empfänglich für Schwefelwasserstoffgas, wodurch es gelb, braun und endlich schwarz unter Bildung von Schwefelwismuth gefärbt wird. Beim Erhitzen in einem Porzellantiegel entweicht die Salpetersäure und das Wasser; es wird gelb, dann braun, erscheint aber nach dem Erkalten wieder gelb, ein reines Wismuthoxyd darstellend.

Prüfung. Ausser seinem angeführten Verhalten muss es sich ruhig, ohne Aufbrausen, in Salpetersäure lösen, und die Lösung darf weder von salpetersaurem Baryt, noch von salpetersaurem Silber, noch von Schwefelsäure getrübt werden, sonst deutet dies auf Schwefelsäure, Salzsäure und Blei hin. Präcipitirt man aus der salpetersauren Lösung durch Schwefelwasserstoffgas das Wismuth und verdampft die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit in einer Porzellanschale, so darf kein Rückstand hinterbleiben. Er kann unter andern Kalk enthalten, wenn das Präparat mit Kreide verfälscht war.

---

*) Die in Bd. II. S. 125 angegebenen Formel ist nach dieser hier gegebenen zu berichtigen.

I. Bleihaltige Präparate.

Das Blei, seine Oxyde, seine Verbindungen mit Chlor, sowie das kohlensaure und essigsaure Bleioxyd werden im Grossen gewonnen, erscheinen als Handelsartikel, werden daher vom Apotheker in der Regel nicht dargestellt, sondern gekauft und höchstens gereinigt, bevor sie zu verschiedenen Zwecken verwendet werden. Sie sind bereits Bd. 2. S. 125 und S. 174 erwähnt worden.

1) Bleioxyd. Gelbes Bleioxyd. Bleiglätte. Silberglätte.

Plumbum oxydatum. Plumbum oxydatum citrinum. Litharyrum.

$$Pb\,O = 111{,}72.$$

Darstellung. Dieses Bleioxyd wird im Grossen gewöhnlich als Nebenproduct beim Abtreiben des Silbers gewonnen, erscheint im geschmolzenen Zustande, in schuppigen, glänzenden, braungelben, verglasten Massen, besitzt gepulvert eine blassröthliche Farbe und wird gewöhnlich zur Fabrication des Bleizuckers, so wie in den Apotheken zur Darstellung des Bleipflasters, des Bleiessigs etc. angewendet. Es enthält meistens etwas Kupfer- und Eisenoxyd.

Ein chemisch-reines Bleioxyd kann man sich verschaffen, wenn man reines kohlensaures Bleioxyd in einem leicht bedeckten Porzellantiegel solange glüht, bis eine herausgenommene Probe nach dem Erkalten gelb erscheint und beim Eintragen in gewässerter Salpetersäure sich ohne aufzubrausen auflöst.

Durchs Glühen hat das kohlensaure Bleioxyd, das man sich durch Präcipitation einer essigsauren Bleioxydlösung mit einer kohlensauren Natronlösung bereiten kann, seine Kohlensäure abgegeben.

Auch durchs Glühen von salpetersaurem Bleioxyd gewinnt man ein reines Bleioxyd.

Man löst zu diesem Behufe metallisches Blei in Salpetersäure von 1,20—1,25 spec. Gew., die man mit ihrer gleichen Gewichtsmenge Wasser verdünnt hat, anfangs bei gewöhnlicher Temperatur, später unter Mitwirkung von Wärme auf und befördert die geklärte Lösung zur Krystallisation. Die Krystalle werden sodann zerrieben und in kleinen Portionen in einen glühenden Porzellantiegel eingetragen, wo sie unter Verbreitung von braunen Dämpfen (Untersalpetersäure) sich zersetzen und gelbes Bleioxyd hinterlassen. Man darf die Temperatur nicht zu sehr steigern, weil das Bleioxyd sonst schmilzt, gleichwohl aber auch den Process erst dann unterbrechen, wenn keine Dämpfe mehr entweichen.

Eigenschaften. Das reine Bleioxyd erscheint als ein gelbes, geschmack- und geruchloses in Wasser unlösliches Pulver, das von Essigsäure und Salpetersäure vollständig und ohne Aufbrausen zu einer wasserhellen Flüssigkeit aufgelöst wird. Es besteht aus 1 At. Blei und 1 At. Sauerstoff = Pb O und bildet mit Säuren die Bleioxydsalze. Die übrigen Oxyde des Bleies können sich nicht mit Säuren verbinden. Beim Glühen nimmt es eine röthliche Farbe an, nach dem Erkalten aber wird es wie-

der gelb. In starker Rothglühhitze schmilzt es, bildet eine gelbliche durchsichtige Flüssigkeit, durchdringt gern die irdenen Schmelztiegel, nach dem Erkalten erscheint es alsdann röthlich und zeigt ein schuppig krystallinisches Gefüge.

Prüfung. Die Silberglätte kann kupfer- oder eisenhaltig seyn. Man löst sie in Salpetersäure, präcipitirt das Blei durch schwefelsaures Natron als schwefelsaures Bleioxyd, filtrirt, versetzt das Filtrat im Ueberschuss mit Aetzammoniakflüssigkeit, wodurch das Eisen in braunen Flocken als Eisenoxydhydrat gefällt wird, während das Kupfer im Ammoniak gelöst bleibt und sich durch die blaue oder bläuliche Färbung zu erkennen gibt: das Eisenoxydhydrat kann man wieder in Salzsäure lösen und durch Schwefelcyankalium und Kaliumeisencyanür erkennen, das Kupfer aber lässt sich aus der Ammoniaklösung, nach der Neutralisation mit Salpetersäure, ebenfalls durch Kaliumeisencycnür an der rothbraunen Färbung, sowie durch metallisches Eisen nachweisen.

2) Mennige. Rothes Bleioxyd.

Minium rubrum.

$$PbO + x\,PbO_2.$$

Darstellung. Die Mennige wird fabrikmässig in den Mennigbrennereien in besonders construirten Oefen, den Mennigbrennöfen, aus metallischem Blei bereitet. Das Blei wird unter dem Zutritt der Luft zu diesem Behuf geschmolzen, und auf der flachen Soole des Ofens mittelst eiserner Krücken ausgebreitet. Hier geht es zuerst in ein graues Pulver über, das man ehemals unter dem Namen Bleiasche, Cinis Plumbi, in den Apotheken antraf und als das Suboxyd des Bleies betrachtet, aus 2 At. Blei und 1 At. Sauerstoff bestehend $= Pb_2O$. Bei fortgesetztem Erhitzen nimmt es noch mehr Sauerstoff auf und verwandelt sich in ein rothes Pulver, das man unter dem Namen rothe Mennige in den Handel bringt. Man kannte dieses Präparat schon im 13. Jahrhunderte und benutzte dasselbe in der Malerei. Es ist ein Gemeng ven zwei Oxyden, dem gelben Bleioxyde $= PbO$ und einem höheren Oxyde, dem Bleihyperoxyde $= PbO_2$ in veränderlichen Verhältnissen. Uebergiesst man Mennige mit Salpetersäure oder mit Essigsäure, so löst sich das Oxyd in der Säure auf und bildet ein Bleioxydsalz, das Hyperoxyd aber scheidet sich in Gestalt eines braunen Pulvers ab. Letzteres besteht aus 1 At. Blei und 2 At. Sauerstoff $= PbO_2$.

Eigenschften und Prüfung. Abgesehen von den angeführten Eigenschaften und seinem Verhalten gegen Säuren, prüft man es auf einen Kupfer- und Eisenoxydgehalt, wie das gelbe Bleioxyd. Seine Auflösung in Salpetersäure erfolgt beim Zusatz von etwas Zucker ohne Abscheidung von Bleihyperoxyd, indem dieses durch den Zucker zu Oxyd desoxydirt wird.

3) Kohlensaures Bleioxyd. Bleiweiss.

Plumbum oxydatum carbonicum. Cerussa alba.

a) $PbO + CO_2 = 133,87$.
b) $2\,(PbO + CO_2) + (PbO + Aq.) = 388,47$.

Darstellung. Das kohlensaure Bleioxyd ist ein Fabrikproduct und erscheint im Handel unter den Namen Bleiweiss, Schieferweiss, Cerussa alba etc. Man bereitet es entweder auf die Bd. II. S. 126 angegebene Weise aus Bleiplatten, die man in Töpfen mit etwas Essig in frischen Pferdedünger oder in Gerberlohe eingräbt, wodurch die Bleiplatten sich allmählig oxydiren und in eine weisse Substanz, in Bleiweiss, verwandeln, oder man leitet auch Kohlensäure in eine basisch essigsaure Bleioxydlösung, wodurch kohlensaures Bleioxyd präcipitirt wird. Die Kohlensäure entwickelt man entweder aus gährenden Flüssigkeiten, oder man erzeugt sie durchs Verbrennen von Kohlen, oder man benutzt auch wohl die an einigen Orten reichlich in der Natur vorkommende Kohlensäure, wie Bischoff z. B. in seiner Bleiweissfabrik zu Burgbrohl, ohnweit des Laachensees am Rheine.

Im Laboratorium lässt sich ein chemisch reines kohlensaures Bleioxyd durchs Vermischen einer reinen essigsauren Bleioxydlösung mit einer kohlensauren Natron- oder Ammoniaklösung bereiten, wo durch wechselseitigen Austausch der Bestandtheile der beiden Lösungen kohlensaures Bleioxyd und essigsaures Natron oder Ammoniak gebildet wird.

Eigenschaften. Das kohlensaure Bleioxyd ist ein blendend weisses, geruch- und geschmackloses Pulver, unauflöslich in Wasser, leichtlöslich jedoch in Essigsäure und Salpetersäure. Durchs Glühen verliert es seine Kohlensäure und wird in gelbes Bleioxyd verwandelt.

Das im Laboratorio aus einer essigsauren Bleioxydlösung durch kohlensaures Ammoniak dargestellte Präparat besteht aus 1 At. Kohlensäure und 1 At. Bleioxyd $= PbO + CO_2$; das fabrikmässig dargestellte Präparat ist jedoch eine Verbindung von kohlensaurem Bleioxyde mit Bleioxydhydrat. Das holländische, aus Bleiplatten mittelst Essig und Gerberlohe oder Pferdedünger dargestellte, besteht aus 2 At. kohlensaurem Bleioxyd und 1 At. Bleioxydhydrat $= 2\,(PbO + CO_2) + (PbO + HO)$.

Prüfung. Das Bleiweiss wird in den Bleiweissfabriken, da es häufig als Malerfarbe verbraucht wird, absichtlich mit verschiedenen Substanzen vermischt und dann zu wohlfeileren Preisen verkauft. Schwerspath, Gyps, Kreide und schwefelsaures Bleioxyd sind die gewöhnlichsten Versetzungsmittel. Enthält es nur Kreide beigemengt, so löst es sich beinahe vollständig in Essigsäure auf und leitet man sodann Schwefelwasserstoffgas in die Auflösung, bis keine schwarze Trübung dadurch mehr bewirkt wird, so wird das Blei als Schwefelblei abgeschieden, während der Kalk als essigsaurer Kalk gelöst bleibt, vom Schwefelblei abfiltrirt und weiter nach Bd. 3. S. 53 erkannt und bestimmt werden kann. Gyps kann durch siedendes Wasser extrahirt und seine Bestandtheile durch oxalsaures Ammoniak und Chlorbarium erkannt werden. Das schwefelsaure Bleioxyd bleibt beim Auflösen des

Bleiweisses in Essigsäure ungelöst zurück. Suspendirt man den Rückstand in Wasser und leitet Schwefelwasserstoffgas hinein, so wird das Bleioxyd als Schwefelblei präcipitirt, die Schwefelsäure aber bleibt in der Flüssigkeit, und kann durch eine Chlorbariumlösung erkannt werden. Wenn eine Versetzung mit Schwerspath stattgefunden hatte, so bleibt dieser ebenfalls von Essigsäure ungelöst zurück. Durchs Glühen mit Kohle wird derselbe in Schwefelbarium verwandelt, oder durchs Glühen mit kohlensaurem Kali in kohlensauren Baryt und kann hierauf nach Bd. 3. S. 54 näher bestimmt werden.

Verunreinigungen des Bleiweisses mit Eisen- und Kupferoxyd werden auf die beim Bleioxyde angezeigte Art nachgewiesen.

4) Essigsaures Bleioxyd. Bleizucker.

Plumbum oxydatum aceticum. Saccharum saturni.

$$PbO + \overline{A} + 3\ Aq. = 190{,}27.$$

Gewinnung. Der Bleizucker ist ein Fabrikproduct und schon seit dem 15. Jahrhundert bekannt. Es wird entweder Bleiglätte (Bleioxyd) unmittelbar in Essigsäure aufgelöst und die Auflösung nachher zum Krystallisationspunkte gebracht, oder man bringt zertheiltes Blei mit Essig und Luft in terrassenförmig aufgestellten Fässern mit einander in Berührung. Das oberste mit Bleispänen gefüllte Fass wird mit Essig angefüllt und dieser sodann langsam mittelst eines Hahnes auf ein unter dem ersten Fasse befindliches ebenfalls Bleispäne enthaltendes Fass abgelassen, aus diesem wieder in ein drittes etc. Die mit Essig benetzten Bleistreifen absorbiren jetzt Sauerstoff aus der Luft und bekommen auf ihrer Oberfläche eine Schicht von Bleioxyd. Wird nun der Essig, wenn er das 3te oder 4te Fass durchlaufen hat, wieder in das erste, oberste Fass zurückgegossen, so löst er das Bleioxyd auf, ebenso hierauf das im 2ten und 3ten Fasse gebildete, und kann endlich zum Krystallisationspunkte abgedampft werden.

Die Bleispäne verschafft man sich dadurch, dass man Blei in eisernen Pfannen schmilzt und durch einen eisernen Durchschlag in ein Fass mt kaltem Wasser giesst, wo das durch den Durchschlag zertheilte Blei in Fäden, Streifen und Körnern im Wasser erstarrt.

Eigenschaften. Das essigsaure Bleioxyd krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, säulen- und nadelförmigen Krystallen, die einen eckelhaft metallischen, süssen Geschmack besitzen, sich in 2 Theilen Wasser und in $2\frac{1}{2}$ Th. Weingeist auflösen, an trockener Luft auf der Oberfläche undurchsichtig werden, indem sie Kohlensäure absorbiren, bei 70° C. schmelzen, ihr Krystallwasser abgeben, und nach dem Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarren. Stärker erhitzt, werden sie zersetzt und liefern Essigsäure, Aceton und Wasser. Das essigsaure Bleioxyd ist ein neutrales Salz, obgleich seine Auflösung sauer reagirt, und besteht aus 1 At. Bleioxyd, 1 At. Essigsäure und 3 At. Krystallwasser $= PbO + \overline{A} + 3\ Aq.$

Prüfung. Die Reinheit und gute Beschaffenheit des Salzes wird

schon an den angeführten Eigenschaften erkannt, eine Verunreinigung mit Kupfer- und Eisenoxyd aber nach der beim Bleioxyde angeführten Methode ermittelt.

5) Basisches essigsaures Bleioxyd. Bleiessig.

Plumbum oxydatum aceticum basicum. Acetum saturni.

$$\overline{A} + 2\,PbO + x\,Aq. \text{ oder } \overline{A} + 3\,PbO + x\,Aq.$$

Darstellung. Die Essigsäure kann sich in mehreren Verhältnissen mit Bleioxyd verbinden und so verschiedene basische essigsaure Bleisalze darstellen (s. Bd. II. S. 174). Nach den Vorschriften verschiedener Pharmacopöen bekommt man Präparate, die nicht nur rücksichtlich des quantitativen Verhältnisses zwischen Essigsäure und Bleioxyd von einander abweichen, sondern auch einen verschiedenen Grad der Concentration oder ein verschiedenes spec. Gew. besitzen, denn es wird dieses alte Präparat nur in tropfbarflüssigem Zustande aufbewahrt und verordnet.

