Pharmaceutische Chemie.

Anorganische Chemie.

Nichtmetalle und deren Verbindungen.

Sauerstoff.

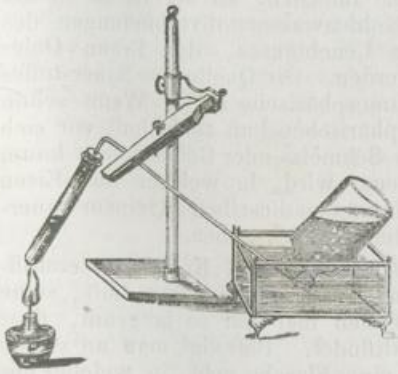
O = 8,0.

Synonymia: Oxygenium (*οξύς* sauer und *γενάω* ich erzeuge), Lebensluft, Feuerluft.

Vorkommen. Der mächtigste und weitverbreitetste Bestandtheil unseres Planeten. Er bildet ein Fünftheil der atmosphärischen Luft, er ist ein Hauptbestandtheil des Wassers, er ist fast in allen Mineralien, die die feste Erdrinde bilden und ebenso in fast allen organischen Körpern enthalten. Er ist den organisirten Wesen unentbehrlich für ihren Lebensprozess, ohne ihn gäbe es keine Flamme, er ist der Erzeuger einer grossen Reihe von chemischen Prozessen der Verbrennung, der Gährung, des Stoffwechsels u. s. w.

Geschichte. Pieistley hat den Sauerssoff entdeckt, aber der grosse Lavoisier hat ihn erst näher untersucht, und mit seiner Beobachtung die ganze Reihefolge früherer mystischer Anschauungs- und Erklärungsweise (Phlogiston) aus dem Tempel der Wissenschaft ausgetrieben.

Fig. 194.



Darstellung. Man stellt Sauerstoff am leichtesten aus chlorsaurem Kali dar. Es wird eine kleine Quantität davon in eine Glasretorte oder einen Cylinder gethan, diese durch Kautschuck mit einer Glasröhre verbunden und die Mündung der letztern — wie in Fig. 194 unter einer Brücke in eine mit Wasser gefüllte, unter Wasser umgekehrte Flasche gesenkt. Darauf wird der Glascylinder allmälig erhitzt. Die ersten übergehenden Luftblasen sind at-

mosphärische Luft, die vordem die Räume des Cylinders und der Röhre angefüllt hatte. Entzündet sich ein glimmender Holzspan an den aufsteigenden Luftblasen, so ist dies ein Merkmal, dass von da ab Sauerstoff übergeht. Chlorsaures Kali ($KO . ClO^5$) besteht aus Chlorsäure, einer Verbindung des Sauerstoffes mit Chlor und aus Kaliumoxyd, einer Verbindung des Sauerstoffes mit Kaliummetall. Bei einer Temperatur die über 350° C. hinausgeht, und die man ganz leicht durch die in Fig. 194 abgezeichnete Spirituslampe erzeugen kann, geben beide Verbindungen ihren Sauerstoff ab, der als Gas entweicht, und aus Chlorsäure und Kaliumoxyd wird Chlorkalium, d. h. eine Verbindung von Chlor mit Kaliummetall. Aus einer Drachme chlorsaurem Kali kann man nahe eine Quartflasche voll reines Sauerstoffgas darstellen.

Auch aus Quecksilberoxyd kann man Sauerstoff darstellen. Die Bereitungs- und Erklärungsweise ist der vorangegangenen ganz ähnlich. Quecksilberoxyd ist eine Verbindung von Quecksilbermetall und Sauerstoff, die in einer höheren Temperatur zersetzt wird, und aus welcher der Sauerstoff als Gas entweicht. In grossen Quantitäten wird Sauerstoff aus Graumanganerz (Manganhyperoxyd MnO^2) bereitet, dieses giebt in der Glühhitze ein Drittheil seines Sauerstoffes ab und wird zu Manganoxyduloxyd ($MnO + Mn^2O^3$). Erhitzt man Manganhyperoxyd nicht für sich, sondern bringt es mit Schwefelsäure zusammen, so giebt das Manganhyperoxyd die Hälfte seines Sauerstoffes ab, es tritt an die Schwefelsäure als Manganoxydul MnO und es bildet sich schwefelsaures Manganoxydul $MnO . SO_3$.

Eigenschaften. Sauerstoff ist ein unter jedem Drucke gasförmig bleibender Körper. Er ist farblos, ohne Geruch und Geschmack und scheidet sich bei der Zersetzung seiner Verbindungen durch den elektrischen Strom am positiven Pole ab, ist also ein elektro-negativer Körper. Er ist schwerer als atmosphärische Luft. Sein spec. Gew. ist = 1,1056. 100 Cubikzoll wiegen 42 Gran. Er selbst ist nicht brennbar, ist aber, wie schon erwähnt nothwendig für das Verbrennen anderer Körper. Wir können Verbindungen des Sauerstoffes mit fast allen Körpern, das Fluor allein ausgenommen; doch ist es sehr wahrscheinlich, dass auch eine Verbindung des Sauerstoffes mit dem Fluor vorhanden ist.

Oxydations- und Verbrennungsprozess. Die Verbindung des Sauerstoffes mit einem anderen Körper bezeichnet man als Oxydation, oder Verbrennungsprozess. Diese Oxydation geht zuweilen rasch lebhaft und mit Feuererscheinung vor sich. In diesem Falle nennt man dieselbe eine Verbrennung. Die meisten Feuererscheinungen im gewöhnlichen Leben sind solche Oxydationen der Körper. Im Ofen, an der Kerze, in der Gas- oder Spiritusflamme sind es die Kohlenwasserstoffverbindungen des Holzes, des Stearins, der Kohlen, des Leuchtgases, des Brenn-Oeles oder der Steinkohlen, welche oxydirt werden. Die Quelle des Sauerstoffes bei dem Verbrennungsprozesse ist die atmosphärische Luft. Wenn schon dieser Verbrennungsprozess in der atmosphärischen Luft so lebhaft vor sich geht, dass wir z. B. in die Flamme eines Schmelz- oder Gebläseofens kaum hineinsehen können und eine Hitze erzeugt wird, in welcher das Eisen schmilzt, und lange Zeit flüssig bleibt, so müssen dieselben in reinem Sauerstoffgase nur um so erhöhter und lebhafter vor sich gehen.

Eine Holzspahn, ein Stück Feuerschwamm sind Kohlenwasserstoffverbindungen. Feuerschwamm glimmt in der atmosphärischen Luft, seine kleinsten Theilchen oxydiren oder verbrennen hier nur so langsam, dass dabei eine Flammenerscheinung nicht stattfindet. Befestigt man an einem Stückchen Draht, das durch den Korken einer Flasche geht, in welcher das Sauerstoffgas aufgefangen worden ist, ein Stück glimmenden Feuerschwam-

mes und taucht denselben in das Sauerstoffgas, so verbrennt er mit lebhafter Flamme; dasselbe thut ein nur glimmender Holzspahn.

Befestigt man den glimmenden Feuerschwamm statt unmittelbar an den starken Draht, an ein sehr dünnes spiralförmig gewundenes Stahldrahtendchen und bringt dieses an den Kork befestigt, in das Sauerstoffgas, so verbrennt nicht blos der Feuerschwamm, sondern auch das Drahtendchen mit leuchtender Flamme.

Phosphor, Schwefel und andere Körper an Stelle der vorherigen geben stark leuchtende Erscheinungen. Am herrlichsten ist die Flamme des Phorphors. Will man Phosphor in Sauerstoff verbrennen, so muss man den Phosphor am passendsten in einem concaven Glasscherbchen, das am Ende eines aus zwei Dräthen gewundenen Drathseiles eingeklemmt ist, mit einem glühend gemachten Drahte durch eine zweite Oeffnung des Korkes hindurch berühren.

Producte der Verbrennung. Kühlt man das Gefäss, in welchem man Kohlenwasserstoffverbindungen verbrannt hat, genügend ab, so setzt sich zuerst in Gestalt eines dünnen Hauches, der endlich zu Tropfen zusammenrinnt, an den innern Wänden der Flasche Wasser ab Wasser ist ein Product der Verbrennung der Kohlenwasserstoffverbindungen. Giesst man nach der Verbrennung des Holzspahnes oder Feuerschwammes in das Gefäss klares Kalkwasser und schüttelt es in demselben mehrfach um, so wird man bemerken, dass es sich schnell trübt und daraus ein weisser pulvriger Niederschlag zu Boden fällt; dieser Körper ist kohlensaure Kalkerde. Im Kalkwasser ist Aetzkalk (Calciumoxyd) gelöst. Die in dem Niederschlage vorhandene Kohlensäure ist mithin in der Flasche anwesend gewesen. Kohlensäure ist gleichfalls ein Product der Verbrennung der Kohlenwasserstoffverbindungen. Wo irgend ein Verbrennungsprozess derartige Verbindungen vollständig geschieht, da sind Kohlensäure und Wasser die Producte desselben.

Aus dem Phosphor hat sich nach seiner Verbrennung ein weisser dichter Nebel entwickelt; dieser Nebel erfüllt die Flasche lange. Giesst man Wasser hinein, und schwingt dies um, so löst sich der Nebel allmälig darin auf. Das Wasser enthält dann eine sauer reagirende Verbindung, die wir als Phosphor mit Sauerstoff geeint, als Phosphorsäure erkennen. Ein ähnliches Product hat sich aus der Verbrennung des Schwefels ergeben, es ist eine Verbindung des Schwefels mit Sauerstoff, schweflige Säure entstanden. Stahl ist eine Verbindung von Eisen mit Kohle. Betrachten wir hier nur das Eisen. Wir kennen alle das Eisen, seine Festigkeit, Härte, Zähigkeit. Das Produkt, das nach der Verbrennung des Stahldrahtes übrig geblieben, ist eine körnige schwarzbraune Masse. Zerreibt man dieselbe mit einigen Tropfen Wasser, so wird sie heller, braunroth, sie zeigt die chemischen Eigenschaften des Eisenrostes, des Eisenoxydes, einer Verbindung des Eisenmetalles mit Sauerstoff.

Oxyd. Dies erklärt die Oxydation im Allgemeinen Wie schon erwähnt, sind die Verbindungen des Sauerstoffes mit anderen einfachen Körpern ausserordentlich zahlreich. Den Vorgang, der eine solche Verbindung erzeugt, nennt man Oxydationsprocess, das Ergebniss Oxyd.