Will man ein einfach basisches Salz haben, so bringt man 1 At. krystallisirten Bleizucker mit 1 At. Bleioxyd, will man drittel essigsaures Salz haben, 1 At. krystallisirten Bleizucker mit 2 At. Bleioxyd und der erforderlichen Menge Wasser zusammen, erwärmt das Ganze in einem bedeckten, enghalsigen Kolben, bis das Bleioxyd aufgelöst worden ist, filtrirt noch heiss, und verdampft die Lösung bis zu dem in der Landespharmacopöe für diese Flüssigkeit vorgeschriebenen specifischen Gewichte.

Die alten Vorschriften, nach welchen man Essig mit Silberglätte oder Mennige zu kochen hatte, sind unzweckmässig, während man auf die angeführte Weise immer ein Salz von bestimmter Zusammensetzung erhalten muss, denn das krystallisirte essigsaure Bleioxyd nimmt einfach noch ein oder zwei Atome Bleioxyd auf und stellt so ein basisches essigsaures Salz dar, das aus 1 At. Essigsäure und 2 oder 3 At. Bleioxyd zusammengesetzt ist.

Eigenschaften. Der Bleiessig bildet eine wasserhelle Flüssigkeit von süsslich zusammenschrumpfendem metallischen Geschmack, die an der Luft Kohlensäure absorbirt, sich von dadurch gebildeten kohlensaurem Bleioxyde trübt und deshalb in verschlossenen Gläsern aufbewahrt werden muss, Mit Brunnenwasser vermischt, bildet sie aus letzterem Grunde eine weisse, milchige Flüssigkeit, das Goulard'sche Wasser, Aqua vegeto-mineralis Goulardi, mit destillirtem kohlensäurefreien Wasser vermischt, entsteht keine Trübung. Die Flüssigkeit reagirt basisch und besitzt nach verschiedenen Pharmacopöen ein spec. Gewicht von 1,200 bis 1,400.

Prüfung. Mit Berücksichtigung der angeführten Eigenschaften wie das neutrale essigsaure Bleioxyd.

6) Basisches elain- und margarinsaures Bleioxyd. Bleipflaster.

Plumbum oxydatum elainicum et margarinicum basicum. Emplastrum Lithargyri simplex. Emplastrum Cerussae.

$$2\,(2\,PbO + \overline{E}) + (2\,PbO + \overline{M}).$$

Darstellung. Das Bleipflaster ist ein basisches Salz und wird durchs Kochen von reinem Bleioxyd, oder von kohlensauren Bleioxyd mit Olivenöl und einer bestimmten Quantität Wasser bereitet. Das durchs Experiment gefundene Verhältniss der Ingredienzen entspricht fast genau den stöchiometrischen Verhältnissen, so dass das Pflaster selbst als ein basisches Salz auftritt. Die Methode der Darstellung kann abweichen, das Resultat derselben aber bleibt sich gleich.

Man bringt 9 Gew. Theile Olivenöl in einen blanken kupfernen Kessel, mischt 2—3 Theile Wasser zu, erhitzt und fügt nun unter Umrühren mit einem hölzernen Spatel nach und nach 5 Theile feingepulverte Silberglätte, oder 6 Theile abgesiebtes reines Bleiweiss hinzu. Nun fährt man fort mit Agitiren, damit sich nichts an dem Boden festsetze und mit Erhitzen, wobei man von Zeit zu Zeit in kleinen Antheilen etwas warmes Wasser zusetzt, bis die Masse die Pflasterconsistenz zeigt, worauf dieselbe, nachdem sie halb erkaltet ist, in kleinen Quantitäten herausgenommen, zwischen mit Wasser benetzten Händen auf einem nassen, glatten Brette in Stangen ausgerollt, durch ein kleineres Brett, die sogenannte Pflasterhand, geglättet, und nach dem Erhärten und Abtrocknen zwischen Papier in geschlossenen Kisten aufbewahrt wird.

Man kann auch die Silberglätte, wie Wittstein empfiehlt, mit 1½ Theilen Wasser vermischen, erwärmen und löffelweis in das für sich erhitzte Olivenöl eintragen, dergestallt, dass man eine neue Portion davon einträgt, sowie die frühere aufgelöst worden ist, oder auch, wie ich es öfters gethan habe, sogleich das Olivenöl mit dem Bleioxyde in den Kessel geben und so viel Wasser zusetzen, dass man nachher während des Kochens keines mehr zuzusetzen hat. Man wird stets eine gute Pflastermasse bekommen, sobald man nur die Aufmerksamkeit nicht von der Masse abwendet, durch gewandtes Agitiren verhindert, dass sich etwas ansetze und das Feuer in rechter Weise mässiget.

Bei der Pflasterbildung steigt die Temperatur der Masse auf 120—130°C. Der Zusatz von Wasser hat daher einen doppelten Zweck, und ohne Gegenwart von Wasser, kann die Pflasterbildung gar nicht erfolgen. Erstens wird durch das Verdampfen des Wassers die Temperatur erniedrigt und zweitens erfordert das Glycyloxyd des Olivenöls bei seinem Freiwerden eine bestimmte Menge, um sich in Glycyloxydhydrat zu verwandeln und hierauf in vorhandenem Wasser zu lösen.

Beim Erhitzen von Olivenöl mit Bleioxyd und Wasser wird ersteres, das eine Verbindung von 2 At. elainsaurem und 1 At. margarinsaurem Glycyloxyd ist, zersetzt. Das Bleioxyd vereinigt sich mit den genannten Säuren zu elainsaurem und margarinsaurem Bleioxyd und bildet, wegen im Ueberschuss vorhandenen Bleioxydes, basische Bleioxydsalze; das Glycyloxyd aber nimmt Wasser auf, scheidet sich als ein Hydrat ab

und bleibt im überschüssigen Wasser gelöst. Beim Ausmalaxiren des Pflasters wird es von diesem vollends ausgewaschen.

Wenn reines Bleioxyd angewendet wird, so erfolgt der Process einfach auf vorbeschriebene Weise. Ist Bleiweiss oder kohlensaures Bleioxyd angewendet worden, so bleibt der Process zwar in der Hauptsache derselbe, es scheidet sich aber dabei die Kohlensäure gasförmig ab und verursacht ein starkes Aufschäumen der Masse, wesshalb man, besonders im letzteren Falle, einen Kessel anwenden muss, der das Volum des Oels 4—6 mal übersteigt. Ob noch ein Vorrath von Wasser in der Pflastermasse enthalten ist, erkennt man schon an den sich wellenförmig erhebenden Wasserdämpfen, sowie an dem knisternden Verbrennen, wenn man einen Tropfen auf glühende Kohlen fallen lässt. Hat man versäumt, zu rechter Zeit Wasser nachzugiessen, so erfolgt bei einem zu späten Zusatz, ein starkes Prasseln in der Masse, wobei sie rasch aufsteigt und bei starkem Feuer überläuft. Bei solcher Versäumniss thut man am besten, den Kessel vom Feuer zu heben und nach und nach wieder mit Wasser zu versehen. Hat man gleich Anfangs eine grosse, überschüssige Quantität Wasser zugemischt, so verzögert dies die Pflasterbildung zwar etwas, man läuft aber auch niemals Gefahr, dass einem die Operation missrathe. Ob die Pflasterbildung beendigt sey, erkennt man daran, dass die Masse zusammenfällt, beim Agitiren zähe Blasen bildet, in kaltes Wasser gebracht und geknetet, keine Oeltröpfchen absondert, das Wasser nicht trübt, und eine homogene Masse bildet.

Eigenschaften. Ein gutes Bleipflaster besitzt eine weisse Farbe, ist geschmeidig, lässt sich zwischen den Fingern erweichen, und gleichförmig auf Leder oder Leinewand ausstreichen. Man darf in der Masse keine ungelösten Silberglättetheilchen wahrnehmen und an der Luft darf es nicht brüchig und gelb werden, wie solches bei einem Bleipflaster sich zeigt, das mit Hanf- oder Leinöl gekocht worden war. Es kann als eine Verbindung von 2 At. basisch elainsaurem und 1 At. basisch margarinsaurem Bleioxyde betrachtet werden.

K. Silberhaltige Präparate.

1) Chemisch-reines Silber.

Argentum chemico-purum.

$$Ag = 103{,}3.$$

Darstellung. Das im Handel oder als Münze vorkommende Silber ist stets mit Kupfer versetzt auch enthält es gewöhnlich etwas Eisen, Gold, Blei, Zinn und Antimon. Diese Metalle müssen erst geschieden worden sein, bevor das Silber zu irgend einem Silberpräparate angewendet werden darf, und es sind unter den zu diesem Behufe vorgeschlagenen Methoden folgende zu empfehlen.

Man löst das kupferhaltige Silber unter Mitwirkung von Wärme in einem enghalsigen Kolben in Salpetersäure auf. Die Auflösung erfolgt ziemlich rasch, wenn das Silber in Bleche ausgeschlagen worden ist und diese nachher mit der Scheere zerschnitten, in $1\frac{1}{2}$ Theile Salpe-

tersäure von 1,41 spec. Gew., die zuvor mit der Hälfte ihres Gewichtes destillirtem Wasser verdünnt worden war, eingetragen werden. Es erfolgt sogleich eine lebhafte Gasentwickelung; die Salpetersäure wird partiell zersetzt. Ein Theil derselben gibt Sauerstoff an die Metalle ab, die sich, wie das Kupferoxyd, Bleioxyd und Silberoxyd in unzersetzter Salpetersäure auflösen und salpetersaures Kupfer-, Blei- und Silberoxyd bilden, während sich das Gold in schwarzen Flocken, das Antimonoxyd und Zinnoxyd als weisses Pulver abscheiden. Die dabei partiell desoxydirte Salpetersäure entweicht zunächst als Stickstoffoxydgas, absorbirt aber bei Berührung der Luft aus derselben 2 At. Sauerstoff und tritt nur in gelbrothen, erstickenden Dämpfen, als Untersalpetersäure auf, ein Process, der bis zur beendigten Auflösung des Metalls vor sich geht. Ist das Silberblech verschwunden, so vermischt man die Lösung nach dem Erkalten mit ihrer 2—3fachen Gewichtsmenge destillirten Wasser, decantirt und filtrirt sie. Aus dieser kupferhaltigen, salpetersauren Silberoxydlösung, deren Kupfergehalt sich schon durch eine blaue Farbe ankündigt, scheidet man das Silber auf mehrfache Weise ab.

a) Man vermischt diese Lösung solange mit einer filtrirten Kochsalzlösung bis durch dieselbe keine Trübung mehr erfolgt, setzt sodann eine grössere Menge destillirtes Wasser hinzu, rührt um, lässt absetzen und wiederholt dieses Verfahren noch einige Male, worauf man den weissen Niederschlag auf einem Filter sammelt und so oft mit Wasser nachwäscht, als das Filtrat noch die salpetersaure Silbersolution trübt.

b) Das Silber bildet mit Chlor eine weisse, in Wasser unlösliche Verbindung, Chlorsilber, die sich daher beim Zusammentreffen der kupferhaltigen Silberlösung sogleich abscheidet. Der Sauerstoff des Silberoxyds vereinigt sich mit dem freigewordenen Natrium des Kochsalzes und das gebildete Natron (Natriumoxyd) mit der Salpetersäure der Silberlösung zu salpetersaurem Natron, welches neben dem unzersetzten salpetersauren Kupferoxyd aufgelöst bleibt. Wenn das Silber bleihaltig gewesen war, so ist das Blei durch die angeführte Behandlung in Chlorblei verwandelt, zum Theil mit niedergeschlagen, durchs Auswaschen aber entfernt worden. Das gewonnene Chlorsilber lässt sich jetzt auf mehrfache Weise reduciren:

a) Man trocknet und zerreibt dasselbe, vermischt es mit seinem gleichen Gewichte kohlensaurem Kali und setzt es einer mässigen Rothglühhitze aus, wo man, wenn der Process gut von statten gegangen war, am Boden des Tiegels nach dem Erkalten einen metallischen Silberklumpen antrifft, oder im entgegengesetzten Falle noch mehr oder weniger Silberkügelchen zerstreut in der geschmolzenen Masse findet, die man mit Wasser aufweicht und so das Silber daraus absondert.

Beim Schmelzen von Chlorsilber mit kohlensaurem Kali vereinigt sich das Kalium mit dem Chlor des Chlorsilbers zu Chlorkalium, das Silber schmilzt ebenfalls und senkt sich wegen seines grossen spec. Gewichtes zu Boden, der Sauerstoff des Kalis entweicht und ebenso dessen Kohlensäure und verursachen während des Zersetzungsprocesses ein Aufschäumen der Masse, die sich nach dessen Beendigung wieder senkt und in ruhigen, feurigen Fluss geräth, bis man nach einiger Zeit, nachdem der Tiegel mit der ruhig schmelzenden Masse einige Male ge-

rüttelt worden ist, um die Silberkügelchen zur Vereinigung und zum Senken zu bringen, den Tiegel ruhig erkalten lässt.

b) Wenn man das gut ausgewaschene Chlorsilber noch ungetrocknet mit gewässerter Salzsäure und reiner Eisenfeile oder ganz kleinen eisernen Nägeln so lange digerirt, bis keine Gasentwickelung bei Gegenwart von freier Salzsäure mehr wahrzunehmen ist, so wird das Chlorsilber ebenfalls zersetzt, es bildet sich Chloreisen, das sich auflöst, das überschüssig angewandte Eisen wird ebenfalls unter Wasserstoffgasentwicklung aus der sich dabei zersetzenden Salzsäure in Chloreisen verwandelt und das abgeschiedene metallische Silber bleibt zurück, wird noch mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen, um die letzten Spuren von Eisen zu entfernen, getrocknet, und wenn man will, noch in einem Porzellantiegel in mässiger Rothglühhitze zu einem Klumpen zusammen geschmolzen.

Wittstein empfiehlt auf 10 Theile trocknes Chlorsilber 2 Theile reine Eisenfeilspäne, 1 Theil Salzsäure von 1,130 sp. Gew. und 10 Theile Wasser anzuwenden, das Ganze erst einen Tag bei gewöhnlicher Temperatur aufeinander einwirken zu lassen, sodann noch 2 Theile Salzsäure hinzuzufügen und im Sandbade bis zur aufhörenden Gasentwickelung zu digeriren. Wenn man zu dieser empfehlenswerthen Methode das Chlorsilber noch feucht, nicht getrocknet, anwendet, so erfolgt die Reduction noch rascher und leichter. Durchs Wiegen des feuchten Chlorsilbers und Trocknen einer kleinen Menge desselben lässt sich leicht mittelst Berechnung der Wassergehalt desselben bestimmen, um das obige Verhältniss von Eisen und trocknem Chlorsilber in Anwendung zu bringen.

Nach andern Methoden, z. B. das Silber durch metallisches Kupfer, (Kupferbleche) oder durch Eisenvitriol als Silberpulver zu fällen, oder dasselbe aus einer kupferhaltigen Lösung durchs Verdampfen bis zur Trockne und nachheriges fortgesetztes Erhitzen von dem salpetersauren Kupferoxyde zu befreien, welches sich dabei unter Abscheidung von schwarzem Kupferoxyde zersetzt, während die Zersetzung des salpetersauren Silberoxyds erst eintritt, nachdem jene beendigt ist, — geben mehr oder weniger genaue Resultate.

Eigenschaften. Ein reines Silber löst sich in Salpetersäure zu einer klaren farblosen Flüssigkeit auf und wird aus der Lösung durch Salzsäure vollkommen als Chlorsilber wieder abgesondert, so dass die filtrirte Flüssigkeit vor wie nach der Neutralisation mit Ammoniak durch Schwefelwasserstoffgas keine Färbung erleidet.

2) Salpetersaures Silberoxyd. Höllenstein.

Argentum nitricum oxydatum. Lapis infernalis.

$$AgO + NO_5 = 170,54.$$

Darstellung. Dieses bereits den Arabern bekannte Präparat wird in zweierlei Gestalt in den Apotheken aufbewahrt, krystallisirt und geschmolzen, in kleinen weissen Stängelchen, wobei

die chemische Constitution aber immer dieselbe bleibt. Es ist wasserfreies salpetersaures Silberoxyd, wie die obige Formel ausdrückt.

Man löst eine beliebige Menge reines Silber in reiner Salpetersäure auf. Hat man das Silber zuvor zu Blech ausgedehnt, so muss dasselbe mit gewässerter Schwefelsäure oder Salzsäure vor dem Eintragen in die Salpetersäure abgewaschen werden, um etwa vom Hammer oder Ambos daran gekommenes Eisen zu entfernen. Nach erfolgter Auflösung wird dieselbe in einer Porzellanschale zur Trockne abgedampft, sodann in einem Porzellantiegel über der Lampe mit doppelten Luftzuge weiter erhitzt, bis die trockene Masse vollkommen ruhig fliesst, durchsichtig erscheint, wobei sie etwas ins Gelbliche spielt, und endlich in trockene, metallisch glänzende, eiserne Formen ausgegossen. Sie erstarrt sogleich darin zu weissen Stängelchen, die man herausnimmt, in schwarzen Gläsern aufhebt, das Schmelzen und Ausgiessen aber in angeführter Weise mit der noch übrigen Masse fortsetzt.

Wenn sich in der schmelzenden Masse graue Puncte oder Häutchen absondern, so bestehen dieselben aus metallischem Silber, das sich durch zu langes oder starkes Schmelzen reducirt hat, aber augenblicklich durch Hinzufügen von einigen Tropfen Salpetersäure wieder oxydirt und in salpetersaures Silber verwandelt werden kann.

Nach jedem Gusse ist die Form mit weissem Fliesspapier sorgfältig auszuwischen, damit etwa darin gebliebene Reste nicht Feuchtigkeit absorbiren und die Form beschmutzen, da das salpetersaure Silberoxyd durch Eisen zersetzt wird.

Soll das Salz in Krystallen gewonnen werden, so löst man die in der Porzellanschale befindliche trockene Masse etwa in ihrem gleichem Gewichte destillirten Wasser auf, verdampft sie im Wasserbade bis zur Hälfte und stellt sie hierauf an einen kalten Ort zum Krystallisiren hin. Nach einigen Tagen giesst man die Flüssigkeit von den Krystallen in eine kleinere Schale ab, behandelt sie wie die erste, die Krystalle selbst aber lässt man in der Schale an einem dunkeln Orte trocken werden und bewahrt sie in geschwärzten gegen Licht und Luft geschützten Gläsern auf.

Eigenschaften. Das geschmolzene Salz besitzt eine vollkommen weisse Farbe, löst sich leicht in Wasser und Weingeist auf, färbt sich durch partielle Desoxydation am Lichte braun, und wird an der Luft feucht. Es kömmt unter den Namen Höllenstein, geschmolzenes salpetersaures Silberoxyd, Lapis infernalis, Argentum nitricum fusum vor und ist eine wasserfreie Verbindung von 1 At. Salpetersäure und 1 At. Sitberoxyd $= AgO + NO_5$.

Das krystallisirte salpetersaure Silberoxyd enthält kein Krystallwasser, sondern ist genau wie das geschmolzene constituirt. Es erscheint in wasserhellen vier und sechsseitigen, durchsichtigen Tafeln dunkelt an der Luft, verpufft auf glühenden Kohlen und stimmt sonst in seinem chemischen Verhalten mit dem geschmolzenen Salze überein. Es wird aufbewahrt als Argentum nitricum oxydatum crystallisatum.

In der Chirurgie wird es als Aetzmittel, ausserdem aber auch innerlich angewendet. Organische Gewebe werden durch dasselbe zerstört und die Haut durch eine Lösung desselben schwarz gefärbt.

Prüfung. Es muss vollkommen weiss erscheinen, sich vollkommen in Wasser auflösen und davon bei gewöhnlicher Temperatur höchstens 1 Theil bedürfen. Wenn aus der Lösung durch Salzsäure das Silber als Chlorsilber geschieden worden ist, so darf dieselbe beim Verdampfen keinen Rückstand, etwa von Salpeter hinterlassen, womit eine Verfälschung vorgenommen worden wäre. Ein Kupfergehalt gibt sich schon durch die dunkle Farbe zu erkennen, ein Eisengehalt durch gelbliche Färbung. Ammoniakflüssigkeit bewirkt in letzterem Falle ein gelbbraunes Präcipitat und im ersten eine blaue Färbung der Lösung.

L. Quecksilberhaltige Präparate.

1) Reines Quecksilber. Gereinigtes Quecksilber.

Hydrargyrum purum. Hydrargyrum depuratum.

$Hg = 101,43$.

Darstellung. Das Quecksilber findet sich im Handel gewöhnlich mit verschiedenen Metallen, mit Blei, Zink, Zinn, Antimon etc. verunreinigt, oder absichtlich, besonders mit Blei verfälscht, und muss deshalb vor seiner Anwendung in der Arzneikunde erst gereinigt werden. Durch nochmalige vorsichtige Destillation trennt man es am sicherden von den genannten Metallen, welche, da sie nicht flüchtig sind, im Destillirgefäss zurückbleiben. Man wendet dazu eine gläserne Retorte mit einem stark gebogenen, langen Halse an, füllt sie zur Hälfte mit Quecksilber, es werden jedoch zur Zeit immer nur 3—6 Pfund auf einmal destillirt, fügt etwa $^1/_4$ Pfund reine Eisenfeile hinzu, legt die Retorte in ein Sandbaad dergestalt, dass auch die obere Wölbung derselben mit Sand bedeckt ist, befestigt an dem Hals eine Rolle von starkem, glattem Schreibepapier, deren Oeffnung einige Zoll weit in das Wasser der damit bis zur Hälfte angeführten Vorlage taucht, und beginnt nun bei nach und nach bis zum Sieden des Quecksilbers in der Retorte verstärktem Feuer die Destillation.

Bei 360° C. geräth das Quecksilber ins Sieden, seine Dämpfe erheben sich, werden aber schon im Retortenhalse zu kleinen Tröpfchem wieder verdichtet, die sich mit einander vereinigen, fortrollen und durch die Papierrolle ins kalte Wasser des Kolbens gelangen. Der Kolben wird auf einen Strohkranz in ein Gefäss mit kaltem Wasser gelegt. Die Wölbung der Retorte muss ganz mit Sand bedeckt sein, damit die Condensation der Quecksilberdämpfe nicht schon hier eintrete und das Quecksilber in die Retorte zurückfalle. Die Eisenfeilspäne bewirken ein gleichförmiges Kochen des Quecksilbers und verhindern eine stossende Dampfbildung. Die Vorlage wird nur ziemlich gut schliessend, aber nicht lutirt, vorgelegt. Nach beendigter Destillation gibt man das Quecksilber in eine Porzellanschale, wäscht es mit gewässerter Salzsäure, hierauf mit Wasser, trocknet es mit weissem Fliesspapier ab, lässt es durch eine Dute, die unten mit einer kleinen Oeffnung versehen ist, laufen, und hebt es in verschlossenen Gläsern auf.

Man kann sich auch ohne Destillation mittelst Schwefelsäure bei einiger Sorgfalt ein reines Quecksilber verschaffen, wenn man den Boden einer flachen Porzellanschale damit bedeckt und auf das Quecksilber eine Schichte Schwefelsäure giesst, dieselbe hierauf öfters mittelst eines Glasstabes in einige Berührung bringt und 8 bis 12 Tage lang in Berührung lässt. Die oben genannten Metalle werden dadurch auf Kosten der Schwefelsäure oxydirt, während das Quecksilber von dieser Säure bei gewöhnlicher Temperatur nicht afficirt wird. Durchs Vermischen und Auswaschen mit Wasser werden die gebildeten schwefelsauren Salze später entfernt, das Quecksilber aber getrocknet und aufbewahrt.

Eigenschaften. Es besitzt eine silberweisse Farbe, beträchtlichen Glanz, bei mittlerer Temperatur ein spec. Gew. von 13,56, ist tropfbarflüssig, erstarrt bei 39,5° C. zu einer geschmeidigen, körnigen Masse von 14,4 spec. Gew., siedet bei 360° C., wird von Salpetersäure nicht angegriffen, auch nicht von concentrirter Schwefelsäure in der Kälte, von Salpetersäure jedoch rasch oxydirt und aufgelöst.

Prüfung. Ein reines Quecksilber behält an der Luft seinen metallischen Glanz. Auf Papier getröpfelt behalten die Kügelchen beim Neigen des Papiers ihre runde, plattgedrückte Gestalt, rollen rasch ab und hinterlassen keine Flecken oder langezogene Streifen. Beim Erhitzen in einem Porzellanschälchen muss es sich vollständig verflüchtigen.

2) Quecksilberoxyd. Rothes Quecksilberoxyd. Rother Quecksilberpräcipitat.

Hydrargyrum oxydatum rubrum. Mercurius praecipitatus ruber.

$$Hg\,O = 109{,}44.$$

Darstellung. Das rothe Quecksiberoxyd gehört zu den ältesten chemischen Präparaten und war bereits im 8. Jahrhunderte bekannt. In früheren Zeiten wurde es in langhalsigen Phiolen, die mit einem flachen Boden versehen waren, bereitet. Man bedeckte den Boden mit Quecksilber, setzte die offenen Phiolen in ein Sandbad und liess nun wochen- und monatelang eine mässige Wärme darauf einwirken, wodurch das Quecksilber, allmälig Sauerstoff aus der Luft absorbirend, sich oxydirte und in ein rothes Pulver, eine Verbindung von 1 At. Quecksilber mit 1 At. Sauerstoff verwandelte, die man sonst Mercurius praecipitatus ruber per se nannte. Diese alte Methode, die nur noch in London auf besonderes Verlangen der englisch-ostindischen Compagnie befolgt wird, und wo durch eine einmalige zu starke Temperaturerhöhung das Product der ganzen langwierigen Arbeit vernichtet werden kann, indem das Quecksilberoxyd bei starkem Erhitzen in metallisches Quecksilber und Sauerstoffgas zerfällt, ist jetzt durch eine einfachere und zweckmässigere beseitigt.

Man löst in reiner Salpetersäure von 1,25 spec. Gew. unter Mitwirkung von Wärme so viel Quecksilber in einer Porzellanschale auf, als sich aufzulösen vermag. 1 Theil Quecksilber erfordert gegen 2 Theile Salpetersäure. Man zerreibt hierauf das gebildete Salz, vermischt es noch mit so viel Quecksilber, als gelöst worden war, bringt es in einer Porzellanschale bis zur Trockene und erhitzt es hierauf unter beständi-

gem Reiben so lange, bis sich keine braungelben Dämpfe mehr entwickeln und die heisse Masse eine grauschwarze Farbe zeigt, die nach dem Erkalten in eine rothgelbe übergeht.

Beim Auflösen von Quecksilber in Salpetersäure zerfällt ein Theil der Salpetersäure in Stickstoffoxyd und Sauerstoff. Letzterer bildet mit dem Quecksilber Quecksilberoxyd, ersteres aber entweicht, absorbirt sogleich aus der Luft Sauerstoff, oxydirt sich zu Untersalpetersäure und erscheint in braunen Dämpfen. Das Quecksilberoxyd vereinigt sich hierauf mit unzersetzter Salpetersäure und bildet salpetersaures Quecksilberoxyd. Wird nun diesem Salze noch Quecksilber zugemischt, so reicht der Sauerstoff, der durch vorsichtiges Erhitzen sich zersetzenden Salpetersäure im bereits vorhandenen salpetersauren Quecksilberoxyde mehr als hin, eine dem angewandten Quecksilber gleiche Quantität neu hinzugemischtes Quecksilber in Oxyd zu verwandeln, welches neben dem schon vorhandenen von der Salpetersäure wieder getrennten mit zurückbleibt. Bei aller Sorgfalt jedoch enthält das nach dieser Methode gewonnene Quecksilberoxyd noch Spuren von Salpetersäure, die sich aber entfernen lassen, wenn man das feinzerriebene Oxyd in einer Porzellanschale unter stetem Umrühren mit einer verdünnten Lösung von reinem schwefelsäurefreien kohlensaurem Natron eine halbe Stunde lang kocht, dann wieder auswäscht und trocknet.

Eigenschaften. Ein reines Quecksilberoxyd besitzt im zerriebenen Zustande eine gelblichrothe Farbe, unzerrieben zeigt es eine krystallinische Beschaffenheit und dunklere Farbe. Beim Erhitzen zeigt es eine beinahe schwarzrothe Farbe, nimmt jedoch nach dem Erkalten die frühere wiederan. Beim Glühen wird es zersetzt und zerfällt in seine beiden Bestandtheile, die sich ohne Rückstand verflüchtigen. In Weingeist ist es unauflöslich; Wasser nimmt Spuren davon auf und bekömmt dadurch einen metallischen Geschmack; von Salpetersäure und Salzsäure wird es mit Leichtigkeit aufgenommen, und mit den andern Säuren bildet es Quecksilberoxydsalze. Sein spec. Gew. ist = 11,20. Es besteht aus 1 At. Sauerstoff und 1 At. Quecksilber.

Prüfung. Beim Erhitzen in einem Porzellanschälchen muss es sich vollständig verflüchtigen. War es in roher Weise mit Ziegelmehl oder mit Mennige verfälscht, so bleiben diese Substanzen zurück und können weiter geprüft werden. Zeigt sich beim Erhitzen in einer pyrochemischen Glasröhre ein rothbrauner Anflug im vordern Theile der Röhre, so kann derselbe Zinnober sein, und zeigen sich rothbraune Dämpfe, so sind dieselben Untersalpetersäure und beweisen, dass das Präparat Salpetersäure enthielt.

3) Salpetersaures Quecksilberoxydulammoniak. Hahnemanns auflösliches Quecksilber.

Hydrargyrum oxydulatum nitricum ammoniatum. Mercurius solubilis Hahnemanni.

$$(Hg_2O + NO_5) + (NH_2\ Hg_2) + x\ Hg + x\ (HgO + NO_5) + NH_2\ Hg.$$

Darstellung. Die Herstellung eines Präparates, das in quantitativer Hinsicht stets dasselbe Mischungsverhältniss zeigt, gehört zu den

schwierigern Aufgaben, so einfach die Darstellung desselben auch an und für sich zu sein scheint, denn nicht blos die Quantität der Ingredienzien bewirkt Abänderungen in der Zusammensetzung, sondern auch der Grad der Verdünnung, also die Quantität des Wassers und die Dauer der Zubereitung üben einen wesentlichen Einfluss dabei aus. Diese Verhältnisse beseitigt man am besten, so dass ein Präparat von ziemlich gleicher Beschaffenheit gewonnen wird, auf nachfolgende Weise. Man löst vier Unzen krystallisirtes salpetersaures Quecksilberoxydul in 50 Unzen heissem destillirtem Wasser auf und fügt allmälig 5 Drachmen Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. hinzu, damit sich kein basisches salpetersaures Quecksilberoxydul bilde, worauf man die Flüssigkeit filtrirt. Sie wird jetzt unter Umrühren mit einer Mischung aus 2 Unzen Ammoniakflüssigkeit von 0,96 spec. Gew. und 6 Unzen Wasser vermischt, das entstandene Präcipitat rasch decantirt, sodann auf ein Filter gegeben und so lange ausgewaschen, bis das Wasser nicht mehr sauer reagirt, worauf man es bei 30—40° C. an einem dunkeln Orte trocknet und in geschwärzten verschlossenen Gläsern aufhebt.