Oxydationsproduct. Sauerstoff geht nun auch mit vielen der einzelnen Körper Verbindungen verschiedenen Grades ein, so z. B. mit dem Schwefel, Mangan, Phosphor, Stickstoff. Die Ursache sind die bei dem Oxydationsprocesse herrschenden Mengenverhältnisse der Körper, die Temperatur, oder die dabei thätigen verschiedenen Sauerstoffmengen. Strömt den Brennmaterialien, z. B. durch Verstopfung der Roste

oder wegen Mangelhaftigkeit der Construction letzterer nicht hinreichend atmosphärische Luft zu, um die Kohle zu Kohlensäure zu oxydiren, so bildet sich Kohlenoxydgas. Ein gleiches geschieht, wenn Schwefel, Phosphor etc. mit nicht hinreichenden Mengen Sauerstoff zusammenkommen. Schweflige Säure, phosphorige Säure, Kohlenoxydgas nennt man die niederen oder unvollkommenen, Kohlensäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure die höheren oder vollkommenen Oxydationsproducte oder auch Oxydationsstufen. Nicht immer geschieht die Oxydation durch den in der Atmosphäre befindlichen Sauerstoff. Auch Verbindungen, welche selbst Sauerstoff enthalten, können durch die Entmischung der eigenen Bestandtheile, durch ihre theilweise oder vollständige Zersetzung die Sauerstoffquellen für die Oxydation anderer Körper werden. Besonders häufig dient zu diesem Behufe die Salpetersäure und das Wasser.

Desoxydation. Wird ein mit Sauerstoff verbundener Körper, also ein Oxyd im weiteren Sinne, seines Sauerstoffes beraubt, so nennt man den Vorgang eine Desoxydation. Auf Desoxydation beruht vorzugsweise die Ausbringung der Metalle. Erze sind mit Ausnahme der Schwefelverbindungen der Metalle und der Metallverbindungen unter einander, Oxyde der Metalle, z. B. Brauneisenstein, Malachit, Zinnstein etc. Die Herstellung von Metallen beruht wesentlich darauf, dass den Erzen, ausser dass die Gangart und andere fremdartige Verbindungen von ihnen getrennt werden, durch Desoxydation der Sauerstoff entzogen wird.

Der Stoffwechsel in dem Lebensprocesse der Thiere und Pflanzen. Den am tiefsten eingreifenden Einfluss übt Sauerstoff auf den Lebensprocess der Thiere und Pflanzen. Der Lebensprocess der Pflanze beginnt damit, dass beim Keimen aus den in dem Saamen niedergelegten Nahrungsstoffen, sodann aus den im Boden und der atmosphärischen Luft herantretenden Wasser (Wasserstoff und Sauerstoff), aus Kohlensäure (Kohlenstoff und Sauerstoff) und aus Ammoniak (Wasserstoff und Stickstoff), die Kohlenwasserstoffverbindungen und Stickstoffverbindungen der Pflanzen erzeugt werden. Aus einem Theile derselben bildet die Pflanze ihre Organe und lagert in diesen Organen ihre anderweiten Bildungsproducte ab. Dabei haucht die Pflanze aus kleinen Oeffnungen der Blättchen, den Spaltöffnungen, Sauerstoff aus.

Von dieser Ausscheidung des Sauerstoffes kann man sich durch einen Versuch überzeugen. Man stopft in einen Glastrichter Fig. 195, mit weitem Rohre, frisch geflückte Blätter — dicke saftreiche Blätter eignen sich hierzu besonders — schliesst die Mündung des Rohres mit einem durchbohrten etwas hinausragenden Korke, in diesen befestigt man ein kurzes Glasrohr und stülpt auf das hinausragende Korkende und über das Glasrohr eine Flasche. Hierauf füllt man den Apparat mit Wasser, und bringt ihn umgekehrt unter die Oberfläche von Wasser. Nach kurzer Zeit, besonders wenn der Apparat in der Sonne steht, bemerkt man das Aufsteigen von Luftblasen, die sich in der Flasche sammeln und als Sauerstoffgas erkannt werden können.

Fig. 195.

Die Zellensubstanz, das Holz, die Blätter, Stengel, Wurzel der Pflanze bestehen zum grössten Theil aus Kohlenwasserstoffverbindungen. Zucker, Stärke, Schleim, ätherische und fette Oele etc. sind gleichfalls Kohlenwasserstoffverbindungen. Stickstoffverbindungen sind das Eiweiss, der Kleber etc.

Der Lebensprocess der Thiere besteht darin, dass die in den Magen gelangenden Nahrungsmittel (Kohlenwasserstoff- und Stickstoffverbindungen) zu Lymphe und in den Lymphgefässen zu Venenblut vorbereitet werden.

Aus den Lymphgefässen tritt die Lymphe in die Venen, als Venenblut, dieses gelangt durch die Venen in die Lungen. Hier tritt durch den Athmungsprocess, durch die Ausdehnung und Zusammenziehung der Lungen die sauerstoffhaltige atmosphärische Luft mit dem kohlenwasserstoffreichen Venenblut in Berührung, der überschüssige Kohlenwasserstoff des Venenblutes wird in den Lungen durch den Sauerstoff der Luft zu Kohlensäure und Wasser oxydirt, und diese ausgeathmet. Das vom Kohlenstoff befreite Blut gelangt in das Herz, wird durch die Contraction des Herzens in den Arterien in die allerletzten Körpertheile gepresst und dort werden aus dem Stickstoff-, Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffhaltigen Blute die Organe des Thierkörpers gebildet und entwickelt. Die nicht aufgenommenen Stickstoffverbindungen werden auf andern Wegen durch den Schweiss und den Harn, als Ammoniak wieder ausgeschieden. In grossen Zügen ist der Haushalt der organischen Welt folgender. Die Pflanze bedarf zu ihrem Leben Kohlensäure und Ammoniak als Nahrungsmittel, zur Vermittelung ihres Lebensprocesses Wasser. Als Lebensprodukte schafft sie Kohlenwasserstoff und Stickstoffverbindungen und haucht Sauerstoff in Gasform in die Atmosphäre aus. Das Thier bedarf als Nahrungsmittel der Kohlenwasserstoff- und Stickstoffverbindungen der Pflanze es entwickelt sich aus ihnen das Thierwesen und dieses giebt Kohlensäure und Ammoniak an seine Umgebung ab. So wechselt der Stoff. Die grosse Vermittelungsrolle zwischen demselben spielt der Sauerstoff.

Verwesung. Thiere nnd Pflanzen sind organische Wesen. Sie sind einem Periodismus unterworfen. Innerhalb dieses Periodismus, innerhalb des Lebens der Thiere und Pflanzen werden die allgemeinen chemischen Kräfte in eigenthümlicher Weise und durch einen höheren Einfluss geleitet und bestimmt. Die Veränderungen des Stoffes, während des Lebensprocesses der organisirten Wesen sind andere, als ausserhalb desselben. Fallen die organisirten Wesen dem Tode anheim, hört dieser höhere Einfluss auf über den Stoff, aus welchem jene gebildet sind zu gebieten, dann treten die chemischen Kräfte wieder in ihre Rechte. Die Gebilde der Thiere und Pflanzen werden durch die chemische Einwirkung des überall vorhandenen Sauerstoffes allmälig zersetzt. Sie lösen sich unter der oxydirenden Einwirkung desselben langsam in Kohlensäure, Wasser, und je nach dem Verhältniss der Anwesenheit des Sauerstoffes, in vielfache dazwischen liegende niedere Oxydationsprodukte auf. Diesen Vorgang nennt man Fäulniss oder Verwesung.

Ozon. Bei der Wirkung starker elektrischer Funken nimmt man einen von dem positiven Pole ausgehenden eigenthümlichen Geruch wahr. Schönbein hatte die Ursache desselben zuerst einer Untersuchung unterworfen. Er vermuthete als solche einen besonderen Stoff und nannte denselben Ozon (von ὀζω, ich rieche). Ein solcher besonderer Stoff ist inzwischen nicht vorhanden. Die Ursache des Geruches ist lediglich eine eigenthümliche Modification des Sauerstoffes. Ozon ist ein in höherer Potenz wirksamer Sauerstoff. Sauerstoff verwandelt die Metalle in Oxyde, Ozon einige in Hyperoxyde. Sauerstoff bildet aus Phosphor phosphorige Säure, Ozon verwandelt Phosphor in Phosphorsäure, Stickstoff in Salpetersäure, er scheidet aus Jodkalium sogleich Jod aus, zerstört Gerüche und Miasmen, und wirkt in vielfacher Beziehung energischer auf den Organismus lebender Wesen als gewöhnlicher Sauerstoff. Man stellt Ozon am zweckmässigsten durch die Einwirkung starker elektrischer Batterien oder durch Phosphor in feuchter Luft dar.

Ozonometer sind weisse ungeleimte mit Jodkalium und Stärkekleister getränkte Papierstreifen. Durch den anwesenden Ozongehalt wird aus

dem Jodkalium das Jod ausgeschieden und durch das frei gewordene Jod, Jodstärke, eine schön blaue Verbindung erzeugt, wodurch die Papierstreifen blau gefärbt werden.

Wasserstoff.

H = 1.

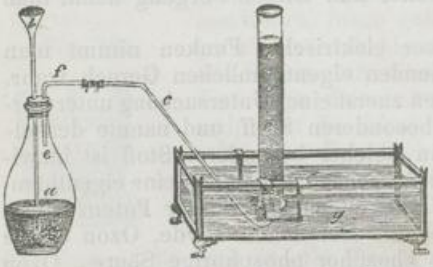
Syn. Hydrogenium (ὕδωρ, das Wasser).

Vorkommen. Wasserstoff ist ein Bestandtheil des Wassers. Ausserdem kommt er in allen organischen Gebilden vor. Er ist daher gleichfalls ein sehr verbreiteter Körper.

Geschichte. Cavendish hat den Wasserstoff zuerst nachgewiesen und Lavoisier ihn näher untersucht.

Darstellung. Zur Darstellung des Wasserstoffes wählt man stets das Wasser. Wasser besteht aus Wasserstoff und Sauerstoff. Um Wasserstoff daraus darzustellen hat man nur nöthig dem Wasser den Sauerstoff zu entziehen. Man wählt zu solchem Zweck daher Körper, welche zum Sauerstoff grosse Verwandtschaft haben. Solche Körper sind die Metalle. Die grösste Verwandtschaft haben zum Sauerstoff die Metalle der Alkalien. Wir haben schon der Erscheinung erwähnt, die entsteht, wenn man Kaliummetall auf Wasser legt. Die Feuererscheinung, die dabei wahrgenommen wird, beruht auf der grossen Verwandtschaft des Kaliummetalles zu dem Sauerstoff. Kalium verbindet sich mit diesem zu Kaliumoxyd und Wasserstoff wird in Gasform ausgeschieden. Durch die hohe Temperatur, welche durch die Heftigkeit der chemischen Verbindung hervorgebracht wird, entzündet sich der Wasserstoff und verbrennt zu gleicher Zeit mit dem Kaliummetall. Lässt man Kaliummetall oder Natriummetall vorsichtig unter einer mit Wasser gefüllten Glasglocke auf Wasser einwirken, so wird dieses langsam zerlegt, und das frei werdende Wasserstoffgas in Gasform ausgeschieden. Bei andern Metallen ist die Wechselwirkung mit dem Wasser minder heftig, gleichwohl bei den meisten vorhanden. Leitet man Wasserdämpfe durch glühendes Eisen, so beobachtet man einen gleichen Vorgang. Durch den Einfluss der hohen Temperatur unterstützt, zerlegt das Eisen das Wasser, Sauerstoff verbindet sich mit dem Eisen zu Eisenoxyd und Wasserstoff wird frei. Will man denselben Erfolg bei gewöhnlicher Temperatur haben, so muss man den Process durch prädisponirende Verwandtschaft einleiten. Zink zersetzt bei gewöhnlicher Temperatur für sich das Wasser nicht, wohl aber, wenn man Schwefelsäure hinzuthut. Uebergiesst man, wie in Fig. 196, in einer Gasentbindungsflasche a granulirtes Zink mit Wasser und Schwefelsäure, so wird durch den Einfluss der prädisponirenden Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Zinkoxyd die Oxydation des Zinks und die Zersetzung des Wassers eingeleitet. Das Zink verbindet sich mit dem Sauerstoff zu Zinkoxyd und dieses mit der freien Schwefelsäure zu schwefelsaurem Zinkoxyd; der Wasserstoff aber wird frei, er steigt in Blasen in die Höhe, und geht durch das Verbindungsrohr ein den mit Wasser gefüllten Cylinder etc. über. Will man ihn rein und trocken erhalten, so muss man reine Materialien verwenden, ihn durch ein besonderes Waschgefäss und dann durch ein Chlorcalciumrohr leiten.

Fig. 196.



Eigenschaften. Wasserstoff ist ein permanentes Gas. Er ist farblos, rein, ohne Geruch und Geschmack und der leichteste der Körper. Wasserstoff ist $14^1/_2$mal leichter als atmosphärische Luft, das specifische Gewicht ist = 0,069.

Verwendung. Reduction. Lässt man Wasserstoff über glühende Oxyde streichen, so werden diese reduzirt. Das Wasserstoffgas verbindet sich mit dem Sauerstoff der Oxyde zu Wasser und das Metall bleibt regulinisch zurück. Ferrum hydrogenio reductum wird auf diese Weise bereitet.

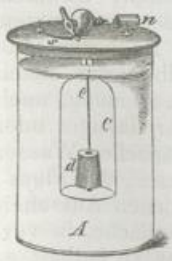
Luftballon. Das geringe spec. Gewicht des Wasserstoffgases macht es zur Füllung der Luftballons geeignet.

Knallgebläse. Lässt man durch ein Gemisch von 2 Volumen Wasserstoff und 1 Volum Sauerstoff einen starken elektrischen Funken schlagen, so vereinigen sich diese beiden Gase unter heftigem Knall und Feuererscheinung zu Wasser. Die Mischung der Gase nennt man auch Knallgas. Es wird dabei ein hoher Grad von Temperatur erzeugt. Diese sich erzeugende Temperatur kann man benutzen, wenn man jenes Gemisch nur langsam verbrennt. Man lässt die Gase zu solchem Behufe aus Gasometern durch feine Oeffnungen ausströmen und entzündet sie. Die sich dabei entwickelnde Temperatur ist eine der höchsten, die man erzeugen kann. Eine derartige Vorrichtung ist das Knallgebläse.

Chemische Harmonika. Wird Wasserstoffgas, welches aus einer sehr feinen Oeffnung ausströmt angezündet und darüber ein gläserner Cylinder gehalten, so hört man Töne, die durch eine rasche Reihefolge von Verpuffungen des Wasserstoffgases und die dadurch in Schwingung gesetzte Luftsäule entstehen.

Döbereiner'sche Zündmaschine. Eine bekannte Verwendung findet das Wasserstoffgas in den Döbereiner'schen Zündmaschinen Fig. 197. Platinschwamm besitzt die Eigenschaften gasförmige Körper zu verdichten. Lässt man Wasserstoffgas aus dem Cylinder C, erzeugt durch verdünnte Schwefelsäure in dem Gefässe A und den Zinkcylinder d auf den Platinschwamm der in einer Hülle n befindlich ist, strömen, so wird jenes innerhalb der Poren des Platinschwammes verdichtet. Hierdurch wird eine so hohe Temperatur erzeugt, dass das Platin zu glühen beginnt. An dem glühenden Platin entzündet sich das Wasserstoffgas.

Fig. 197.



Drummond's Licht. Lässt man in der durch die Verbrennung des Wasserstoffgases erzeugten Temperatur einen aus Kreide bestehenden Cylinder erglühen, so wird dadurch ein ausserordentlich intensives Licht hervorgebracht. Man benutzt die grosse Leuchtkraft desselben zum Hydrooxygengasmikroskop.

Ozonwasserstoff. Zersetzt man durch einen elektrischen Strom Wasser, in welchem Kalihydrat gelöst ist, so erhält man in dem auf diese Weise abgeschiedenen Wasserstoffgas eine allotropische Modification des Wasserstoffgases, ein in höherer Potenz wirkendes Wasserstoffgas, welches zu jenem sich verhält, wie Ozon zu Sauerstoff. Es äussert sehr energische reduzirende Eigenschaft. Sein Entdecker Osann hat es Ozon-Wasserstoff genannt.

Wasser.

HO = 9.

Syn. Aqua, Eau, Water, Wasserstoffoxyd.

Vorkommen. Wasser hat die Vermittlungsrolle für die meisten Wandlungen und Lebenserscheinungen in dem unorganischen und or-

ganischen Reiche. Wasser und Atmosphäre sind die beiden Körper durch deren Einfluss der Entwickelungszustand der Erde sich von dem anderer Weltkörper z. B. des Mondes unterscheidet. Das Wasser bedeckt den grössten Theil der Erdoberfläche. Es ist in seinem Gesammtverhältniss zu den festen Bestandtheilen der Erde, so weit unsere Beobachtungen reichen, unveränderlich.

Metamorphosen des Wassers. Auf seiner gesammten Oberfläche, auf Bächen, Flüssen, Strömen, auf Seen und Meeren, wie aus den kleinsten Behältnissen, aus dem Reagensgläschen, aus dem Thautropfen, verdampft Wasser. Bei dem Athmungs- und Ausdünstungsprocess der Thiere wird Wasser gebildet. Kömmt unser Athem mit einem kalten Körper in Berührung, so können wir deutlich die Bildung von Wassertröpfchen bemerken. Der Schweiss und der Harn bestehen zum grössten Theil aus Wasser. Wasser wird auch erzeugt durch die unaufhörlichen Processe der Verwesung und Verbrennung. Jeder Pflanzentheil, der vermodert oder verbrennt, jeder thierische Körper, der in Verwesung übergeht, erzeugt, durch den Process, der damit vorgeht, d. h. durch die Verbindung des Wasserstoffes seiner Bestandtheile mit dem Sauerstoff der Luft Wasser. Alles Wasser, das auf der gesammten Erdoberfläche verdampft, das erzeugt und ausgehaucht wird, geht zuerst in die Atmosphäre über. Unsere Atmosphäre ist in jedem Augenblicke, in jeder Luftschicht, in allen Gegenden und Zonen der Erde mit Wasserdampf angefüllt. Bringen wir in ein anscheinend trocknes Zimmer einen recht kalten Körper, z. B. eine eben am Brunnen gefüllte Wasserflasche, so wird der in der Nähe der Wasserflasche befindliche Wasserdampf durch Abkühlung tropfbar flüssig und setzt sich in solcher Gestalt auf der Oberfläche der Flasche in Tropfen an. So wie aber bei diesem Vorgange, so ist dies mit dem gesammten, in die Atmosphäre übergegangenen Wasserdampfe der Fall. Alles Wasser, das in die Atmosphäre in Dampfform übergegangen ist, kehrt in flüssiger oder fester Gestalt wieder auf diese zurück. Eine Reihe grossartiger Erscheinungen Gewitter, Hagel, Schnee, Regen, Thau, die Bildung von Gletschern, Quellen, Bächen, Strömen, hängen mit der Ausscheidung des atmosphärischen Wassers zusammen.

Atmosphärisches und tellurisches Wasser. Nach dem Orte und dem Zustande, in welchem wir das Wasser innerhalb dieses steten Wandlungsprocesses antreffen, nach der Art seiner Wiedererscheinung, nach der Verschiedenartigkeit seines Wiedererscheinens in tropfbar flüssiger oder fester Gestalt bezeichnen wir im Allgemeinen als atmosphärisches Wasser die atmosphärischen Niederschläge und als tellurisches Wasser, das Fluss-, Quell-, Meer-Wasser. Da das Wasser auf diesem verschiedenen Ausscheidungswege und bei seinem Wiedererscheinen auf der Erdoberfläche, in verschiedenem Grade mit fremden Körpern in Berührung kommt, so enthält es auch verschiedene Mengen davon gelöst.

Schnee- oder Regenwasser ist nur mit den Bestandtheilen der Atmosphäre selbst in Berührung gekommen. Es kann also nur diese aufnehmen und ist hinsichtlich seiner aufgenommenen fremden Bestandtheile das reinste Wasser. Es enthält stets etwas Kohlensäure, ausserdem hat es atmosphärische Luft in sich aufgenommen und enthält, vorzugsweise bei Gewittern aufgefangen, salpetersaures Ammoniak.

Flusswasser ist aus Regen- und Quellwasser gebildet und also weniger rein als das Regenwasser. Es kömmt durch seine Strömung in Berührung mit den Bestandtheilen seines Flussbettes und seiner Ufer, rührt dies auf und nimmt daraus lösliche Bestandtheile auf. Verdampft man dieselben Mengen Flusswasser undRegenwasser, so wird man finden, dass der feste Rückstand bei jenen viel beträchtlicher ist, als bei diesem. Dieser Rück-

stand besteht zumeist aus den Verbindungen der Kalkerde, des Natrons, der Magnesia mit Kohlensäure, Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure.