Beim Zusammentreffen der beiden Lösungen werden beide nur partiell zersetzt, denn das angewandte Ammoniak darf nicht hinreichen, eine vollkommene Zersetzung des salpetersauren Quecksilberoxyduls herbeizuführen, weil das sonst im Uebermaas auftretende salpetersaure Ammoniak sogleich zersetzend auf das schwarze Präcipitat einwirkt. Nehmen wir an, dass sich in den Lösungen 2 At. salpetersaures Quecksilberoxydul und 2 At. Ammoniak begegnen, so geht zunächst durch wechselseitige Einwirkung ihrer Bestandtheile 1 At. salpetersaures Ammoniumoxyd und 1 At. Quecksilberamid hervor, 1 At. salpetersaures Quecksilberoxydul aber bleibt unzersetzt. Der Sauerstoff von einem Atome Quecksilberoxydul bildet mit 1 At. Wasserstoff von 1 At. Ammoniak Wasser, das dadurch auf Amid $= NH_2$ reducirte Ammoniak verbindet sich nun mit dem Quecksilber des desoxydirten Quecksilberoxyduls zu Quecksilberamid $= Hg_2 + NH_2$, und dieses wieder mit dem unzersetzten Atome salpetersaurem Quecksilberoxydul und fällt in Gestalt eines schwarzen Pulvers als $Hg_2\,O + NO_5 + Hg_2 + NH_2$ heraus, während das zweite Ammoniakatom mit der aus dem zersetzten salpetersaurem Quecksilberoxydul frei gewordenen Salpetersäure sich vereinigt und als 1 At. salpetersaures Ammoniak aufgelöst bleibt.

Der schwarze Niederschlag sollte nun nach vorstehender Erklärung eine reine Verbindung von 1 At. salpetersaurem Quecksilberoxydul $= NO_5 + Hg_2\,O$ mit 1 At. Quecksilberamid $= NH_2 + Hg_2$ sein, die Flüssigkeit aber 1 At. salpetersaures Ammoniak enthalten. Da nun aber das salpetersaure Ammoniak ein Bestreben hat mit salpetersaurem Quecksilberoxyde ein leichtlösliches Doppelsalz zu bilden, so veranlasst es auch im Momente seiner eigenen Entstehung wieder eine theilweise Zersetzung des sich gleichzeitig gebildeten schwarzen Niederschlags. — Es entsteht unter Abscheidung von metallischem Quecksilber zunächst salpetersaures Quecksilberamid, eine weisse Verbindung, die aus salpetersaurem Quecksilberoxyde und Quecksilberamide $= (HgO + NO_5) + NH_2\,Hg_2$ besteht. Diese Verbindung unterliegt aber in Berührung mit salpeter-

saurem Ammoniak einer noch weitern Zersetzung, wobei sich auch ein Theil von letzterem Salze selbst zersetzt, dergestalt, dass Ammoniakgas frei wird, und endlich das leichtlösliche Doppelsalz, eine Verbindung von gleichen Atomen salpetersaurem Quecksilberoxyde und salpetersaurem Ammoniak sich bildet.

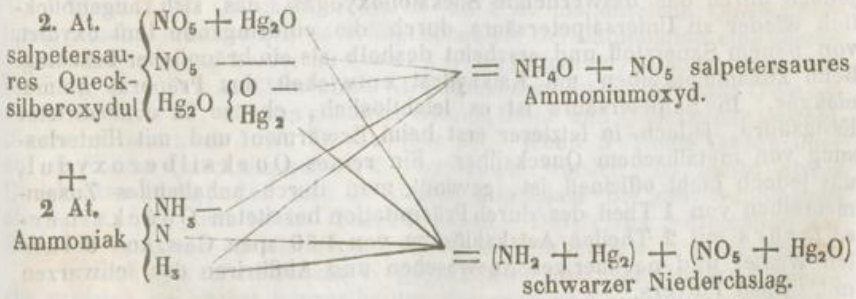
Aus diesem Grunde enthält der officinelle schwarze Niederschlag stets metallisches Quecksilber und etwas salpetersaures Quecksilberoxydamid beigemengt. Je concentrirter die Lösungen von salpetersaurem Quecksilberoxydul und Ammoniak mit einander vermischt werden und je länger die Flüssigkeit nach erfolgter Präcipitation über dem Präcipitate verweilt, um so mehr schreitet die Zersetzung desselben fort, so dass man nur bei Anwendung bestimmter quantitativer Mischungsverhältnisse und bei rascher Absonderung des Präcipitates ein Product von möglichst gleichartiger Zusammensetzung erlangen kann.

Verfolgt man die Bildungen und Zersetzungen, welche bei der beschriebenen Darstellung des Hahnemann'schen Quecksilberpräparates eintreten auf rationelle Weise, so stellen sich wesentlich drei Hauptacte heraus, obgleich dieselben gleichzeitig neben einander vor sich gehen und einander rasch folgen.

Im ersten Acte ist das Hauptproduct ein schwarzer Niederschlag = $(NH_2 + Hg_2) + (NO_5\ Hg_2O)$, salpetersaures Quecksilberoxydul-amid.

Im zweiten zersetzt sich wieder ein Theil dieses Niederschlags. Es entsteht unter Abscheidung von metallischem Quecksilber eine weisse Verbindung aus $(NH_2 + Hg) + (NO_5 + HgO)$ bestehend, salpetersaures Quecksilberoxyd-amid. Beide gesellen sich dem noch unzersetzten, schwarzen Niederschlage zu und bilden mitsammen das officinelle Präparat. Dieses ist demnach, wenn es rasch abgesondert wird, als eine Verbindung zu betrachten von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit Quecksilberamid nebst einer unbestimmten Menge (bis gegen 20 p. C.) metallischem Quecksilber und etwas von der weissen Verbindung. Das Hahnemann'sche Quecksilber kann daher durch folgende Formel ausgedrückt werden: $(Hg_2O + NO_5) + NH_2\ Hg_2, + x\ Hg, + (x\ HgO + NO_5) + NH_2\ Hg$.

I.



II.

1 At. schwarzer Niederschlag, nebst salpetersaurem Ammoniak $\left\{ \begin{array}{l} NH_2 + Hg_2 \left\{ \begin{array}{l} NH_2 \\ Hg_2 \end{array} \right. \\ NO_5 + Hg_2O \left\{ \begin{array}{l} NO_5 \\ HgO \\ Hg \end{array} \right. \end{array} \right.$

$NH_2 + Hg$ } = salpetersaures Quecksilberamid, (weisse Verbindung).

$NO_5 + HgO$

= 2 Hg metallisches Quecksilber.

III.

3 At. salpetersaures Ammoniumoxyd $\left\{ \begin{array}{l} 2\,NO_5 + NH_4O \\ NO_5 \\ NH_4O \left\{ \begin{array}{l} NH_3 \\ H \end{array} \right. \end{array} \right.$

= 2 At. NH_3 Ammoniak.

nebst

1 At. salpetersaurem Quecksilberoxyd-Amid $\left\{ \begin{array}{l} NO_5 \quad HgO \\ NH_2 + Hg \left\{ \begin{array}{l} NH_2 \\ Hg \end{array} \right. \end{array} \right.$

$HgO + NO_5 + NO_5 + HgO + 2\,NO_5 + NH_4O$. = Leichtlösliches Doppelsalz aus salpetersaurem Quecksilberoxyd und salpetersaurem Ammoniak bestehend.

Eigenschaften. Es bildet ein sammetschwarzes, geruch- und geshmackloses Pulver, das sich beim Erhitzen im Platinlöffelchen vollkommen verflüchtigt, in einer pyrochemichen Glasröhre aber, ohne zu schmelzen sich vollständig in Wasser, Stickstoffoxyd und metallisches Quecksilber zersetzt. Das metallische Quecksilber, das sich dabei zuerst als grauer Staub in dem vordern Theile der Glasröhre anlegt, empfängt jedoch durch das freiwerdende Stickstoffoxydgas, das sich augenblicklich wieder zu Untersalpetersäure durch die eindringende Luft oxydirt, von neuem Sauerstoff und erscheint deshalb als ein bräunlicher Beschlag. Beim Zusammenreiben mit Kalkhydrat entwickelt das Präparat Ammoniakgas. In Salpetersäure ist es leichtlöslich, ebenso in concentrirter Essigsäure, jedoch in letzterer erst beim Erwärmen und mit Hinterlassung von metallischem Quecksilber. Ein reines Queksilberoxydul, das jedoch nicht officinell ist, gewinnt man durch anhaltendes Zusammenreiben von 1 Theil des durch Präcipitation bereiteten Quecksilberchlorürs mit 2 Theilen Aetzkalilösung von 1,30 spec. Gew. und 3 Theilen Wasser und nachheriges Auswaschen und Abfiltriren des schwarzen unlöslichen Pulvers.

Prüfung. Wenn es eine graue Farbe besitzt, so enthält es viel von dem salpetersaurem Quecksilberoxyd-Amid und damit geschüttelte verdünnte Salzsäure gibt mit Schwefelwasserstoffgas ein schwarzes Präcipitat. Wenn es absichtlich mit schwarzem Schwefelquecksilber verfälscht sein sollte, so verbreitet es beim Erhitzen an der Luft den Geruch nach schwefliger Säure und beim Behandeln mit Salpetersäure scheiden sich Schwefelflocken ab.

4) Quecksilberchlorür. Mildes salzsaures Quecksilber. Calomel.

Hydrargyrum chloratum. Hydrargyrum muriaticum mite. Calomelas.

$Hg_2 Cl = 238,33.$

Darstellung. Dieses schon im Anfang des 17. Jahrhunderts bekannte Präparat kann auf mehrfache Weise erhalten werden, allein es kommen in der Regel nur zwei Methoden in Anwendung und zwar die älteste davon am häufigsten.

a) Man reibt in einem Porzellanmörser 1 At. Quecksilberchlorid = 136,9 G.-Th. mit 1 At. metallischem Quecksilber = 101,43 G.-Th., was so ziemlich dem Verhältniss von 4 Theilen des ersteren und 3 Theilen des letzteren entspricht, unter Besprengen mit Alkohol zusammen, bis das Ganze ein graues Pulver bildet, füllt hierauf mit diesem Gemeng grosse Medicingläser bis zum dritten Theile an, stellt sie in eine Sandcapelle auf eine $^1/_2$ Zoll hohe Sandunterlage, umgibt sie hierauf bis nahe zur Wölbung mit Sand und erhitzt nun die Capelle Anfangs mässig, dann stärker so lange, bis der Inhalt der Gläser sich sublimirt hat.

Durchs Benetzen mit Weingeist beim Reiben des Quecksilberchlorids wird das Stäuben dieses giftigen Präparates verhindert, und damit die Feuchtigkeit wieder verdunste, werden die Mündungen der Gläser in der Sandcapelle erst mit locker schliessenden Kreidestöpseln geschlossen, wenn die Sublimation der Masse beginnt. Ist diese beendigt, so werden die Gläser aus dem Sande gezogen, noch warm mit einem nassen Schwamme bestrichen, wodurch das Glas abspringt, die compacte Masse fein gerieben, einige Male mit heissem Wasser ausgewaschen, damit kleine Antheile von etwa noch darin befindlichem Quecksilberchlorid entfernt werden, und endlich in schwarzen Gläsern aufbewahrt.

Wenn 1 At. Quecksilberchlorid mit 1 At. metallischem Quecksilber innig gemengt erhitzt wird, so erfolgt schon vor der Sublimation eine chemische Durchdringung beider zu Quecksilberchlorür, also zu einer Verbindung, die aus 1 At. Chlor und 2 At. Quecksilber besteht, denn das Quecksilberchlorid, das aus gleichen Atomen Chlor und Quecksilber besteht, nimmt einfach noch 1 At. Quecksilber auf. Wenn 3 Theile Quecksilber auf 4 Theile Quecksilberchlorid angewendet werden, so bleibt etwas Quecksilber übrig, das sich in kleinen Kügelchen bei der Sublimation absondert, die sich leicht trennen lassen. Durch die Sublimation der Masse gewinnt man ein dichtes, krystallinisches Sublimat von weisser Farbe.

b) Auf hydrochemischem Wege bekömmt man das Quecksilberchlorür sogleich im höchst feinzertheilten Zustande und entgeht so der Mühe des Zerreibens. Es wird zu diesem Behuf 1 Theil krystallisirtes salpe-

tersaures Quecksilberoxydul zerrieben und unter Hinzufügung von kleinen Antheilen Salpetersäure in 12 Theilen destillirten Wasser aufgelöst und filtrirt. Dieser Lösung mischt man hierauf unter Umrühren so lange von einer filtrirten Kochsalzlösung zu, bis kein Niederschlag mehr erfolgt, decantirt, wäscht das Präcipitat aus und hebt es in schwarzen Gläsern auf.

Beim Zusammentreffen der beiden Lösungen tritt das Chlor des Kochsalzes mit dem Quecksilber der salpetersauren Quecksilboroxydulauflösung zusammen und fällt als Quecksilberchlorür in Gestalt eines weissen Pulvers heraus; das Natrium des zersetzten Kochsalzes aber empfängt den Sauerstoff des Quecksilberoxyduls, oxydirt sich, und bildet mit der freigewordenen Salpetersäure salpetersaures Natron das in der Flüssigkeit gelöst bleibt. Da nun in 1 At. Quecksilberoxydul nur 1 At. Sauerstoff enthalten ist, 1 At. dieses Salzes aber 1 At. Kochsalz zur Zersetzung bedarf, so reicht der Sauerstoff gerade zur Oxydation des Natriums hin.

Eigenschaften. Das Quecksilberchlorür erscheint im sublimirten Zustande in festen, weissen, verworren krystallinischen Massen, die beim Drücken mit einem festen Körper schwach ins Gelbliche spielen. Das durch Präcipitation dargestellte, bildet ein zartes weisses Pulver von 7,7 spec. Gew. Es ist unlöslich in Wasser und Weingeist, und lässt sich im Platinlöffelchen erhitzt, vollständig verflüchtigen. Beim Uebergiessen mit Kali- oder Ammoniakflüssigkeit wird es zersetzt und schwarzes Quecksilberoxydul abgeschieden. Es besteht aus 2 At. Quecksilber und 1 At. Chlor = Hg_2 Cl.

Prüfung. Eine Verunreinigung mit dem giftigen Quecksilberchloride erkennt man leicht daran, dass damit geschütteltes Wasser nach dem Filtriren mit Kalkwasser einen gelben Niederschlag von Quecksilberoxyd und mit Schwefelwasserstoffgas einen schwarzen von Schwefelquecksilber hervorbringt. Die übrige normale Beschaffenheit erhellt aus den angeführten Eigenschaften.

5) Quecksilberchlorid. Aetzender Quecksilbersublimat.

Hydrargyrum bichloratum. Hydrargyrum muriaticum corrosivum.

Hg Cl = 136,9.

Darstellung. Das Quecksilberchlorid wird in der Regel von den Pharmaceuten aus chemischen Fabriken bezogen, woselbst es meistens durch Sublimation einer Mischung von schwefelsaurem Quecksilberoxyd mit Kochsalz dargestellt wird. Man bringt zu diesem Behufe ein inniges Gemisch von trockenem schwefelsaurem Quecksilberoxyd mit der Hälfte seines Gewichtes gepulvertem trockenem Kochsalze in Glaskolben, füllt sie zu $^1/_3$ damit an, und erhitzt sie bei mässigem Feuer so lange, bis die Oberfläche des Pulvers auf dem Boden der Kolben keine weissen Streifen mehr wahrnehmen lässt, worauf man in dem obern Raume der Kolben das verlangte Präparat in dichten,

verworren krystallisirten, weissen Massen antrifft, die man vom Glase dadurch trennt, dass man die Kolben noch heiss mit einem nassen Schwamme überfährt, worauf das Glas splittert und abspringt. Wenn man die Sublimation in Retorten vornimmt und mit dem Erhitzen fortfährt, bis die Wölbung der Retorte nicht mehr warm wird, so geht man sicherer, denn es muss eine zu starke Hitze vermieden werden, weil sonst Sublimat dampfförmig entweichen und ein Theil desselben auch schmelzen und auf den Boden zurücktropfen würde.