Quellwasser. Auf dem Wege, den das Quellwasser bis zu seinem Wiedererscheinen auf der Erdoberfläche zurücklegt, trifft es in viel mannigfacherer Weise auf Verbindungen, die es lösen kann. An den Felsgipfeln der Gebirge kühlt sich der in die Atmosphäre übergegangene Wasserdampf beständig ab. In der Schneeregion bilden sich hieraus die Gletscher. Aus dem Niederschlag des Wassers, und dem Auflösen der Gletscher entstehen die Quellen der Ströme. Aber nur der kleinste Theil dieses ausgeschiedenen Wassers bildet unmittelbar das Wasser der Ströme. Der bei weitem grössere Theil des Wassers folgt dem Einfluss der Schwere, die ihn nach dem Erdinnern hineinzieht. Es dringt in die Spalten und Klüfte der Berge immer tiefer sickernd, und auf diesem Wege lösend, aufnehmend an Verbindungen, was es findet. Endlich kommt es auf eine Erdschicht, die es nicht weiter durchdringen kann. Derselbe Einfluss der Schwere, der das Wasser nach dem Erdinnern hinzieht, heisst es auf der Erdschicht, die es nicht weiter durchdringen kann, entlang sickern. Auf diese Weise gelangt es in niedriger gelegene Gegenden und kommt am Fusse der Gebirge zum Vorschein. Den ganzen Weg entlang ist es mit den festen Bestandtheilen des Erdinnern in unmittelbarster Berührung gewesen. Es hat von diesen gelöst. was es nur zu lösen vermochte. Unterstützt wurde es darin noch von der Kohlensäure, deren Entwickelung es mittelbar durch Erregung von Wechselwirkungen zwischen den Mineralien erzeugt. Die erzeugte Kohlensäure wird vom Wasser aufgenommen und theilt diesem die Fähigkeit mit, grössere Verhältnisse von anderen Körpern, z. B. die sonst schwer löslichen kohlensauren Verbindungen der Kalkerde, Magnesia, des Eisens etc., als lösliche doppeltkohlensaure Verbindungen in sich aufzunehmen. Und so besteht das Quellwasser, seinen festen Bestandtheilen nach, aus solchen Stoffen, die das Wasser an und für sich gelöst haben würde und solchen, die es mit Hülfe der aufgenommenen Kohlensäure gelöst hat. Als Trinkwasser sind uns diese Stoffe willkommen, der Gehalt an Kohlensäure, die sich im Quellwasser befindet und durch Zersetzung der doppeltkohlensauren Salze entbunden wird, übt eine erfrischende Wirkung aus. Dagegen sind die festen Bestandtheile des Quellwassers für die Verwendung des Wassers zu chemischen und pharmaceutischen Zwecken sehr hindernd; es muss daher auch hierbei, wo immer möglich durch Regen- oder Flusswasser ersetzt werden. — In Berührung mit der Atmosphäre zersetzen sich die doppeltkohlensauren Verbindungen des Quellwassers, die einfach kohlensauren Verbindungen sind im Wasser schwer löslich, die Kohlensäure entweicht, die gelöst gewesenen Bestandtheile setzen sich zum Theil zu Boden. Dies macht, dass das Wasser der Bäche reiner ist, als das der Quellen, die sie bilden, und das Wasser der Ströme reiner ist, als das der Bäche.

Mineralwässer. Die Entstehung der Mineralwässer ist nach dem Vorhergegangenen einfach. Mineralwässer sind Quellwässer, die aus ihrer Umgebung, entweder schon vorhandene chemische Verbindungen in grösserer Menge gelöst, oder aus derselben durch Wechselwirkung solche gebildet haben und gelöst enthalten. Je nach dem Vorhandensein dieser Verbindungen und ihren Löslichkeitsgraden ist der Gehalt der Mineralwässer an ihnen verschieden. Kohlensäure ist in allen vorhanden, so auch kohlensaure Verbindungen. Mineralwässer sind jetzt in grosser Anzahl im Gebrauch. Brunnenkuren und Bäderbesuche sind gegenwärtig Modearzneien. Sie passen am besten zu dem Drängen nach Zerstreuung und materiellen Genüssen, die unser Zeitalter bezeichnen und die auch der Kranke nicht entbehren will.

Unter den Mineralwässern, die zur Verwendung kommen, sind be-

sonders solche, denen die Kohlensäure durch ihren grossen Gehalt besondere Eigenthümlichkeiten mitgetheilt hat. Diese Eigenthümlichkeiten beziehen sich auf das Vorhandensein der durch die Kohlensäure in Lösung erhaltenen Bestandtheile und auf den durch die Kohlensäure erhaltenen Geschmack der Wässer, man nennt sie Säuerlinge. Selterser, Emser, Karlsbader, Kissinger, Pyrmonter, Salzbrunner Wasser sind Säuerlinge.

Ist Magnesia in grossen Verhältnissen in Mineralwässern enthalten, so erhalten sie davon den bekannten, der Bittererde eigenthümlichen, salzig bittern Geschmack. Man nennt sie Bitterwasser. Püllnaer, Saidschützer, Epsomer, Friedrichshaller sind solche Bitterwasser.

Schwefel, als Schwefelwasserstoff oder Sulphosalz in Mineralwässern enthalten, giebt diesen seine Eigenthümlichkeiten in Wirkung und Eigenschaften; man bezeichnet Wasser, die ihn in solchen Verbindungen besitzen, als Schwefelwässer. Aachen, Warmbrunn, Landeck, Tölz sind Schwefelwässer.

Mineralwässer, die grosse Quantitäten von Kochsalz gelöst haben, und aus denen man dasselbe auch darstellt, nennt man Salzsoolen. Die Wässer, welche die Rückstände davon und anderweitige Bestandtheile der Salzsoolen enthalten, sind die Mutterlaugen.

See- oder Meerwasser enthält gleichfalls grössere Mengen gelöster Verbindungen. Namentlich ist es Chlor, das hier an Natrium, Magnesium und Calcium gebunden vorherrscht. Ausserdem kommen darin auch Jod- und Bromverbindungen vor.

Destillirtes Wasser. Auch das Regenwasser ist für die meisten chemischen und pharmaceutischen Verwendungen nicht rein genug. Chemisch reines Wasser bereitet man sich durch Destillation des gewöhnlichen Brunnen- oder Flusswassers. Der Apparat, worin dies zu geschehen hat, ist schon, Seite 314, beschrieben worden. Der Vorgang der Bereitung ist ein einfacher. Wasser wird in das Siedegefäss, die Blase, gelassen und Helm und Röhren damit und dem Kühlgefässe verbunden. Im Siedegefässe wird das Wasser bis zu seinem Kochpunkte + 100° C. erhitzt und darin erhalten. Die ersten übergehenden Mengen, $^1/_{10}$ des angewandten Wassers, sind zu verwerfen.

Die Erklärung beruht auf der früher schon, Seite 313, erwähnten physikalischen Eigenschaft des Wassers bei 100° C. sich in Dampfform zu verwandeln, d. h. zu kochen und sich nach dem Erkalten wieder in tropfbar flüssigem Zustande auszuscheiden. Die in dem Wasser gelösten Verbindungen des Ammoniaks und die Kohlensäure gehen zuerst dabei mit über, und wird daher der erst übergehende Theil des Wassers verworfen.

Eigenschaften. Reines destillirtes Wasser muss bei seinem Verdampfen keinen Rückstand hinterlassen. Es muss vollständig geruch- und geschmacklos sein. Es muss frei von allen organischen und unorganischen Körpern sein. Mit salpetersaurem Silberoxyd und mit Brechweinstein darf es keine Trübung geben und mit Goldchlorid keine violette Färbung erleiden. Pflanzenfarben darf es nicht verändern. In der Luft verdampft Wasser unverändert. Unter der Einwirkung einer starken galvanischen Säule wird es in seine Bestandtheile, Wasserstoff und Sauerstoff, zerlegt. Bei 100° C. wird es unter der Erscheinung des Kochens in Dampf zerlegt, aus dem sich durch Abkühlung unverändertes Wasser wieder abscheidet. Bei 0° C. krystallisirt es zu einer festen Verbindung, es friert. Bei + 4° C. hat das Wasser seine grösste Dichtigkeit. Diese Eigenschaft ist für alles Leben in nördlichen Gegenden ausserordentlich wichtig. Würde das Wasser im Winter allmälig und gleichmässig bis auf + 0° abgekühlt, so würden mit einem Male Ströme und Seen bis auf den Grund gefrieren, alles Leben in den

Gewässern würde aufhören. So aber sinkt, wenn das Wasser bis auf + 4° C. abgekühlt ist, dieses zu Boden, es kommt eine wärmere Schicht an die Oberfläche; auch dieses wird aber endlich auf + 4° abgekühlt. Ist alles Wasser so weit abgekühlt, so wird nur die oberste Schicht bis auf + 0° erkaltet und friert. Eis ist leichter als Wasser, bleibt an der Oberfläche und bildet den Schutz für die Erhaltung der Wärme in den unteren Schichten. Diesen wird nur allmälig von ihrem Wärmegehalte + 4° etwas entzogen. Es hat dies zur Folge, dass auch bei dem allerstrengsten Winter das Eis im Verhältniss zu der Tiefe der Ströme nur eine gewisse Stärke erhalten kann. In den strengsten Wintern bleibt der überwiegend grösste Theil des Wassers unter dem Eise der Seen und Ströme auf + 4° C., einer Temperatur, bei welcher die Fische existiren können.

Das spec. Gew. des Wassers bei + 4° C. ist als Einheit für die Bestimmung des spec. Gew. der Körper angenommen worden. 100 Cub. Centimeter Wasser von 4° wiegen 100 Grammes, 1 Cub. Centimeter wiegt 1 Grmm.

Verbindungen des Wassers. Hydrate. Das Wasser geht mit vielen festen Körper eigenthümliche Verbindungen ein, von denen einige einen sehr hohen Grad der Einigung haben, andere dagegen nur lose zusammenhängen. Eine chemische Verbindung des Wassers, in welchem dieses bald in der Funktion als Säure, bald in der als Base auftritt, nennt man ein Hydrat, derartiges Wasser Hydratwasser. Das Zeichen dafür ist HO, z. B. im Kaliumoxydhydrat (Kalihydrat) KaO . HO.

Krystallisationswasser. Sehr viele Körper haben zur Bildung der Krystallform die Aufnahme von Wasser nöthig. Alaun, Soda etc. können nicht krystallisiren, ohne Wasser aufzunehmen. Dieses Wasser nennt man Krystallisationswasser. Es hängt nur lose mit der chemischen Verbindung zusammen und kann derselben, ohne dass diese verändert wird, entzogen werden.

Wasserstoffsuperoxyd. Ausser Wasser, das als chemische Verbindung Wasserstoffoxyd HO ist, besteht noch eine höhere Verbindung des Wasserstoffes mit dem Sauerstoffe, das Wasserstoffsuperoxyd = HO_2. Es ist eine farblose, syrupartige Flüssigkeit spec. Gew. = 1,453.

Stickstoff.

N = 14.

Syn. Nitrogenium, Azot.

Vorkommen. Stickstoff macht zu 79 Volumentheilen mit 21 Volumentheilen Sauerstoff gemischt die atmosphärische Luft aus. Auch ist er ein Bestandtheil aller animalischen und vieler pflanzlichen Organismen.

Geschichte. Stickstoff ist von Rutherford im Jahre 1772 entdeckt, von Lavoisier zuerst in der Luft nachgewiesen und Azot (α. priv. und ζωη, Leben) genannt.

Bereitung. In ein geräumiges Gefäss Fig. 198 giesst man Wasser, legt auf dieses ein Brett c, auf das Brett ein Uhrglase, in das Uhrglas ein Stück Phosphor, zündet diesen an und stülpt idarüber eine Glasglocke d a. Durch die Verbrennung absorbirt der Phosphor den Sauerstoff der n der Glasglocke befindlich gewesenen atmosphärischen Luft. Das Oxydationsproduct — die Phosphorsäure — löst sich in dem unterstehenden Wasser auf, und in dem Glase bleibt nur der Stoff zurück, der ausser dem Sauerstoff noch in der Luft enthalten war — der Stickstoff. Man wird $^4/_5$ der angewendeten atmosphärischen Luft Stickstoff an-

Fig. 198.

wesend finden. Leitet man trockne reine Luft über rothglühende Kupferfeilspähne, so wird Sauerstoff an das Kupfer gebunden und Stickstoff wird frei. Leitet man Chlorgas in Ammoniakflüssigkeit, so entsteht Chlorammonium und Stickstoff wird frei.

Eigenschaften. Stickstoff ist farb- und geruchlos, und ein permanentes Gas. Brennende Körper erlöschen darin. Er ist leichter, als atmosphärische Luft = 0,976. Er wird nur in äusserst geringen Mengen in Wasser aufgenommen, und findet sich so in einigen natürlichen Wässern. Seine wichtigste Bestimmung hat er in der Ernährung und Erhaltung der animalischen Organismen. Stickstoff ist der hauptsächlichste und wichtigste Bestandtheil der animalischen Nahrungsmittel. Er ist für sich nicht brennbar und unterhält auch das Verbrennen nicht. Ebenso indifferent verhält er sich bei dem Athmungsprocesse. Er wird in den Lungen nicht verändert. In der ausgeathmeten Luft ist nur der Sauerstoffgehalt geringer. Dieselbe Menge Stickstoff, die in der atmosphärischen Luft in die Lungen gelangt ist, wird auch wieder ausgeathmet. Thiere, die in eine Stickstoffgasatmosphäre gebracht werden, sterben darin bald, weil Stickstoff ihnen die Bedingungen des Athmungsprocesses nicht bietet. In chemischer Beziehung verhält sich Stickstoff sehr indifferent. Er vereinigt sich nur sehr schwierig mit andern Körpern. Der Stickstoff der atmosphärischen Luft bildet nur unter eigenthümlichen Bedingungen die Verbindungen mit dem ihm doch so nahe liegenden Sauerstoffe. Sauerstoff in dem gewöhnlichen Zustande verändert den Stickstoff nicht. Ozon dagegen, die active Modification des Sauerstoffes schafft aus Stickstoff Salpetersäure. Durch einen elektrischen Funken wird Sauerstoff zu Ozon. In grösseren Verhältnissen ist dies der Fall bei dem Blitz. Während des Gewitters ist Ozon in grossen Mengen in der Atmosphäre. Hierdurch wird Stickstoff zu Salpetersäure. Die fallenden Gewitterregen nehmen diese aus der Atmosphäre auf. In solchem Regenwasser ist immer eine verhaltnissmässig grössere Menge salpetersaures Ammonium.

Stickstoff giebt mit Sauerstoff in dem Verhältniss von 79 Vol. Stickstoffgas und 21 Vol. Sauerstoffgas ein Gasmenge, die atmosphärische Luft.

Stickstoff und Sauerstoff. Mit Sauerstoff bildet Stickstoff folgende chemische Verbindungen:

1 Aeq.	Stickstoff	und	1 Aeq.	Sauerstoff,	Stickstoffoxydul,	NO,
1 „	„	„	2 „	„	Stickstoffoxyd,	NO_2,
1 „	„	„	3 „	„	salpetrige Säure,	NO_3,
1 „	„	„	4 „	„	Untersalpetersäure,	NO_4,
1 „	„	„	5 „	„	Salpetersäure,	NO_5.

Atmosphärische Luft. Die Luft umschliesst die Erdkugel in einer auf 7—8 Meilen hoch berechneten Schicht. Sie bildet die Grenze unserer Erdenwelt gegen den unbegrenzten Raum. Auch sie, wie das Wasser, ist ein der Erde eigenthümlich zugehörendes Gebilde. Alles organische Leben und die meisten Processe des unorganischen Lebens bedürfen der Luft, sie geschehen unter ihrem Einflusse. In ihrem Bereich und durch Vermittelung geschahen und geschehen die grossen Ergebnisse der Stoffwandlung und Entwickelung, mit denen wir die Erde bedeckt sehen. Die Luft zersetzt den Krystall, sie ernährt die Pflanze und ist für die Thiere die unumgänglich erforderliche Lebensquelle.

Die atmosphärische Luft ist ein Gemisch von 79 Volumen Stickstoffgas und 21 Volumen Sauerstoffgas. Dem Gewichte nach beträgt dies 76,9 Proc. Stickstoff und 23,1 Proc. Sauerstoff. Ausserdem enthält sie überall Kohlensäuregas. Dem Volumen nach im Mittel 0,0004. Diese ist kein zufälliges

oder überflüssiges Gemengtheil. Der Antheil Kohlensäure, der sich in der Luft befindet, ist die Nahrungsquelle für die Pflanzen. Aus dem Boden, hauptsächlich aber aus der Luft nehmen die Pflanzen Kohlensäure auf, und schaffen aus ihr und aus dem Wasser Kohlenwasserstoffverbindungen. Diese Kohlenwasserstoffverbindungen werden durch den Ernährungsprocess des Thieres, durch die Verbrennung und die Verwesung wieder zu Wasser und Kohlensäure. Kohlensäure kehrt immer wieder in die Luft, aus der sie genommen war, zurück, sie ist in dieser ein überaus wichtiger und nothwendiger Bestandtheil. Nächst ihr ist auch noch Wasserdampf und Ammoniakgas in der Luft enthalten.

Eigenschaften. Atmosphärische Luft ist ein durchsichtiges geschmack- und geruchloses permanentes Gas. Das spec. Gewicht der Luft wird als Einheit zur Bestimmung des spec. Gew. der Gase benutzt.

1000 C. C. Luft wiegen bei 28° Barometerhöhe und — 0° 1,2932 Grmm. Die die Erde umgebende Luftschicht wiegt nach angestellter Berechnung 2 Trillionen Centner. Die atmosphärische Luft ist 770 mal leichter als Wasser und 10500 mal leichter als Quecksilber.

Stickstoffoxydul.

NO.

Syn. Lustgas, Wonnegas.

Darstellung. Salpetersaures Ammonium zerfällt, wenn es in einer Retorte erhitzt wird, in Wasser und Stickstoffoxydul, welches letztere unter Wasser aufgefangen wird.

Eigenschaften. Stickstoffoxydul ist ein farbloses, fast geruch- und geschmackloses Gas, spec. Gew. 1,527. Durch starken Druck oder durch Erkältung wird es tropfbar flüssig, siedet dann bei — 87° C. und verdunstet beim Oeffnen des Gefässes so rasch, dass das noch vorhandene flüssige Stickstoffoxydul fest wird. In reinem Zustande eingeathmet erzeugt es einen eigenthümlichen, angenehm aufgeregten Zustand. Daher auch sein Name.

Stickstoffoxyd.

NO_2.

Syn. Gas nitrosum, Salpetergas.

Darstellung. Uebergiesst man ein Metall, z. B. Kupferspähne mit verdünnter Salpetersäure, so wird salpetersaures Kupferoxyd und Stickstoffoxyd gebildet. Zur Verbindung der Salpetersäure mit dem Kupfer ist erforderlich, dass dieses erst Oxyd werde. Der hierzu nöthige Sauerstoff wird von dem einen Theil der vorhandenen Salpetersäure genommen. Von diesem treten zwei Aeq. Sauerstoff an das Kupfer und bilden Kupferoxyd, welches sich mit der Salpetersäure zu salpetersaurem Kupferoxyd verbindet. Aus dem Antheil Salpetersäure (NO_5), dem 2 Aeq. Sauerstoff entzogen ist, wird Stickstoffoxyd NO_3.

Eigenschaften. Stickstoffoxyd ist ein farb- und geruchloses permanentes Gas. Das spec. Gew. 1,038. Durch Sauerstoff oder atmosphärische Luft entsteht daraus salpetrige Säure in Form rother Dämpfe.

Salpetrige Säure.

NO_3.

Syn. Acidum nitrosum.

Darstellung. Man setzt zu reiner rauchender Salpetersäure, die

man stark erkaltet, so viel Wasser als nöthig ist, um das zweite Hydrat zu bilden. Die Flüssigkeit trennt sich in zwei Schichten, die untere besteht aus salpetriger Säure.

Eigenschaften. Salpetrige Säure stellt eine dunkelgrünblaue Flüssigkeit vor, sie ist sehr dünnflüssig und flüchtig. An der Luft geht sie in Untersalpetersäure, in erhöhter Temperatur in Salpetersäure und Stickstoffoxyd über.

Untersalpetersäure.

NO_4.

Syn. Acidum hyponitricum.

Darstellung. Vollkommen trockenes salpetersaures Bleioxyd wird in einer Retorte erhitzt. Das Destillat in gut abgekühlter tubulirter Vorlage aufgefangen. Salpetersaures Bleioxyd zerfällt dabei in Bleioxyd und Untersalpetersäure, welche übergeht und in der Vorlage verdichtet wird, und in Sauerstoff, welcher durch den Tubus der Vorlage entweicht, $PbO.NO_5 = PbO + NO_4 + O$.