Durch wechselseitige Zersetzung der beiden mit einander in Contact gebrachten Salze wird Quecksilberchlorid und schwefelsaures Natron gebildet. Ersteres legt sich im oberen Raume als Sublimat an, letzteres bleibt auf dem Boden liegen. Da nun in 1 At. schwefelsaurem Quecksilberoxyde 1 At. Quecksilberoxyd enthalten ist, so reicht dessen Sauerstoff gerade hin das Natrium in 1 At. Kochsalz zu oxydiren, damit es nachher die freigewordene Schwefelsäure neutralisire, während das Chlor des Kochsalzes mit dem Quecksilber zusammentritt und Quecksilberchlorid, eine Verbindung von 1 At. Quecksilber mit 1 At. Chlor $= Hg + Cl$, bildet. Wenn das obige Mischungsverhältniss von Kochsalz und schwefelsaurem Quecksilberoxyde angewendet wird, so darf man sich überzeugt halten, dass alles schwefelsaure Quecksilberoxyd zersetzt wird und noch etwas Kochsalz, was keinen Nachtheil verursacht, übrig bleibt. Auf hydrochemischem Wege lässt sich in kürzester Zeit Quecksilberchlorid herstellen, wenn man unter Mitwirkung von Wärme rothes Quecksilberoxyd in Salzsäure auflöst und die klare Auflösung bis zum Krystallisationspunkte verdampft. Der Sauerstoff des Oxyds bildet hiebei mit dem Wasserstoffe der Salzsäure Wasser, das Chlor der letzteren aber mit dem Quecksilber Quecksilberchlorid.

Wird aus einer salpetersauren Quecksilberoxydulauflösung durch concentrirte Salzsäure Quecksilberchlorür präcipitirt und der Flüssigkeit noch so viel Salzsäure zugesetzt, als bereits zum Präcipitiren erforderlich war, so löst sich das Präcipitat beim Erhitzen wieder auf und man bekömmt durchs Verdampfen und Krystallisiren ebenfalls ein vollkommen reines Salz.

Zur Zersetzung von 1 At. salpetersaurem Quecksilberoxydul ist 1 At. Salzsäure erforderlich. Es wird hiedrch 1 At. Quecksilberchlorür präcipitirt, 1 At. Wasser gebildet und 1 At. Salpetersäure in Freiheit gesetzt. Wird nun diese Mischung noch mit 1 At. Salzsäure erhitzt, so wird diese durch die vorhandene Salpetersäure zersetzt; es wird 1 At. Chlor frei, welches das Quecksilberchlorür in Quecksilberchlorid verwandelt und durch Verdampfen und Krystalliren der Lösung gewonnen werden kann.

Eigenschaften. Das durch Sublimation bereitete Quecksilberchlorid erscheint in festen, weissen, krystallinischen Massen, ist an den Kanten durchscheinend von muschlichem Bruch und 5,42 spec. G. Das krystallisirte kömmt in prismatischen Säulen und in nadelförmigen farblosen Krystallen vor. Es schmilzt beim Erhitzen, kocht hierauf und verdampft vollständig. Sein Geschmack ist höchst ekelhaft, zusammenschrumpfend metallisch. Es ist leichtlöslich in Aether, Alkohol und Wasser, bedarf von ersterem 3 Theile, von Alkohol nur $2^1/_2$ Theile und

vom Wasser 16 Theile bei gewöhnlicher Temperatur, 3 Theile aber nur bei 100° C. Am Lichte wird die wässrige Lösung zersetzt, es wird Sauerstoff abgeschieden, Salzsäure gebildet und Quecksilberchlorür präcipitirt. Durch fixe Alkalien entstehen braunrothe oder orangenfarbene Präcipitate, Ammoniakflüssigkeit fällt eine weisse Verbindung von Amidquecksilber mit Chlorquecksilber, und beim Glühen mit Kali- oder Natronkohle in einer pyrochemischen Glasröhre scheidet sich metallisches Quecksilber ab.

Prüfung. Die vorbemerkten Eigenschaften sind die besten Kriterien der Reinheit. Bliebe beim Auflösen in Wasser ein weisser Rückstand, der beim Uebergiessen mit Ammoniakflüssigkeit schwarz würde, sich aber beim Erhitzen vollständig verflüchtigte, so könnte es Quecksilberchlorür sein. Eine Quecksilberchloridlösung verhält sich gegen die meisten Reagentien wie die meisten Verbindungen des Quecksilberoxyds mit Sauerstoffsäure und es ist darüber das Bd. 3. S. 77 Angeführte zu berücksichtigen.

6) Quecksilberchloridamid. Weisser Quecksilberpräcipitat.

Hydrargyrum bichloratum ammoniatum. Mercurius praecipitatus albus.

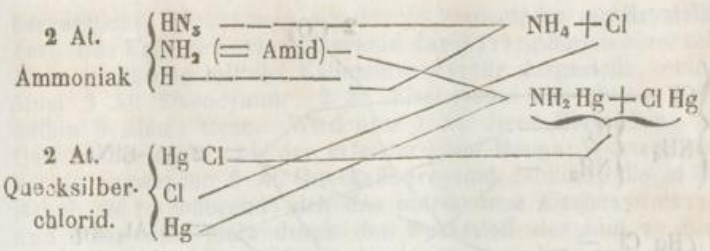
a) $Hg\,Cl + NH_2\,Hg = 254{,}3$ oder

b) $Hg\,Cl + NH_2\,Hg + 2\,Aq. = 272{,}3$.

Darstellung. Die chemische Constitution dieses schon seit dem 13ten Jahrhunderte bekannten Präparats hat man erst in neuern Zeiten genauer ausgemittelt. Sie ist verschieden, je nach der Methode der Darstellung, und es unterscheidet sich insbesondere nach Wittsteins Untersuchungen das durch kohlensaures Natron nach der ältern Vorschrift bereitete durch den Gehalt von 2 At. Wasser.

a) Man löst eine beliebige Menge Quecksilberchlorid in der 20 fachen Menge destillirten Wasser auf und versetzt hierauf die filtrirte Lösung unter Umrühren mit so viel von der officinellen Ammoniakflüssigkeit, bis die Lösung schwach basisch reagirt, worauf man das Ganze zum Absetzen des weissen Niederschlags der Ruhe überlässt, die klar gewordene Flüssigkeit abgiesst, den Niederschlag auf ein Filter gibt und nur mit so viel destillirtem Wasser nachspült, als nothwendig ist, den Niederschlag aus dem Präcipitirgefässe vollends aufs Filter zu bringen, der sodann in gelinder Wärme getrocknet und in einem gegen das Licht geschützten Glase aufbewahrt wird.

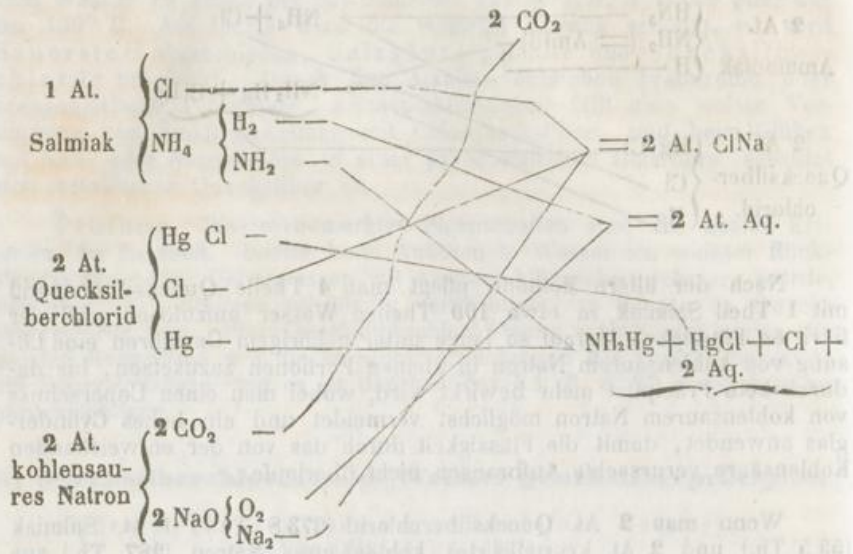
In diesem Processe wird das Ammoniak wie das Quecksilberchlorid partiell zersetzt. Es wird Chlorammonium und Quecksilberamid gebildet; ersteres bleibt in der Flüssigkeit gelöst, letzteres dagegen vereinigt sich mit unzersetztem Quecksilberchlorid und fällt als ein weisses, schweres Pulver zu Boden. Nimmt man 2 At. Quecksilberchlorid und 2 At. Ammoniak als mit einander in Contact tretend an, so lässt sich der Vorgang durch nachstehendes Schema versinnlichen:



Nach der ältern Methode pflegt man 4 Theile Quecksilberchlorid mit 1 Theil Salmiak in etwa 100 Theilen Wasser aufzulösen und der filtrirten Flüssigkeit hierauf so lange unter gehörigem Umrühren eine Lösung von kohlensaurem Natron in kleinen Portionen zuzusetzen, bis dadurch kein Präcipitat mehr bewirkt wird, wobei man einen Ueberschuss von kohlensaurem Natron möglichst vermeidet und ein hohes Cylinderglas anwendet, damit die Flüssigkeit durch das von der entweichenden Kohlensäure verursachte Aufbrausen nicht überlaufe.

Wenn man 2 At. Quecksilberchlorid (273,8 Th.), 1 At. Salmiak (53,5 Th.) und 2 At. krystallisirtes kohlensaures Natron (287 Th.) zur Herstellung des Präcipitates anwendet, so erhält man es von untadelhafter Beschaffenheit. Ein kleiner Ueberschuss von Salmiak ist aber sehr vortheilhaft, weil er verhindert, dass das sich Anfangs bildende doppelt kohlensaure Natron zersetzend auf den Niederschlag einwirkt, wodurch er gelblich erscheint. Das Präcipitat muss mehrmals decantirt werden, denn es hält sonst etwas Chlornatrium zurück, das sich gebildet hat.

Beim Vermischen der kohlensauren Natronlösung mit der Lösung des Doppelsalzes erfolgt folgende Wechselwirkung: Die Kohlensäure wird abgeschieden, das Chlor des Salmiaks so wie das Chlor von einem Atome Quecksilberchlorid tritt zum Natrium und bildet Chlornatrium, das gelöst bleibt, die beiden Sauerstoffatome aus dem Natron empfangen 2 At. Wasserstoff aus dem Ammonium des Salmiaks und bilden Wasser; das Ammonium wird dadurch zu Amid (= NH_2) reducirt, einigt sich mit dem aus dem zersetzten Quecksilberchlorid abgeschiedenen Quecksilber zu Quecksilberamid, das sich endlich mit dem noch unzersetzten Quecksilberchloride und den beiden Atomen Wasser verbindet und als ein weisses Präcipitat herausfällt.



Eigenschaften. Es ist ein blendend weisses geruchloses schweres Pulver, von unangenehmem metallischen Geschmack, gibt beim Zusammenreiben mit Kalkhydrat Ammoniakgas unter Abscheidung von rothgelbem Quecksilberoxyd aus. In Wasser ist es unlöslich, vollkommen löslich aber in Salzsäure. In hoher Temperatur wird es vollkommen verflüchtigt unter Entwickelung von Stickstoffgas, Wasser, Ammoniak und Quecksilberchlorür. Das mit Ammoniak bereitete Präcipitat verflüchtigt sich ohne zu schmelzen, das mit kohlensaurem Natron dargestellte aber schmilzt erst zu einer gelblichen Flüssigkeit, bevor es sich verflüchtigt.

Prüfung. Sie ergibt sich aus den Eigenschaften des Präparates.

7) Quecksilbercyanid. Blausaures Quecksilberoxyd.

Hydrargyrum cyanatum. Hydragyrum borussicum s. zooticum.

Hg Cy = 127,85.

Darstellung. Es gibt verschiedene Methoden zur Herstellung dieses Präparates, unter welchen die nachfolgende eine der einfachsten ist, wenn man nicht geradezu Quecksilberoxyd in Blausäure auflösen und durchs Verdampfen zur Krystallisation bringen will.

Man kocht in einer Porzellanschale 1 Th. Pariserblau oder Eisencyanürcyanid mit 2 Th. fein zerriebenen rothen Quecksilberoxyd und 16 Theilen Wasser unter beständigem Umrühren und Ergänzen des verdunstenden Wassers, bis die blaue Farbe verschwunden, das Quecksilberoxyd sich gelöst und braunes Eisenoxydhydrat sich abgeschieden hat, filtrirt sodann die Flüssigkeit, setzt derselben in kleinen Antheilen Blausäure zu bis sie nicht mehr basisch reagirt und der Geruch der Blausäure

hervorsticht, worauf man sie durchs Verdampfen zur Krystallisation befördert. Das Kaliumeisencyanürcyanid durch Präcipitation einer schwefelsauren Eisenoxydlösung mittelst Kaliumeisencyanür dargestellt, enthält in einem Atom 3 At. Eisencyanür, 2 At. Eisencyanid und 9 At. Wasser, besitzt mithin 9 Atome Cyan. Wird nun 1 At. dieser Verbindung mit 9 Atomen Quecksilberoxyd und der erforderlichen Menge Wasser hinlänglich gekocht, so werden 9 At. Quecksilbercyanid gebildet, die in Wasser leichtlöslich sind, während sich das entstandene Eisenoxyduloxyd abscheidet und mehr und mehr durch den Sauerstoff der Luft zu Eisenoxyd oxydirt. Ein Zusatz von Blausäure ist nothwendig, um dabei befindliches basisches Quecksilbercyanid zu neutralisiren, da auch bei länger fortgesetztem Kochen eine geringe Menge Pariserblau unzerlegt bleibt.

1 Th. Pariserblau und 2 Th. Quecksilberoxyd entsprechen fast genau 1 At. Eisencyanürcyanid und 9 At. Quecksilberoxyd, so dass ein geringer Ueberschuss von Quecksilberoxyd durch nachherige Neutralisation mit Blausäure noch beseitigt wird

1 At. Eisencyanürcyanid	3 Fe Cy	3 Fe, 3 Cy	= 9 At. HgCy
	2 Fe_2 Cy_3	4 Fe, 6 Cy	
	9 Aq.		
9 At. Quecksilberoxyd	9 Hg		
	9 O		= Fe_7O_9 Eisenoxyduloxyd.

Eigenschaften. Es krystallisirt in luftbeständigen, weissen, undurchsichtigen Säulen, besitzt einen unangenehmen metallischen Geschmack, ist löslich in 20 Theilen Weingeist von 80 p. C. und in 11 Th. Wasser und zerfällt beim Erhitzen in einer pyrochemischen Glasröhre in Cyangas, metallisches Quecksilber und Paracyan, welches als schwarzer Beschlag in der Röhre zurückbleibt. Durch Wasserstoffsäuren wird es unter Bildung von Blausäure zersetzt. Es ist ein wasserfreies Salz aus 1 At. Cyan und 1 At. Quecksilber bestehend.

Prüfung. Die besondere Form und Farbe der Krystalle, die vollständige Löslichkeit in Wasser, das indifferente Verhalten der Lösung gegen Curcumapapier, sprechen für die normale Beschaffenheit des Salzes. Enthält es basisches Quecksilbercyanid, so reagirt die Lösung alkalisch, das Salz erscheint in kleinen büschelförmig gruppirten säulen- und nadelförmigen Krystallen und ist leichter löslich. Die Lösung darf ferner weder durch Salzsäure noch durch Kalilösung getrübt werden.

8) Quecksilberjodür.

Hydrargyrum jodatum.

$\dot{H}g_2J$ = 329,42.

Darstellung. Es lässt sich auf zweierlei Weise darstellen, ent-

weder durch unmittelbares Zusammenreiben von Jod mit Quecksilber, oder mittelst Zersetzung einer salpetersauren Quecksilberoxydulauflösung durch eine Jodkaliumlösung. Im letzteren Falle darf nur die Quecksilberlösung kein Oxyd enthalten.

Im ersten Falle reibt man 8 Theile Quecksilber mit 5 Theilen Jod in einem bedeckten Porzellanmörser unter Hinzufügung einiger Tropfen Weingeist so lange zusammen, bis das Ganze ein homogenes, dunkel gelblichgrünes Pulver darstellt, in welchem mittelst der Loupe keine metallischen Quecksilberkügelchen mehr wahrzunehmen sind.

Man fügt nun eine grössere Quantität Weingeist hinzu bringt das Ganze auf ein Filter und wäscht es solange mit Weingeist aus, bis das Filtrat durch Schwefelammonium keine Schwärzung mehr erleidet, worauf das Filter mit seinem Inhalte an einem dunkeln Orte bei 30—40° C. getrocknet wird.

Beim ersten Zusammenreiben von Jod mit Quecksilber bildet sich Quecksilberjodit, wie auch die rothe Farbe anzeigt, das aber allmälig mehr Quecksilber aufnimmt und endlich in Quecksilberjodür übergeht. Das Auswaschen mit Weingeist hat zum Zweck noch vorhandenes Quecksilberjodit zu entfernen.

Nach der zweiten oben angedeuteten Methode löst man salpetersaures Quecksilberoxydul unter Zutröpfeln von nur so viel Salpetersäure als zur Wiederauflösung des sich dabei ausscheidenden basischen salpetersauren Quecksilberoxyduls nothwendig ist, in 16 Theilen Wasser auf und fügt zu dieser Lösung so lange in kleinen Antheilen, unter Umrühren, von einer neutralen Jodkaliumlösung, bis weiter kein Niederschlag entsteht, sondert die Flüssigkeit vom Niederschlage durch Sedimentiren ab, wäscht ihn mit heissem Wasser und zuletzt mit Weingeist aus, um dabei befindliches Quecksilberjodit zu entfernen, trocknet und hebt ihn in gegen das Licht geschützten Gläsern auf.

Bei dieser Bereitungsart bildet sich durch wechselseitige Zersetzung Quecksilberjodür und salpetersaures Kali, indem das Kalium des Jodkaliums von Quecksilberoxydul Sauerstoff empfängt und sich hierauf mit Salpetersäure vereinigt. Die Lösungen müssen verdünnt zusammengebracht werden, auch ist ein Ueberschuss von Jodkalium zu vermeiden, weil sich sonst Quecksilberjodit bildet, da das Jodkalium des Quecksilberjodür in Jodit verwandelt, was ohnehin zu kleinen Antheilen hiebei stattfindet und wesshalb auch das Präparat nach dem Auswaschen mit Wasser, mit Weingeist zu behandeln ist, um vorhandenes Quecksilberjodit zu entfernen. Verfährt man in vorbeschriebener Weise, so ist das Präparat reiner als das durchs Zusammreiben von Jod mit Quecksilber dargestellte, weil letzteres in Folge von Quecksilberjoditbildung leicht freies metallischas Quecksilber enthalten kann.

Eigenschaften. Das Quecksilberjodür besitzt eine dunkel gelblichgrüne Farbe, ist unlöslich in Weingeist und Wasser, wird durch Salpetersäure in Quecksilberjodit und Quecksilberoxyd verwandelt, und zerfällt beim Erhitzen in Jodit und metallisches Quecksilber. Dabei wird es, wenn das Erhitzen in einer pyrochemischen Glasröhre vorgenommen wird, zuerst gelb, schmilzt zu einer braunen Flüssigkeit und verflüchtigt sich endlich gänzlich. Es muss so viel als möglich bei seiner Darstel-

lung der Einfluss des Lichtes, das zersetzend einwirkt, vermieden, und in dunklen verschlossenen Gläsern aufbewahrt werden. Es besteht aus 2 At. Quecksilber und 1 At. Jod = Hg_2J.

Prüfung. Die normale Beschaffenheit des Quecksilberjodürs ist schon an den vorbemerkten Eigenschaften und an der vollständigen Verflüchtigung beim Erhitzen in einem Platinlöffelchen zu erkennen. Einen Gehalt an Quecksilberjodit ermittelt man durchs Schütteln mit Weingeist und nachheriges Verdunsten des Filtrats, wo das Jodit zurückbleibt, das an seiner Farbe etc. als solches erkannt wird.

9) Quecksilberjodit. Rothes Jodquecksilber.

Hydrargyrum bijodatum. Hydrargyrum jodatum rubrum.

Hg J = 227,99.

Darstellung. Man setzt eine Lösung von 1 Theil Quecksilberchlorid in 20 Theilen Wasser solange, unter fortwährendem Umrühren, zu einer Jodkaliumlösung, aus 1 Th. Jodkalium in 10 Theilen Wasser bereitet, bis kein Niederschlag mehr eintritt, decantirt ihn sodann mehrere Male an einem dunkeln Orte, bringt ihn auf ein Filter, wäscht ihn daselbst noch mit warmen Wasser aus, und trocknet ihn im Schatten.

Es muss beim Vermischen der beiden Lösungen ein Ueberschuss von Jodkalium vermieden werden, weil sich sonst ein Theil des Niederschlags wieder auflöst. Kömmt ein Atom Jodkalium mit einem Atom Quecksilberchlorid im flüssigen Zustande zusammen, so erfolgt ein einfacher Wechsel der Bestandtheile. Es wird 1 At. Chlorkalium und 1 At. Quecksilberjodit gebildet. Ersteres bleibt gelöst, letzteres scheidet sich als ein scharlachrothes Pulver ab.

Eigenschaften. Das Quecksilberjodit besitzt eine brennend-rothe Farbe, wird beim Erhitzen gelb, nach dem Erkalten aber allmählig wieder roth, lässt sich in verschlossenen Gefässen sublimiren, und tritt dabei in Anfangs gelben, später rothwerdenden nadel- und tafelförmigen Krystallen auf, ist im Wasser fast unlöslich, löst sich in 12 Th. siedendem Alkohol und scheidet sich nach dem Erkalten bis auf ein Minimum wieder in Anfangs gelben, später roth werdenden Krystallen ab. Durch Säuren und Alkalien, die es lösen, wird es zersetzt, von Jodkalium aber vollständig aufgelöst. Es besteht aus 1 At. Jod und 1 At. Quecksilber = Hg J.

Prüfung. Im Platinlöffelchen erhitzt, muss es sich vollständig verflüchtigen, und in Alkohol vollständig auflösen.

10) Quecksilberbromür.

Hydrargyrum bromatum.

Hg_2 Br. = 281,25.

Darstellung. Man löst salpetersaures Quecksilberoxydul unter Hinzufügung der erforderlichen Menge von Salpetersäure, damit das sich bildende basische Salz sich wieder zersetze, in seinem zwölffachen Ge-

wichte destillirten Wasser auf und versetzt die filtrirte Lösung bis zur aufhörenden Trübung mit einer Lösung von Bromkalium, decantirt den Niederschlag, sammelt ihn auf einem Filter, wäscht ihn aus und trocknet ihn an einem dunkeln Orte. Das Brom der Bromkaliumlösung vereinigt sich hier mit dem Quecksilber der salpetersauren Quecksilberoxydulauflösung und fällt als ein weisses schweres Pulver, als Quecksilberbromür, nieder. Das Kalium verbindet sich mit dem Sauerstoff des Quecksilberoxyduls zu Kali, tritt zur Salpetersäure und bleibt als salpetersaures Kali gelöst.

Eigenschaften. Es ist ein zartes, weisses, in Wasser und Weingeist unlösliches Pulver, das sich beim Erhitzen im Platinlöffelchen vollkommen verflüchtigt und bei der Destillation mit concentrirter Schwefelsäure braungelbe Bromdämpfe ausgibt. Es besteht aus 1 At. Brom und 2 At. Quecksilber = Hg_2 Br.

Prüfung. Wegen seiner Aehnlichkeit mit Quecksilberchlorür kann es mit diesem verfälscht seyn. Man hat in solchem Falle das Präparat durch Schwefelsäure in einer kleinen Retorte zu zersetzen und das Destillat mit Aether zu behandeln, wo man eine orangerothe Lösung von Brom in Aether bekömmt. Das Quecksilberbromür unterscheidet sich auch vom Quecksilberchlorür durch geringere Löslichkeit in Aetzammoniakflüssigkeit. Ueber die Trennung des Broms vom Chlor s. Bd. 3. S. 29.

11) Quecksilberbromid.

Hydrargyrum bibromatum.

Hg Br. = 179,82.

Darstellung. Man bringt in einen kleinen Glaskolben 4 Theile reines Quecksilber und 16 Theile Wasser, fügt hierauf $3\frac{1}{2}$ Theile Brom hinzu, schüttelt bis das Quecksilber verschwunden ist, erhitzt hierauf bis zum Sieden und setzt dabei so viel Wasser zu, bis das abgeschiedene weisse pulverförmige Salz aufgelöst ist, filtrirt noch siedend heiss und lässt erkalten. Die gebildeten Krystalle werden nach 24 Stunden gesondert, in gelinder Wärme getrocknet und in einem geschwärzten Glase aufbewahrt, die Mutterlauge aber durchs Verdampfen wieder zur Krystallisation befördert.

Brom und Quecksilber wirken beim Zusammentreffen heftig auf einander ein. Es entsteht zuerst Quecksilberbromür, das aber rasch in Quecksilberbromid übergeht und sich als weisses Pulver abscheidet, da das vorhandene Wasser nicht zu seiner Auflösung hinreicht. Wird die Flüssigkeit später zum Sieden erhitzt und dabei soviel Wasser zugesetzt, bis das Ganze klar erscheint, so scheidet sich nach dem Erkalten des heissen Filtrats der grösste Theil des Quecksilberbromids in Krystallen ab. Brom und Quecksilber vereinigen sich mit solcher Heftigkeit, wenn sie ohne Wasser zusammengebracht werden, dass ein grosser Theil des Broms sich dabei verflüchtigt, und man sucht deshalb diese Wirkung durch einen Wasserzusatz zu mässigen. Wird jedoch zuviel Wasser hinzugefügt, so löst sich ein grosser Theil des Broms in Wasser auf und entgeht der Einwirkung des Quecksilbers.

Eigenschaften. Es krystallisirt in weissen, glänzenden, rectangulären, plattgedrückten Säulen, die einen ekelhaften, metallischen Geschmack besitzen, sich leicht in Aether und Weingeist lösen, in Wasser jedoch schwerlöslich sind. Bei gewöhnlicher Temperatur werden 12 Th. Weingeist von 80 p. C. und 250 Th. Wasser zur Auflösung von einem Theile erfordert. Beim Siedpuncte bedarf es vom Alkohol dagegen nur 3 und vom Wasser nur 25 Theile. Es besteht aus 1 At. Brom und 1 At. Quecksilber = Hg Br.

Prüfung. Sie wird auf die beim Quecksilberbromür angezeigte Weise vorgenommen. Vom Quecksilberchloride unterscheidet sich das Salz wesentlich schon durch seine Schwerlöslichkeit in Wasser.

12) Salpetersaures Quecksilberoxydul.

Hydrargyrum oxydulatum nitricum.

$$Hg_2\,O + NO_5 + 2\ Aq. = 283{,}12.$$

Darstellung. Man giesst auf Quecksilber die gleiche Gewichtsmenge Salpetersäure von 1,25 sp. G., nachdem man sie mit der Hälfte ihres Gewichts Wasser verdünnt hat, und lässt das Ganze solange an einem kühlen Orte stehen, bis das Quecksilber sich beinahe aufgelöst hat und bedeutende Krystallbildung erfolgt ist. Die Krystalle werden sodann herausgenommen, mit etwas Wasser abgespült, auf einer Porzellanschale in gelinder Wärme getrocknet und in einem verschlossenen Glase an einem dunkeln Orte aufbewahrt.

Es lässt sich nur in der Kälte und bei Anwendung von etwas Salpetersäure im Ueberschuss ein reines Oxydulsalz herstellen. Wenn man Salpetersäure mit überschüssigem Quecksilber erhitzt, so wird basisches, salpetersaures Quecksilberoxydul gebildet, und wenn man Quecksilber mit überschüssiger Salpetersäure erhitzt, so entsteht salpetersaures Quecksilberoxyd. In der Kälte gibt ein Theil der Salpetersäure 3 At. Sauerstoff an das Quecksilber ab und verwandelt sich dabei zuerst in Salpetergas, das aber sogleich durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft in Untersalpetersäure übergeht. Das gebildete Quecksilberoxydul verbindet sich hierauf mit unzersetzter Salpetersäure und scheidet sich in Verbindung mit 2 At. Wasser als salpetersaures Quecksilberoxydul in Krystallen ab.

Eigenschaften. Das Salz krystallisirt in farblosen, durchsichtigen Säulen, besitzt einen ekelhaften Metallgeschmack, löst sich unzersetzt in einer geringen Menge Wasser auf, wird aber durch eine grössere Quantität partiell zersetzt und in ein saures und ein basisches Salz verwandelt. Beim Zusammenreiben mit 2 Theilen Wasser unter Hinzufügung von ohngefähr dem 8ten Theile seines Gewichts Salpetersäure von 1,20 sp. G. löst es sich vollständig in noch hinzugefügten 8 Theilen Wasser auf und bildet eine Solution, die überall da angewendet werden kann, wo man das salpetersaure Quecksilberoxydul zur Darstellung anderer Quecksilberoxydulsalze bedarf. Wird es mit Wasser gekocht, so scheidet sich der sogenannte Salpeterturpith aus 4 At. Quecksilberoxyd und 1 At. Salpetersäure bestehend, aber stets etwas metallisches

Quecksilber enthaltend, ab; das Oxydulsalz bleibt mit der freien Säure und etwas gebildetem salpetersaurem Quecksilberoxyde gelöst. Aehnlich verhält sich das salpetersaure Quecksilberoxydul auch beim Behandeln mit kaltem Wasser, doch beseitigt man dieses Zerfallen durch Zusatz von etwas Salpetersäure.

Prüfung. Wenn es vollkommen frei von Oxyd ist, so bilden die Krystalle beim Zusammenreiben mit überschüssiger Kochsalzlösung einen reinen weissen Niederschlag von Quecksilberchlorür und die klar abfiltrirte Flüssigkeit erleidet durch Schwefelwasserstoffgas keine Schwärzung, und wird durch Kalilösung nicht gelb präcipitirt. Enthält es ein basisches Salz, wie das in der Wärme dargestellte Salz, so erscheint der Niederschlag mehr oder weniger grau. Ein reines Salz bildet mit Ammoniakflüssigkeit einen schwarzen Niederschlag.

13) Salpetersaures Quecksilberoxyd.

Hydrargyrum oxydatum nitricum.

$$HgO + NO_5 + x\ Aq. \text{ oder}$$
$$2\,HgO + NO_5 + 2\ Aq. = 181{,}67.$$

Darstellung. Das neutrale salpetersaure Quecksilberoxyd lässt sich nur in flüssiger Form herstellen, besteht aus 1 At. Quecksilberoxyd, 1 At. Salpetersäure und mehr oder weniger Wasser. Es wurde ehemals unter dem Namen Mercurius nitrosus, Liquor Hydrargyri oxydati nitrici, als eine farblose Flüssigkeit von 1,180 spec. Gew. aufbewahrt, die etwa $^1/_{12}$ Quecksilberoxyd enthält, und durchs Auflösen von rothem Quecksilberoxyde in verdünnter Salpetersäure bereitet werden kann. Versucht man Krystalle zu bilden, so erlangt man allerdings nach dem Erkalten der ziemlich durch Verdampfen concentrirt gemachten Flüssigkeit ein Aggregat von farblosen, spiessigen Krystallen, die aber ein basisches Salz bilden und aus 2 At. Quecksilberoxyd, 1 At. Salpetersäure und 2 At. Wasser bestehen. Sie müssen in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt werden, da sie Feuchtigkeit aus der Luft aufnehmen und zerfliessen.