Eigenschaften. Untersalpetersäure stellt bei sehr niedriger Temperatur (— 20° C.) farblose Krystalle vor, die bei — 10° C. in eine farblose Flüssigkeit übergehen. Bei höheren Temperaturgraden färbt sie sich allmälig gelb, endlich pomeranzenfarbig. Sie siedet bei 23° C., stösst dabei rothbraune stechende Dämpfe aus und zerstört organische Substanzen. Sie ist in der rauchenden Salpetersäure enthalten.

Salpetersäure.

NO_5.

Syn. Acidum nitricum, Acidum zooticum.

Geschichte. Die Salpetersäure ist den Arabern schon im 8. Jahrhundert bekannt gewesen. Lavoisier erst hat ihre Zusammensetzung erkannt und näher angegeben.

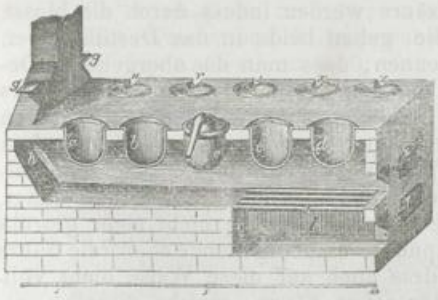
Vorkommen. Salpetersäure kommt in der Natur nicht frei vor. Sie bildet sich aus dem Stickstoff der Luft bei Anwesenheit von Ozon. Salpetersaures Ammoniak ist im Regenwasser enthalten. Die Menge dieses ist darin relativ eine grössere während der Gewitter. An Basen, insbesondere an Natron gebunden, kommt Salpetersäure in mächtiger Ausdehnung in den centralamerikanischen Staaten vor. Auch im Pflanzenreiche kömmt Salpetersäure an Basen gebunden vor, z. B. im Borago, in der Tabakpflanze etc.

Darstellung der officinellen Salpetersäure. In der pharmaceutischen Praxis wird rohe und reine Salpetersäure erfordert. Die erste wird in Fabriken, die zweite in den pharmaceutischen Laboratorien dargestellt. In beiden Fällen wird die Salpetersäure durch Zerlegung eines salpetersauren Salzes vermittelst Schwefelsäure erzeugt. Die Schwefelsäure verbindet sich mit der Base zu einem schwefelsauren Salze und die Salpetersäure wird frei. Zur Darstellung wählt man entweder salpetersaures Kali ($KaO.NO_5$) oder salpetersaures Natron ($NaO.NO_5$) Die grössere Billigkeit und grössere Ergiebigkeit des salpetersauren Natrons hat gemacht, dass man besonders dieses zur Darstellung der Salpetersäure wählt. Zur Zersetzung der salpetersauren Verbindung bedarf man auf 2 Aeq. derselben 2 Aeq. Schwefelsäure. Bei einem solchen Verhältniss ist es erforderlich das Gemisch stark zu erhitzen. Es wird dabei ein Theil Salpetersäure zerlegt und eine an Untersalpetersäure reiche Salpetersäure erhalten. Um

dies zu vermeiden wendet man, wenn man aus Glasretorten destillirt auf 2 Aeq. der salpetersauren Verbindung 4 Aeq. Schwefelsäure an. Man erhält dadurch ohne hohe Temperatur alle in der Verbindung anwesende Salpetersäure, in der Retorte aber ein doppelt schwefelsaures Salz.

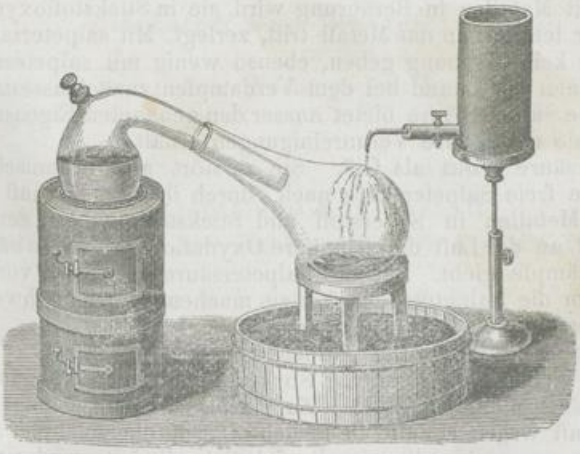
Bereitung der rohen Salpetersäure. Die Darstellung der Salpetersäure in Fabriken geschieht aus Glasretorten, oder aus eisernen Destillirgefässen. Im ersteren Falle dient dazu ein Galeerenofen Fig. 199, in welchem bis 20 Retorten in den Kapellen a, b, c, d, e und n, r, s, x, z liegen. Die Feuerung geschieht von dem Roste l aus und wird durch den Schieber g g regulirt. Verwendet man eiserne Cylinder, so wählt man zur Zersetzung auf 2 Aeq. des salpetersauren Salzes, nur 2 Aeq. Schwefelsäure. Man benutzt gegenwärtig fast immer das rohe salpetersaure Natron. In dem Destillate erhält man daher aber auch immer die Verunreinigungen, welche durch den Gehalt des rohen salpetersauren Natrons an fremden Verbindungen bedingt werden. Dieses unter dem Namen Chilisalpeter im Handel vorkommende Salz enthält immer Antheile von Chlornatrium und Jodnatrium. Durch den Einfluss der Schwefelsäure werden diese Verbindungen gleichfalls zerlegt. Die Zersetzungsproducte, Chlor und Jodsäure gehen in das Destillat über. Ausserdem spritzt, zumal bei Bereitung der Säure aus Retorten, immer etwas von dem schwefelsauren Salze über. Derartige rohe Säure enthalt immer Antheile davon.

Fig. 199.



Bereitung der reinen Salpetersäure. Zur Darstellung einer Salpetersäure, welche frei von Chlor, Jodsäure und Schwefelsäure ist, schreiben die Pharmacopoeen drei verschiedene Wege vor.

Fig. 200.



1) Die Säure soll aus chemisch reinem salpetersaurem Kali gewonnen werden.

2) Rohe Salpetersäure soll durch Rectification über $^1/_{24}$ ihres Gewichtes reinem salpetersaurem Kali rectificirt werden.

3) Das Destillat soll mit salpetersaurem Silber versetzt, von dem gebildeten Chlorsilber und Jodsilber klar abgegossen und rectifizirt werden.

Wird rohe Salpetersäure über reinem salpetersaurem Kali rectifizirt, Fig. 200 so bleibt, wenn neutrales schwefelsaures Kali in ersterer enthalten ist, dieses ohne Veränderung in der Retorte zurück. War freie Schwefelsäure oder saures schwefelsaures Kali in der Salpetersäure, so wird ein Theil des salpetersauren Kali zersetzt und die Schwefelsäure dadurch in der Retorte zurückgehalten. Chlor und Jodsäure werden indess durch die blosse Rectification nicht zurückgehalten. Sie gehen beide in das Destillat über. Chlor kann man sehr gut dadurch trennen, dass man das übergehende Destillat theilt. Die ganze Menge des in der Salpetersäure vorhandenen Chlors geht nämlich bei der Rectification in den ersten Antheilen mit über. Man erkennt die Gegenwart des Chlors in der übergehenden Säure dadurch, dass salpetersaures Silberoxyd darin eine Trübung hervorbringt. Chlor und Silber gehen eine unlösliche Verbindung ein, das Chlorsilber. Findet man daher, dass das Destillat durch salpetersaure Silberoxydlösung nicht mehr getrübt wird, so fängt man die von diesem Zeitpunkte an übergehende chlorfreie Säure besonders auf. Jodsäure lässt sich indess auch auf diese Weise nicht vollständig trennen, man erhält aus einer rohen Säure, welche dieselbe enthält, oder aus Chilisalpeter nie eine vollständig reine Salpetersäure.

Reines salpetersaures Kali, welches nicht durch Zersetzung aus Chilisalpeter, sondern durch Krystallisation aus rohem Kalisalpeter gewonnen worden ist, enthält kein Jod. Die aus derartigem reinen salpetersauren Kali bereitete Säure enthält keine Jodsäure. Die Spuren des übergegangenen Chlors entfernt man durch salpetersaures Silberoxyd, von welchem man einen Ueberschuss zusetzt und dann rectifizirt.

Eigenschaften. Reine Salpetersäure ist eine farblose Flüssigkeit. Das spec. Gew. ist in den Pharmacopoeen von 1,140 bis 1,300 angegeben. Hiernach wechselt auch ihr Gehalt an wasserfreier Säure (20—40 Theile). Sie ist ätzend, sehr sauer, wirkt auf organische Substanzen gelb färbend und zerstörend und färbt sich am Sonnenlicht gelb. Salpetersäure ist eine starke Säure, sie hat grosse Verwandtschaft zu den Basen. Sie besteht aus 1 Aeq. Stickstoff und 5 Aeq. Sauerstoff. Mit Metallen in Berührung wird sie in Stickstoffoxyd und Sauerstoff, welcher letztere an das Metall tritt, zerlegt. Mit salpetersaurem Silberoxyd darf sie keine Trübung geben, ebenso wenig mit salpetersaurem Baryt und auch keinen Rückstand bei dem Verdampfen zurücklassen.

Die rohe Salpetersäure bietet ausser den genannten Eigenschaften noch die, welche sie durch ihre Verunreinigungen erhält.

Salpetersäure wirkt als Gift. Sie zerstört alle organischen Gebilde. Man weist die freie Salpetersäure nach, durch ihre Eigenschaft bei Vorhandensein von Metallen in Sauerstoff und Stickstoffoxyd zu zerfallen. Das letztere bildet an der Luft durch höhere Oxydation salpetrige Säure, welche rothbraune Dämpfe giebt. Ist die Salpetersäure in Salzen vorhanden, so setzt man, um die Salpetersäure frei zu machen, etwas Schwefelsäure zu. Freie Salpetersäure entfärbt auch Indigolösung.

Verwendung. Die Salpetersäure wird in der Technik ausserordentlich vielfältig verwendet. So verbraucht man z. B. in Frankreich jährlich etwa 10 Millionen Pfund. Zum grössten Theil benutzt man sie ihrer Eigenschaft wegen Metalle in lösliche Oxyde überzuführen. Aber auch zur Darstellung von Schiessbaumwolle, als Beizmittel etc. wird sie verwendet.