Prüfung. Ob das Salz frei von Oxydulsalze ist, erkennt man daran, dass dasselbe in einer Kochsalzlösung keinen weissen Niederschlag von Quecksilberchlorür hervorbringt.

14) Essigsaures Quecksilberoxydul.

Hydrargyrum oxydulatum aceticum.

$$2\,Hg_2O + \bar{A} = 262{,}38.$$

Darstellung. Man löst krystallisirtes salpetersaures Quecksilberoxydul unter Zutröpfeln von etwas Salpetersäure in der 20fachen Gewichtsmenge Wasser auf, filtrirt die Lösung und versetzt sie hierauf solange mit einer neutralen Lösung von essigsaurem Kali oder Natron in 8 Theilen Wasser, bis keine Trübung mehr erfolgt, worauf man das

Ganze der Ruhe überlässt, nach erfolgter Klärung die Flüssigkeit abgiesst, das klein krystallinische Salz auf ein Filter bringt, zu wiederholten Malen mit destillirtem kaltem Wasser auswäscht und an einem dunkeln Orte bei 30—50° C. trocknet und endlich in geschwärzten Gläsern aufhebt. Es findet hiebei ein einfacher Wechsel der Bestandtheile der mit einander in Berührung gebrachten Solutionen Statt, dergestalt, dass essigsaures Quecksilberoxydul, welches sich wegen seiner Schwerlöslichkeit abscheidet, und salpetersaures Kali oder Natron gebildet wird. Letzteres bleibt aufgelöst, wird vom Niederschlage abgegossen und vollständig durchs Auswaschen entfernt.

Eigenschaften. Das essigsaure Quecksilberoxydul erscheint in silberglänzenden, leichten, schuppigen Krystallen, die einen ekelhaften Metallgeschmack besitzen, gegen 400 Theile kaltes Wasser zur Auflösung erfordern, durch kochendes Wasser in essigsaures Quecksilberoxyd und metallisches Quecksilber verwandelt werden, sich auch am Lichte zersetzen und schwarz werden, und beim Erhitzen in einem Platinlöffelchen sich vollständig zersetzen und ohne Rückstand verflüchtigen. Es besteht aus 1 At. Essigsäure und 2 At. Quecksilberoxydul $\overline{A} + 2\ Hg_2O$.

Prüfung. Die vollständige Verflüchtigung zeigt, dass es kein salpetersaures Natron oder Kali enthält, was leicht der Fall sein kann, wenn es aus zu concentrirten Lösungen gebildet und nicht genug ausgewaschen worden war. Mit Ammoniakflüssigkeit und Kalilösung gibt es schwarze Niederschläge von Quecksilberoxydul.

15) Essigsaures Quecksilberoxyd.

Hydrargyrum aceticum oxydatum.

$$HgO + \overline{A} = 160{,}95.$$

Darstellung. Man trägt solange reines, feinzerriebenes, rothes Quecksilberoxyd unter schwachem Erwärmen in concentrirte Essigsäure, bis diese nichts mehr davon aufnimmt, und überlässt sodann die filtrirte Lösung der freiwilligen Verdunstung, oder stellt sie unter eine Glocke über Schwefelsäure, wo sich das essigsaure Quecksilberoxyd in perlmutterglänzenden vierseitigen Tafeln abscheidet, die sich leicht in Wasser lösen und bei 70° C. nur 4 Theile erfordern, durchs Kochen aber partiell zersetzen und essigsaures Quecksilberoxydul bilden. Sie werden von der Flüssigkeit getrennt, im Dunkeln getrocknet und aufbewahrt, da das Licht zersetzend darauf einwirkt.

Prüfung. Es verhält sich in der Wärme wie das essigsaure Quecksilberoxydul, die Auflösung aber gibt mit Kalilösung einen gelben Niederschlag von Quecksilberoxyd. Von dem Oxydulsalze unterscheidet es sich überdies noch durch seine Leichtlöslichkeit in Wasser.

16) Phosphorsaures Quecksilberoxydul.

Hydrargyrum phosphoricum oxydulatum.

$$2\ Hg_2O + PO_5 = 493{,}14.$$

Darstellung. Man versetzt eine klare Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul in 20 Theilen Wasser (nach der bei diesem Salze mitgetheilten Weise angefertigt) solange mit einer Auflösung von reinem phosphorsauren Natron, bis kein Niederschlag mehr entsteht, lässt denselben sodann absetzen, giesst die Flüssigkeit ab, wiederholt das Decantiren mit neuen Antheilen Wasser mehrere Male, bringt ihn endlich auf ein Filter, und wäscht ihn so lange aus, bis das Filtrat das Lakmuspapier nicht mehr röthet. Es wird hierauf in gelinder Wärme getrocknet und an einem dunkeln Orte aufbewahrt. Es bildet sich beim Zusammentreffen der beiden Lösungen durch wechselseitigen Austausch ihrer Bestandtheile salpetersaures Natron und phosphorsaures Quecksilberoxydul.

Eigenschaften. Das phosphorsaure Quecksilberoxydul erscheint als ein fein krystallinisches, geruch- und geschmackloses, weisses Pulver, das unauflöslich in Wasser und Weingeist ist, sich aber in Salpetersäure löst, beim Erhitzen in einem Platinlöffelchen schmilzt, Sauerstoffgas und metallisches Quecksilber ausgibt und die Phosphorsäure noch mit etwas Quecksilber als glasartige Masse zurücklässt. Beim Zusammenreiben mit Aetzkalilösung oder Ammoniakflüssigkeit scheidet sich schwarzes Quecksilberoxydul ab.

Prüfung. Sie ist in den angeführten Eigenschaften angedeutet.

17) Phosphorsaures Quecksilberoxyd.

Hydrargyrum oxydatum phosphoricum.

$$2\ HgO + PO_5 = 290{,}28.$$

Darstellung. Die Bereitung dieses Salzes wird gerade so wie die des phosphorsauren Quecksilberoxyduls ausgeführt, nur wendet man eine salpetersaure Quecksilberoxydauflösung dazu an.

Eigenschaften und Prüfung. Es bildet ein weisses, in Wasser und Weingeist unauflösliches Pulver, das einen metallischen Geschmack besitzt, beim Zusammenreiben mit Aetzkalilösung rothgelb wird und Quecksilberoxyd abscheidet, beim Erhitzen aber sich wie das Oxydulsalz verhält.

18) Schwefelsaures Quecksilberoxyd.

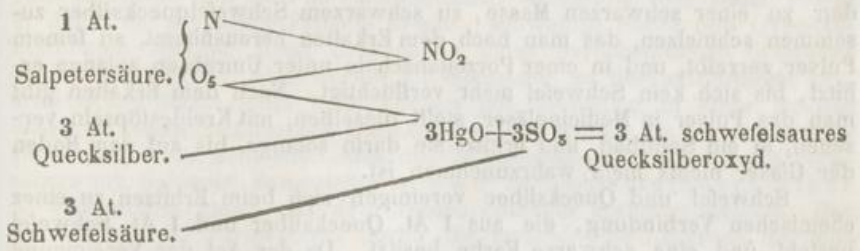
Hydrargyrum oxydatum sulphuricum.

$$HgO + SO_3 = 141{,}58.$$

Darstellung. Man digerirt nach Wittstein 6 Theile Quecksilber mit einer Mischung aus $3\frac{1}{2}$ Theilen concentrirter Schwefelsäure, 3 Theilen Wasser und 4 Theilen Salpetersäure von 1,20 sp. G. in einem gläsernen Kolben im Sandbade so lange, als noch gelbe Dämpfe entweichen, leert sodann den Kolben in eine porzellanene Schale aus, stellt

letztere über freies, jedoch nicht zu starkes Feuer, verdunstet alles, bis keine sauren Dämpfe mehr fortgehen, bis zur Trockne, und hebt die trockene, weisse Salzmasse in geschwärzten Gläsern auf.

Wenn man Quecksilber mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, so wird die Schwefelsäure partiell zersetzt, es entwickelt sich schwefliche Säure, indem sich Quecksilberoxyd bildet, das sich in unzersetzter Schwefelsäure auflöst. Nach dieser ältern Methode erfolgt indess die Oxydation des Quecksilbers langsammer, auch entweicht dabei viel Schwefelsäure. Nach der obigen von Wittstein angegebenen Methode wird dagegen die Darstellung des Präparates ausserordentlich erleichtert. Die Salpetersäure oxydirt hiebei das Quecksilber zu Oxyd, dieses löst sich sodann sogleich in der Schwefelsäure auf, und das dabei gebildet werdende Stickstoffoxydgas entweicht, absorbirt aber dabei Sauerstoff aus der Luft und erscheint in rothen Dämpfen als Untersalpetersäure. Durchs Verdampfen der weissen Salzmasse bis zur Trockene wird die noch vorhandeue freie Schwefelsäure verjagt, da das obige Verhältniss etwas mehr enthält, als zur Bildung des neutralen Salzes gerade erforderlich ist. Wenn 3 At. Schwefelsäure, 3 At. Quecksilber und 1 At. Salpetersäure angewendet werden, so entstehen 3 At. schwefelsaures Quecksilberoxyd und 1 At. Salpetergas.



Eigenschaften. Es ist ein neutrales Salz aus 1 At. Schwefelsäure und 1 At. Quecksilberoxyd bestehend, von einem ekelhaften, metallischen Geschmack und erscheint als ein klein krystallinisches weisses Pulver. Beim Zusammenreiben mit Kalilösung wird es unter Abscheidung von Quecksilberoxyd gelb. Beim Erhitzen im Platinlöffelchen schmilzt es zu einem gelbbraunen Liquidum und verdampft bei fortgesetztem Erhitzen, ohne etwas zu hinterlassen. Wird es in einer pyrochemischen Glasröhre erhitzt, so sublimirt der grössere Theil unzersetzt, ein Theil aber zerfällt in Schwefelsäure, Sauerstoffgas und metallisches Quecksilber, und letzteres ertheilt dem Sublimate eine graue Farbe. Reibt man das Salz mit heissem Wasser an, so zerfällt es in ein saures und in ein basisches Salz, das saure löst sich in Wasser auf und wird durch dasselbe vom basischen, welches sehr schwerlöslich ist, und gegen 2000 Theile Wasser zur Lösung erfordert, geschieden. 4 At. neutrales schwefelsaures Quecksilberoxyd zerfallen hiebei in das saure Salz, aus 1 At. Quecksilberoxyd und 3 At. Schwefelsäure bestehend, und in das basische, eine Verbindung von 3 At. Quecksilberoxyd mit 1 At. Schwefelsäure, das ehemals unter dem Namen Mineralturpeth, Turpethum minerale (Hy-

drargyrum subsulphuricum) verordnet wurde und ein hell citronengelbes, fast geschmackloses Pulver bildet.

Prüfung. Beim Erhitzen im Platinlöffel müssen sich beide Salze, das basische, wie das neutrale vollständig verflüchtigen; letzteres muss beim Zusammenreiben mit Aetzkalilösung eine reine gelbe, keine graue Farbe annehmen, sonst enthält es schwefelsaures Quecksilberoxydul.

19) Rothes Schwefelquecksilber. Zinnober.

Hydrargyrum sulphuratum rubrum. Cinnabaris.

$$Hg\,S = 117{,}55.$$

Darstellung. Dieses Präparat kann auf hydrochemischem und auf pyrochemischem Wege bereitet werden. Da es zu technischen Zwecken als Malerfarbe vielfach gebraucht wird, so bezieht man es grösstentheils aus chemischen Fabriken und es zeichnet sich besonders der aus Holland bezogene Zinnober durch Farbenschönheit aus.

a) Man reibt 6 Theile Quecksilber mit 1 Theil Schwefelblumen zusammen und trägt hierauf diese Mischung in einen mässig erhitzten Schmelztiegel ein, wo sich Quecksilber und Schwefel miteinander verbinden zu einer schwarzen Masse, zu schwarzem Schwefelquecksilber zusammen schmelzen, das man nach dem Erkalten herausnimmt, zu feinem Pulver zerreibt, und in einer Porzellanschale unter Umrühren solange erhitzt, bis sich kein Schwefel mehr verflüchtigt. Nach dem Erkalten gibt man das Pulver in Medicingläser, stellt dieselben, mit Kreidestöpseln versehen, in ein Sandbad, und erhitzt sie darin solange, bis auf dem Boden der Gläser nichts mehr wahrzunehmen ist.

Schwefel und Quecksilber vereinigen sich beim Erhitzen zu einer chemischen Verbindung, die aus 1 At. Quecksilber und 1 At. Schwefel besteht und eine schwarze Farbe besitzt. Da der Act der Vereinigung mit bedeutender Temperaturerhöhung verbunden ist, wie das lebhafte Verpuffen und Erglühen der Masse kund gibt, so geht gewöhnlich dabei etwas Quecksilber und Schwefel verloren, es bleibt aber, wenn das angegebene Mischungsverhältniss genommen wird, immer noch etwas überschüssiger Schwefel dabei. Dieser wird nun vor der Sublimation der Masse durchs Erhitzen derselben in der Porzellanschale erst verflüchtigt. Beim Sublimiren füllt man die Gläser bis zu $^1/_3$ mit dem schwarzen Pulver an, umgibt sie bis zur anfangenden Wölbung mit Sand und setzt das Erhitzen bei allmälig gesteigertem Feuer bis zur beendigten Sublimation fort, worauf man die Gläser noch heiss aus dem Sande ziehtmit einem nassen Tuche überfährt und dadurch das Glas zum Absprin, gen bringt, die braunrothe, strahlig krystallinische Masse aber durch-Reiben in ein unfühlbares Pulver, das dabei eine hochrothe Farbe ans nimmt, verwandelt.

b) Auf hydrochemischem Wege kann man sich einen Zinnober verschaffen, der den durch Sublimation erhaltenen an Schönheit der Farbe noch übertrifft, der aber nicht selten etwas metallisches Quecksilber enthält, und zuerst aus China nach Europa gebracht wurde. Man schüttelt

eine concentrirte Lösung von fünffach Schwefelkalium mit metallischem Quecksilber wenigstens 24 Stunden lang, sondert das gewöhnlich noch dabei befindliche metallische Quecksilber durch Schlämmen ab, wäscht das hochrothe Pulver mit Wasser aus, bis es kein Schwefelkalium mehr enthält, trocknet und hebt es auf.

Ein Atom fünffach Schwefelkalium verwandelt hiebei 2 Atome Quecksilber in Zinnober, indem es 2 At. Schwefel abgibt und als dreifach Schwefelkalium gelöst bleibt. Etwas Quecksilber bleibt immer im metallischen freien Zustande zurück, auch wenn man einen bedeutenden Ueberschuss von Schwefelkalium nimmt. Nach Wittstein wendet man dazu ein auf hydrochemischem Wege bereitetes Schwefelkalium an, das aus 12 Th. Aetzkalilauge von 1,333 sp. Gew., durchs Kochen mit $4\frac{1}{2}$ Schwefel in einem eisernen Kessel dargestellt worden ist, und bringt zu der vom überschüssigen Schwefel getrennten und geklärten Flüssigkeit 8 Theile Quecksilber. Die Gläser werden verkorkt und verbunden am zweckmässigsten an den Baum einer Sägemaschine gebunden, wo sie hinlängliche Zeit in einer rüttelnden Bewegung erhalten werden können.

Eigenschaften. Der Zinnober erscheint als ein zartes hochrothes Pulver, im sublimirten Zustande aber als eine braunrothe, dichte, krystallinische Masse; ist geschmack- und geruchlos, in Wasser und Weingeist unlöslich, und wird im Platinlöffelchen vollständig verflüchtigt, indem er dabei mit bläulicher Flamme brennt, schweflige Säure und Quecksilberdämpfe ausgibt. Beim Erhitzen in einer pyrochemischen Glasröhre sublimirt er wieder, ohne vorher zu schmelzen, zu der braunrothen kry, stallinischen Masse, und beim Glühen mit Eisenfeilen in einer Retorte liefert er reines metallisches Quecksilber. Er besteht aus 1 At. Quecksilber und 1 At. Schwefel. Das durchs Zusammenschmelzen des Quecksilbers mit Schwefel dargestellte schwarze Schwefelquecksilber ist vollkommen gleich mit dem rothen Zinnober zusammengesetzt. Der Unterschied der Farbe wird durch die verschiedene Lagerung der einzelnen Moleküle in der Masse bewirkt, die anders ist bei dem geschmolzenen, anders bei dem sublimirten, anders bei dem feinzerriebenen, und anders bei dem auf hydrochemischem Wege dargestellten, obgleich in allen dasselbe quantitative Verhältniss von Schwefel- und Quecksilber stattfindet.