Verbindungen der wasserfreien Salpetersäure. Die officinelle Salpetersäure ist eine Verbindung von wasserfreier Salpetersäure und

Wasser. Die wasserfreie Salpetersäure bildet farblose, durchsichtige, glänzende, rhombische, prismatische Krystalle, die bei 30° C. schmelzen; diese Flüssigkeit siedet bei 50° C. und löst sich ohne Färbung in Wasser. Mit Wasser giebt sie 4 verschiedene Verbindungen.

1 Aeq. Wasser und 1 Aeq. wasserfreie Salpetersäure, erstes Hydrat, spec. Gew. = 1,55;
2 Aeq. Wasser und 1 Aeq. wasserfreie Salpetersäure, zweites Hydrat, spec. Gew. = 1,48;
4 Aeq. Wasser und 1 Aeq. wasserfreie Salpetersäure, drittes Hydrat, spec. Gew. = 1,41;
9 Aeq. Wasser und 2 Aeq. wasserfreie Salpetersäure, viertes Hydrat, spec. Gew. = 1,40.

Rauchende Salpetersäure.

Syn. Acidum nitricum fumans, Acidum hyponitrico-nitricum.

Bereitung. Man erhält sie durch Destillation eines Gemenges von 12 Theilen salpetersauren Kali, $6^1/_2$ Theilen Schwefelsäure und Erhitzen bis zum Glühen der Kapelle. Ein Aeq. salpetersaures Kali und 1 Aeq. Schwefelsäure genügt zu der Zersetzung des salpetersauren Kali vollkommen, aber es ist gegen das Ende eine sehr bedeutende Temperatur erforderlich. Unter ihrem Einfluss zerfällt die zuletzt entwickelte Salpetersäure in Untersalpetersäure und Sauerstoff. Diese zuletzt übergehende Untersalpetersäure vermischt sich mit der Salpetersäure und stellt obiges Gemisch vor.

Eigenschaften. Rauchende Salpetersäure ist ein Gemisch aus Salpetersäure und Untersalpetersäure. Es ist eine tief gelbroth gefärbte Flüssigkeit. An der Luft stösst sie rothe Dämpfe aus, erstarrt bei niedriger Temperatur zu einer rothen Masse. Ihr spec. Gew. 1,52. Sie besitzt, vermöge der Anwesenheit von Untersalpetersäure das Vermögen die Körper zu oxydiren noch im höheren Grade als die Salpetersäure. Hierauf beruht auch ihre Verwendung. Auf organische Körper wirkt sie mit grosser Heftigkeit ein, zerstört dieselben. Sie ist ebenso wie die Salpetersäure ein starkes Gift. Ihr Nachweis geschieht, wie bei der Salpetersäure.

Stickstoff und Wasserstoff.

verbinden sich:

1 Aeq. Stickstoff und 1 Aeq. Wasserstoff zu Imid HN;
1 „ „ „ 2 „ „ „ Amid H_2N;
1 „ „ „ 3 „ „ „ Ammoniak H_3N;
1 „ „ „ 4 „ „ „ Ammonium H_4N.

Stickstoff und Kohlenstoff.

1 Aeq. Stickstoff und 2 Aeq. Kohlenstoff bilden Cyan C_2N oder Cy.

Kohlenstoff.

C = 6.

Syn. Carboneum, Kohle.

Geschichte. Entdeckt und als einfachen Körper nachgewiesen hat Lavoisier den Kohlenstoff.

Vorkommen. In reinem Zustande kommt der Kohlenstoff krystallisirt als Diamant vor, sodann als Graphit, Anthracit, in der Steinkohle, der Braunkohle und dem Torf; er bildet einen Hauptbestandtheil der Pflanzen

und Thiere, er kommt in der Kohlensäure der Atmosphäre und in mächtigen Gebirgszügen des kohlensauren Kalks vor. Kohlenstoff ist daher ein sehr weit verbreiteter Körper.

Modificationen des Kohlenstoffes. Kohlenstoff kommt in drei Modificationen vor, krystallisirt als Diamant αC., krystallinisch als Graphit βC. und amorph in der Steinkohle, Holzkohle etc. γC.

Holzkohle. Darstellung. Köhler und Meiler kennt Jedermann. In Fig. 201 ist das Innere, in Fig. 202 die äussere Umgebung eines Meilers dargestellt. Um eine aus Baumstämmen a gebildete Röhre werden Holzscheite in regelmässigen Schichten aufrecht gestellt, so dass sie einen kegelförmigen Holzberg bilden, dessen Grund kreisrund ist und der an der Spitze in concaver Form die Oeffnung der Röhre umgiebt. Dieser Holzberg wird gleichmässig mit Erde und oben auf mit Rasen umgeben. Durch Hineinschütten von glühenden Kohlen in die Mündung der Röhre wird er entzündet. Die im Innern stehenden Holzscheite entzünden sich zuerst. Holz besteht aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff und aus sehr geringen Mengen fixer unorganischer Verbindungen, welche seine Asche bilden und $^2/_5$ — $^1/_2$ p. C. desselben ausmachen. Durch den Verbrennungsprocess, bei hinreichender Menge von atmosphärischer Luft, oder von Sauerstoff, werden die in dem Holze enthaltenen Kohlenwasserstoffverbindungen so zerlegt, dass aus ihnen vollständig Kohlensäure und Wasser gebildet wird. Anders ist der Vorgang, wenn die Menge der atmosphärischen Luft dazu nicht ausreichend ist. Und dies beabsichtigt man durch die Construction des Meilers. Sobald als der Köhler bewirkt hat, dass der innere Theil des Meilers durch die hineingeschütteten Kohlen entzündet ist, wird auch die Röhrenmündung mit Erde, sogenannter Lösche, nasse Erde mit kleinen Kohlenstückchen gemischt, und Rasen belegt. Der Verbrennungsprocess wird nur vermöge einiger am Grunde des Meilers gelassener Luftlöcher unterhalten. Der Luftzutritt ist sehr sparsam. Das Feuer verbreitet sich allmälig von Innen nach Aussen. Das Holz verbrennt nicht ganz, denn hierzu erhält es nicht Sauerstoff genug. Es werden hierdurch einige flüchtige brenzliche Verbindungen erzeugt, worunter brenzliche Essigsäure, Kreosot etc. aufzuführen ist; ausserdem bestehen die Verbrennungsprodukte wesentlich aus Wasser und Kohlenoxydgas. 60—65 Volumina des verwendeten Holzes oder 25 Gewichtstheile bleiben als Kohle zurück.

Fig. 201.

Fig. 202.

So bereitete Holzkohle ist noch nicht vollständig rein. Man hat im Grossen nöthig die Operation des Verkohlens mit so geringem Verlust an Kohle wie möglich zu vollenden. Je länger man den Meiler glühen lässt, je mehr Kohle verbrennt und geht verloren. Deswegen löscht man ihn aus, wenn auch das Holz noch nicht vollständig verkohlt ist. Davon kommt es, dass Holzkohlen, wenn sie angezündet werden, nicht blos glimmen, sondern oft noch mit Flamme brennen. Besonders ist dies der Fall mit solchen Stücken, wo im Holz Harz in reichlichen Mengen abgelagert gewesen ist. Deswegen müssen Holzkohlen zum pharmaceutischen Gebrauche nochmals geglüht werden. Durch das für die reine Kohle vorgeschriebene Auskochen mit Wasser beabsichtigt man die von der Kohle aufgenommenen brenzlichen Verbrennungsproducte und Aschentheile zu lösen und wegzuführen.

Die reine gepulverte Holzkohle giebt ein schwarzes, nicht schimmerndes Pulver. Ausgezeichnete Dienste thut die Kohle durch ihre Eigenschaft Gase und Farbestoffe aufzunehmen. Darauf beruht auch ein grosser Theil ihrer Verwendung; sogar ihr medicinischer Gebrauch.

Thierkohle wird durch die Verkohlung thierischer Substanzen in eisernen gut geschlossenen Cylindern gewonnen. Die erhaltene Kohle und der dabei vorgehende Process unterscheidet sich von dem eben beschriebenen durch das Auftreten und die Zersetzungsproducte des Stickstoffes, der in allen thierischen Körpern vorhanden ist und dessen Producte auch bei der Bereitung jeder thierischen Kohle vorhanden sind. Eburustum ist gebrannte Knochenkohle. Zum Entfärben eignet sich thierische Kohle besser als vegetabilische. Zu solchem Zwecke muss sie indess mit Chlorwasserstoffsäure und Wasser ausgewaschen und nochmals geglüht werden. Carbo spongiae sind verkohlte Meerschwämme.

Kohlenstoff und Sauerstoff

verbinden sich in sieben bestimmten Verbindungen:

1	Aeq.	Kohlenstoff	und	1	Aeq.	Sauerstoff	zu Kohlenoxyd CO.
2	„	„	„	3	„	„	„ Oxalsäure C_2O_3.
1	„	„	„	2	„	„	„ Kohlensäure CO_2.
3	„	„	„	4	„	„	„ Mesoxalsäure C_3O_4.
3	„	„	„	5	„	„	„ Rhodizonsäure C_3O_5.
4	„	„	„	3	„	„	„ Honigsteinsäure C_4O_3.
5	„	„	„	4	„	„	„ Krokonsäure C_5O_4.

Kohlensäure.

CO_2.

Syn. Acidum carbonicum, Aer fixus, Carbonsäure.

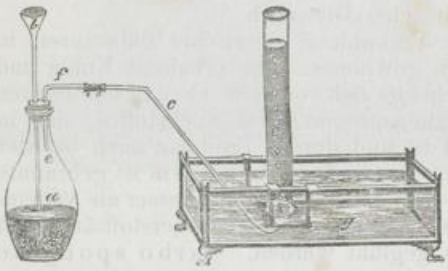
Geschichte. Lavoisier hat die Kohlensäure als bestehend aus Kohle und Sauerstoff nachgewiesen.