Prüfung. Beim Erhitzen muss er sich vollständig verflüchtigen und beim Schlämmen mit Wasser, dem man etwas Salzsäure zugesetzt hat, kein metallisches Quecksilber absondern.

20) Schwarzes Schwefelquecksilber. Mineralischer Mohr.

Hydrargyrum sulphuratum nigrum. Aethiops mineralis.

$$HgS + x\,Hg_2S + x\,S + x\,Hg + Hg_2O.$$

Darstellung. Es werden gleiche Gewichtsmengen reines Quecksilber und gewaschene Schwefelblumen so lange unter bisweiligen Zutröpfeln von Wasser in einem Porzellanmörser zusammen gerieben, bis in der schwarzen Masse mittelst der Loupe keine Quecksilberkügelchen mehr wahrgenommen werden können.

Da die Quantität des Schwefels zu der des Quecksilbers eine unverhältnissmässig grosse ist, denn es sind hier mehr als 6 Atome Schwefel mit 1 At. Quecksilber zusammengebracht, während wir nur zwei Verbindungen des Schwefels mit dem Quecksilber kennen, wovon die eine der beschriebene Zinnober ist, während noch eine andere sogar noch einmal so viel Quecksilber mit derselben Menge Schwefel, also 2 At. Quecksilber mit 1 At. Schwefel enthält, so kann das obige Präparat keine bestimmte chemische Verbindung abgeben, sondern wird stets, je nach der Dauer und den Umständen der Darstellung, ein Gemeng bilden aus verschiedenen Verhältnissen von den beiden Schwefelungsstufen des Quecksilbers $= HgS + Hg_2S$ nebst freiem Schwefel, freiem Quecksilber und etwas Quecksilberoxydul.

Wenn man statt des Wassers beim Zusammenreiben etwas Schwefelammonium zusetzt, so wird die Darstellung beschleunigt, es wird aber dabei auch mehr Schwefelquecksilber gebildet, und mithin ein Präparat von anderer Wirkung erhalten, so dass man hiebei die Vorschrift der Landespharmacopöe befolgen muss.

Eigenschaften. Das schwarze Schwefelquecksilber bildet ein homogenes schwarzes, geruch- und geschmackloses Pulver, das in einer Glasröhre erhitzt, zuerst Schwefel als Sublimat, später aber Zinnober liefert. Beim Erhitzen im Platinlöffelchen brennt es mit blauer Flamme unter Verbreitung von schwefliger Säure und verflüchtigt sich zuletzt vollständig. Mittels der Loupe darf man keine Quecksilberkügelchen mehr wahrnehmen, unter dem Mikroskope jedoch erkennt man ein Aggregat von kleinen, grauen Kügelchen und zwischen denselben wieder glänzende Quecksilberkügelchen. Die erstern sind die Kügelchen der Schwefelblumen, die auf der Oberfläche mit Schwefelqueksilber bedeckt sind.

Wenn auf die angezeigte Weise 1 Theil Quecksilber mit 2 Theilen Schwefelspiessglanz bis zum Verschwinden der Quecksilberkügelchen zusammen gerieben wird, so bekömmt man ein glänzend schwarzes Pulver, das ehemals unter dem Namen Spiessglanzmohr, Aethiops antimonialis, Hydrargyrum stibiato-sulphuratum officinell war und ein Gemeng von Schwefelantimon, Schwefelquecksilber, Quecksilberoxydul und fein zertheiltem metallischen Quecksilber ist.

M. Goldhaltige Präparate.

1) Reines Gold.

Aurum purum.

$Au = 199{,}12$.

Darstellung. Die wesentlichsten Eigenschaften des Goldes sind bereits Bd. 2. S. 130 angegeben worden. Ein chemisch-reines Gold stellt man sich auf folgende Weise dar:

Man löst 1 Theil Ducatengold, da dies die reinsten Goldmünzen des Handels sind, in Königswasser, Aqua regia, d. h. in einer Mi-

schung von 3 Theilen Salzsäure von 1,130 sp. G. und 2 Theilen Salpetersäure von 1,20 sp. Gew. unter gelindem Erwärmen auf, sondert die Lösung nach dem Vermischen mit ihrem gleichen Volumen Wasser durchs Abgiessen von dem abgeschiedenen Chlorsilber, bringt letzteres auf ein kleines Filter, spült es mit etwas Wasser ab, versetzt sodann die Lösung mit einigen Tropfen schwefelsaurem Natron, und wenn eine weisse Trübung sich zeigen sollte bis zum Verschwinden der Trübung, klärt die Flüssigkeit durch Decantiren und Filtriren, und giesst sie hierauf in eine frisch bereitete klare Auflösung von 6 Theilen Eisenvitriol in 50 Theilen destillirten Wasser und überlässt sie nach gehörigem Umrühren der Ruhe. Wenn sich die Flüssigkeit geklärt hat, so entfernt man sie vom Niederschlage, gibt zu letzterem etwas Salzsäure, schüttelt ihn einige Minuten damit, fügt wieder destillirtes Wasser zu und lässt ihn absetzen. Nun decantirt man ihn noch so oft, bis das Wasser das Lakmuspapier nicht mehr röthet, sammelt ihn in einer Porzellanschale und trocknet ihn in gelinder Wärme.

Wenn Salzsäure mit Salpetersäure gemischt wird, so wird zunächst ein kleiner Theil dieser beiden Säuren zersetzt. Es bildet sich Salpetergas und Wasser, etwas Chlor wird frei, bleibt aber in der Flüssigkeit gelöst. Kömmt nun ein Metall, und wie im vorliegenden Falle Gold hinzu, so absorbirt dieses das Chlor, bildet Chlorgold, das in der Flüssigkeit sich auflöst, während die Zersetzung der beiden Säuren dadurch fortschreitet, und besonders durch Wärme unterstützt wird, bis alles Gold gelöst worden ist.

Enthält das Gold andere Metalle, als z. B. Silber, Blei, Kupfer, Eisen etc., so werden diese ebenfalls in Chloride verwandelt, das Chlorsilber scheidet sich aber gleich nach seiner Entstehung in weissen Flocken ab und wird, wie oben bereits bemerkt wurde, durchs Decantiren gesondert, das Blei wird als schwefelsaures Bleioxyd durch schwefelsaure Natronlösung präcipitirt und das Gold endlich im feinzertheilten metallischen Zustande durch schwefelsaures Eisenoxydul niedergeschlagen, während das Kupfer mit dem Eisen gelöst bleibt. Nach dem ersten Decantiren wird das Goldpulver mit etwas Salzsäure abgespült, damit dadurch Spuren von Eisenoxyd entfernt werden. Durch den Eisenvitriol wird dem Goldchloride das Chlor entzogen, es wird Eisenchlorid und schwefelsaures Eisenoxyd gebildet, das Gold aber metallisch abgeschieden. Statt des Eisenvitriols kann auch ameisensaures Natron zur Präcipitation des Goldes angewendet werden, durch welches das Gold ebenfalls vollständig abgeschieden wird, während die andern Metalle gelöst bleiben. Man hat hiebei die Goldlösung, im Fall sie noch freie Säuren enthalten sollte, bis beinahe zur Trockne abzudampfen, um diese zu verjagen, sodann wieder in Wasser zu lösen und in einer Porzellanschale mit ameisensaurem Natron solange zu erhitzen, bis das Aufbrausen nachgelassen und die Flüssigkeit sich geklärt hat. Es bildet sich hiebei Kohlensäuregas und Chlornatrium, das Gold aber wird pulverförmig und in dünnen Blättchen abgeschieden.

Eigenschaften. Es erscheint nach vorstehenden Methoden hergestellt als ein braunes Pulver und in dünnen Blättchen, zeigt beim Drücken den Goldglanz, ist unlöslich in Salzsäure, Salpetersäure und

Schwefelsäure, wird aber durch eine Mischung der beiden erstgenannten Säuren gelöst und in Goldchlorid verwandelt.

Prüfung. Wenn es Kupfer oder Eisen enthält, so werden diese durch Salzsäure oder Salpetersäure gelöst und durch Kaliumeisencyanür erkannt.

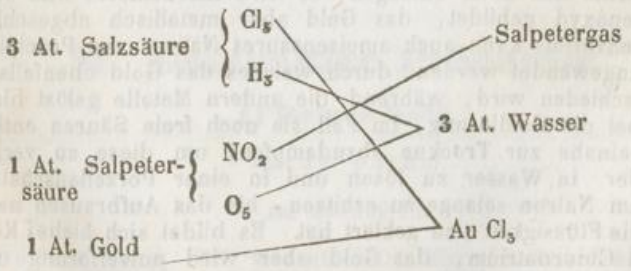
Anmerkung. Das in dünnen Blättchen ausgewalzte Gold, Aurum foliatum, wurde ehemals besonders zum Vergolden der Pillen angewendet, auch wurde dasselbe verschiedenen Pulvern und Flüssigkeiten zugesetzt. Man schrieb dem Golde besondere Wirkungen auf den Organismus zu, bereitete Brühen und Getränke, in welchen man Gold ablöschte, liess auch Gold von Thieren verschlucken und verspeiste sie dann. In neuern Zeiten hat man Goldpulver wieder gegen Syphilis empfohlen und wendet dazu entweder das durch Eisenvitriol präcipitirte Gold an, oder man amalgamirt auch Gold mit Quecksilber und behandelt hierauf das Amalgam mit Salpetersäure, durch welche das Quecksilber gelöst wird, während das Gold im feinzertheilten Zustande zurückbleibt.

2) Goldchlorid. Dreifach Chlorgold.

Aurum chloratum.

$Au\,Cl_3 = 305{,}2$ oder $Au\,Cl_3 + 6\,Aq. + x\,Cl\,H$.

Darstellung. Es wird reines Gold in Königswasser auf die beim vorigen Artikel mitgetheilte Art gelöst, die Lösung in einer Porzellanschale bei gelinder Wärme zur Trockene verdampft, bis zum Schmelzpuncte erhitzt, und nach dem Erkalten wieder in Wasser gelöst. Beim Auflösen des Goldes in Königswasser enthält die Flüssigkeit stets freie Salzsäure und unter Umständen auch wohl Salpetersäure. Durchs Verdampfen bis zur Trockne und Forterhitzen bis zum Schmelzpuncte des Goldchlorids werden die freien Säuren verjagt, es wird freilich auch ein Theil der Goldchloridlösung zersetzt, indem sich metallisches Gold und Chlor abscheidet, die nachherige Lösung enthält aber neutrales Goldchlorid, d. h. eine Verbindung von 1 At. Gold und 3 At. Chlor $= Au\,Cl_3$.



Eigenschaften. Das neutrale Goldchlorid erscheint von braunrother Farbe, absorbirt Feuchtigkeit und zerfliesst an der Luft zu einer dunkel braunrothen Flüssigkeit. Wenn man die durchs Auflösen des

Goldes in Königswasser erhaltene Flüssigkeit, die eine gelbe Farbe besitzt, durchs Verdampfen concentrirt und dann erkältet, so bilden sich in derselben gelbe, säulenförmige Krystalle, welche eine Verbindung von 1 At. dreifach Chlorgold, 6 At. Wasser, nebst etwas Salzsäure sind = $Au\ Cl_3 + 6\ Aq. + x\ Cl\ H$. Durch fortgesetztes Erhitzen lässt sich das Goldchlorid vollständig zersetzen, das Chlor entweicht und metallisches Gold bleibt zurück. Wird das Erhitzen unter beständigem Umrühren allmälig bis zu 223° C. fortgesetzt und dann unterbrochen, so dass es nach dem Erkalten eine gelblich-weisse Farbe besitzt, so ist einfach Chlorgold, Au Cl, gebildet worden, indem 2 At. Chlor gasförmig davon gingen. Am Lichte wird das Goldchlorid unter Abscheidung von Gold zersetzt, ebenso durch organische Substanzen, die sich purpurroth färben. In Wasser, Weingeist und Aether ist es leichtlöslich.

Prüfung. Sie ergibt sich aus den Eigenschaften des Goldchlorids.

3) Natriumgoldchlorid.

Aurum chloratum natronatum. Aurum muriaticum natronatum.

a) $Au\ Cl_3 + Na\ Cl + 4\ Aq. = 400{,}40.$
b) $Au\ Cl_3 + Na\ Cl + x\ Na\ Cl.$

Darstellung. Das Goldchlorid bildet mit 1 At. Natriumchlorid und 4 At. Wasser ein Doppelsalz, das in gelben vierseitigen, luftbeständigen Prismen krystallisirt und wird erhalten, wenn man gleiche Atome von diesen Chloriden, oder 305,2 Gew. Th. Goldchlorid und 58,7 Gew. Th. gereinigtes trockenes Kochsalz in Wasser auflöst und die filtrirte Lösung bis zum Krystallisationspuncte verdampft.

Eine Verbindung von Goldchlorid mit überschüssigem Natriumchlorid wurde von Gozzi gegen Syphilis empfohlen, ist unter dem Namen des Gozzi'schen Goldsalzes officinell und wird dargestellt, indem man 6 Theile reines Gold in Königswasser auflöst, die Auflösung sodann mit einer Auflösung von 10 Theilen Kochsalz in Wasser vermischt filtrirt, zur Trockne verdampft und das gelbe Pulver in einem gegen das Licht geschützten Glase aufbewahrt.

Prüfung. Das reine Natriumgoldchlorid charakterisirt sich durch seine luftbeständigen Krystalle, das officinelle Salz durch seine pulverförmige Gestalt. Beide sind leicht in Wasser löslich. Ihr Goldgehalt lässt sich durch Eisenvitriol bestimmen, wenn man ein bestimmtes Gewicht der Salze in Wasser auflöst, das Gold durch Eisenvitriol auf die beim Artikel Gold angeführte Weise präcipitirt, sammelt, trocknet und wiegt. Will man auf Eisen oder Kupfer prüfen, so scheidet man das Gold durchs Kochen mit ameisensaurem Natron ab und prüft die abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelhydrogengas, Ammoniak, Kaliumeisencyanür etc. auf diese beiden Metalle.

Anmerkung. Man drückt das Atomgewicht des Goldes in verschiedenen Lehrbüchern bald durch die Zahl 66,4, bald durch 99,56, bald durch 199,12 aus. Im 2ten Bde. habe ich die Zahl 99,56 gewählt, in diesem 4. Bde. aber die Zahl 199,12. Sie ist ein Multiplum der bei-

den andern. Statt nun bei den Verbindungen des Goldes mit andern Körpern das Atomgewicht des Goldes zu verdoppeln oder zu verdreifachen, wird, wie hier in diesem Bande das Atomgewicht der Stoffe, die sich mit dem Golde verbinden, z. B. des Chlors verdreifacht. Das Atomgewicht der Verbindung bleibt, abgesehen von geringen Differenzen in den Decimalstellen, dasselbe. So ist z. B. das Atomgewicht der höchsten Chlorverbindung des Goldes, oder von dessen höchster Sauerstoffverbindung $= Au_3\ Cl = Au_2\ Cl_3 = Au\ Cl_3$ oder $Au_2 O = Au_2\ O_3 = Au\ O_3$ immer dasselbe, wenn in der ersten Verbindung das Atomgewicht des Goldes mit der Zahl **66,4**, in der zweiten mit der Zahl **99,56**, und in der dritten mit der Zahl **199,12** bezeichnet wird.