Vorkommen. Kohlensäure macht einen Bestandtheil der Atmosphäre aus. Letztere enthält dem Volumen nach 0,0004 Kohlensäure. Dieses Verhältniss ist ein ganz constantes in allen Luftschichten und Erdgegenden. Die in der Luft enthaltene Kohlensäure ist ein Hauptnahrungsmittel für die Pflanzen. Die Pflanzen bereiten daraus und aus dem Wasser die Kohlenwasserstoffverbindungen, aus denen ihre Organe und die in diesen abgelagerten Stoffe hauptsächlich bestehen. Die durch den Vegetationsprocess der Pflanzen der Atmosphäre entzogene Kohlensäure kehrt in diese wieder zurück, durch den Verbrennungs- und Verwesungsprocess der pflanzlichen Kohlenwasserstoffverbindungen und durch ihren Verbrauch in-

nerhalb des Lebensprocesses der Thiere. Durch dieselben wird aus den Kohlenwasserstoffverbindungen Wasser und Kohlensäure. Ausserdem strömt Kohlensäure in grossen Mengen aus dem Erdinnern durch die Oeffnungen der Vulkane, Erdspalten, heissen Quellen, Geiser und Suffionen. Kohlensäure ist auch ein steter Bestandtheil der aus dem Erdinnern heraufdringenden Gewässer. Alle Brunnenwässer enthalten Kohlensäure. Manche Mineralwasser die Säuerlinge, z. B. Selterser sehr bedeutende Mengen. Kohlensäure in Verbindung mit Basen ist gleichfalls sehr verbreitet. Insbesondere bildet kohlensaure Kalkerde ganze zusammenhängende Gebirgsmassen. Auch in den Gebilden des Pflanzen- und Thierreiches sind kohlensaure Verbindungen enthalten.

Darstellung. Zu der Darstellung der Kohlensäure bedient man sich am zweckmässigsten des gröblich gepulverten Marmors. Aber auch Kreide ist dazu zu verwenden. In einer Gasentwickelungsflasche a Fig. 203 übergiesst man dieselbe mit soviel Wasser, dass sie davon überdeckt werden. Hierauf setzt man die Flasche durch ein Rohr e f c mit einem pneumatischen Apparate g zusammen und giesst durch den Trichter b Chlorwasserstoffsäure hinzu. Kreide und Marmor bestehen aus kohlensaurer Kalkerde; durch den Zusatz einer Säure wird die Verbindung derselben gelöst. Ein Aequivalent kohlensaure Kalkerde $CaO.CO_2$ und ein Aequivalent Chlorwasserstoff ClH geben ein Aequivalent Chlorcalcium CaCl, ein Aequivalent Kohlensäure CO_2 und Wasser HO.

Fig. 203.



Eigenschaften. Kohlensäure ist bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas, spec. Gew. 1,529. Ein Kubikzoll wiegt $^{58}/_{100}$ Gran. Unter sehr starkem Druck oder bei sehr niedriger Temperatur lässt sich die Kohlensäure in flüssigem Aggregatzustande darstellen. Sie ist dann eine farblose dünnflüssige Flüssigkeit von 0,53 spec. Gew. Lässt man diese flüssige Kohlensäure an die Luft treten, so verdampft sie äusserst rasch und die dabei sich erzeugende Kälte ist so gross, dass die flüssige Kohlensäure erstarrt und ein flockiges schneeartiges Gemenge giebt. Vom Wasser wird Kohlensäure in etwas mehr als gleichem Volumen absorbirt. Bei erhöhtem Druck nimmt das Wasser bis zu fünf Volumen Kohlensäure auf. Ein solches Wasser erhält dadurch in gewisser Beziehung die eigenthümlichen Eigenschaften der Kohlensäure. Es röthet Lakmuspapier, schmeckt säuerlich erfrischend, löst Eisenoxydul, Kalk, Magnesia unter Bildung von doppeltkohlensauren Verbindungen.

Kohlensäure in grösseren Mengen der Luft beigemengt ist schädlich, weil sie den Athmungsprocess stört, bei 10% ihres Gehaltes ist sie tödtlich. Brennende Körper erlöschen und Menschen sterben darin. Es ist grosse Vorsicht beim Betreten von Räumen nöthig, wo Kohlensäure sich entwickelt. Ihre tödtliche Einwirkung geschieht sehr plötzlich.

Verwendung. Die medicinische Verwendung der Kohlensäure findet Statt, bei den Brausepulvern, bei dessen Vermischung mit Wasser sich Kohlensäure entwickelt. Sodawasser verdankt seine Wirkung zum grossen Theile der Kohlensäure. Auch zu Bädern wird Kohlensäure dort verwendet, wo sie in grossen Mengen in den Mineralquellen enthalten ist. Technisch verwendet man Kohlenäure zur Darstellung von kohlensäurehaltigen

Salzen z. B. des kohlensauren Bleioxyds, Bleiweiss, des doppeltkohlensauren Natrons. In grossen Massen erzeugt man hierzu Kohlensäure durch Verbrennung von Coaks.

Kohlenoxyd. Die niedrigere Oxydationsstufe des Kohlenstoffes entsteht immer dann, wenn Kohle bei mangelndem Luftzutritt verbrennt. Kohlenoxyd bildet die blauen Flämmchen, welche sich auf den glimmenden Kohlen erzeugen.

Eigenschaften. Kohlenoxyd ist ein farbloses permanentes Gas, ohne Geschmack und Geruch. Spec. Gew. 0,940. Es wird von Wasser nur in geringem Verhältniss, von einigen Salzlösungen z. B. von Kupferchlorür in Ammoniak in grosser Menge aufgenommen. Eingeathmet wirkt es tödtlich. Es ist die Ursache der beklagenswerthen Unglücksfälle, die durch zu frühes Schliessen der Ofenklappen sich ereignen.

Kohlenstoffsulphid, Carboneum sulphuratum, Alcohol sulphuris.

2 Aeq. Schwefel verbinden sich mit 1 Aeq. Kohlenstoff zu Kohlenstoffsulphid $= CS_2$.

Die Darstellung geschieht durch unmittelbare Einigung der Agentien. Dieselbe bedarf zu ihrem Eintreten hoher Temperaturgrade. Die entstehende Verbindung wird durch Abkühlung verdichtet.

Gusseiserne Cylinder oder Röhren werden mit Holzkohlen oder Coaks gefüllt und zum Glühen gebracht. Sie sind mit röhrenförmigen Fortsätzen versehen, die in eine Reihe von stark abgekühlten unter einem Schornstein stehenden Vorlagen reichen. Ueber die glühenden Kohlen werden Schwefeldämpfe geleitet und das entstehende Kohlenstoffsulphid in den Vorlagen verdichtet. Bei der Operation bildet sich stets etwas Schwefelwasserstoff, welcher entweicht. Von dem anhängenden Schwefelwasserstoff ist das Kohlenstoffsulphid durch Schütteln mit kohlensaurem Bleioxyd und nachheriger Rectification zu trennen.

Eigenschaften. Kohlenstoffsulphid ist eine farblose, klare, das Licht stark brechende Flüssigkeit. Es siedet bei 40°. Das spec. Gew. ist 1,272. Es sinkt also in Wasser unter, ist damit nicht mischbar, wohl aber mit Aether und Alcohol. Kohlenstoffsulphid löst Schwefel, Phosphor, Jod, ätherische Oele, Kautschuck, Harze etc. Entzündet brennt es mit blauer Flamme.

Kohlenstoffsulphid wird in der Technik zur Lösung der genannten Stoffe verwandt, besonders zur Lösung von Kautschuck.

Schwefel.

$S = 16$.

Syn. Sulphur.

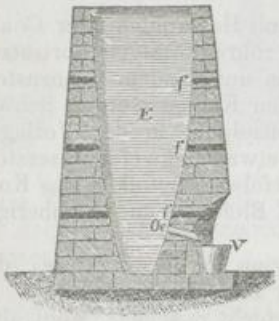
Vorkommen. Schwefel findet sich in allen Gebirgsformationen. Hauptsächlich kommt er in der Nähe thätiger oder erloschener Vulkane vor. Er ist aber auch im Flötzgebirge vorhanden, so z. B. dem Mährens, Polens, Böhmens, besonders aber in Sicilien. In der Provinz Girgenti sind die Hauptfundorte. Sicilien versieht ganz Europa mit Schwefel. Er kommt dort gediegen, eingesprengt, in amorphen Massen und zuweilen auch krystallisirt, grösstentheils aber vermengt mit erdigen Theilen vor. Mit Metallen bildet der Schwefel vielfache Erze, Blenden, Glanze. Oxydirt als Schwefelsäure bildet er an Kalk gebunden Gyps, der in grosser Häufigkeit vorkommt. Schwefelsaure Salze finden sich in fast allen Brunnenwässern, im Ackerboden, in den Pflanzen. Ausserdem bildet Schwefel einen Bestandtheil des Eiweisses, des Fibrins und einiger ätherischer Oele, z. B. des Senföls.

Gewinnung. Die Gewinnung des Schwefels wird in Sicilien in sehr ausgedehnter Weise betrieben. Es finden Tausende von Einwohnern dadurch ihren Unterhalt. Um den Schwefel zu gewinnen verfährt man überaus einfach. Erze, welche nicht sehr unrein sind, werden in einem eisernen Kessel K Fig. 204 bei 150° erhitzt. Bei dieser Temperatur schmilzt der Schwefel ohne sich zu entzünden. Es setzen sich dann die erdigen Bestandtheile zu Boden. Der darüber stehende Schwefel wird mit Schöpfern Sch abgeschöpft und in hölzerne flache Gefässe D gegossen, nach dem Erkalten in Stücke geschlagen.

Fig. 204.

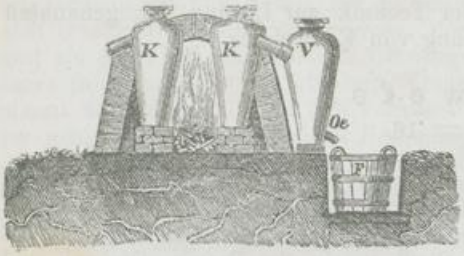
Erze, welche weniger reichhaltig sind, werden in Schachtöfen Fig. 205 geschmolzen, deren Schmelzraum E mit Luftkanälen f versehen ist. Das erforderliche Brennmaterial bietet der Schwefel selbst. Man zündet Schwefel an und füllt dann den Ofen mit Erzen. Nur ein kleiner Theil des in diesen vorhandenen Schwefels verbrennt. Durch die dadurch entstehende Temperatur schmilzt der grösste Theil und wird durch die Oeffnung Oe in Gefässe V abgelassen.

Fig. 205.



Aus den ärmsten Erzen gewinnt man den Schwefel durch Destillation aus irdenen Krügen KK Fig. 206. Diese stehen in Reihen in einem Galeerenofen und werden durch unmittelbar dazwischen befindliche Feuerung erhitzt. Die Krüge münden durch ein Rohr in die irdenen Vorlagen V. Hier verdichten sich die Schwefeldämpfe. Die dadurch erzeugte Temperatur ist so hoch, dass der Schwefel in den Vorlagen schmilzt und bei Oe abfliesst. Der in den Krügen zurückbleibende erdige Rückstand, welcher noch nur sehr wenig Schwefel enthält, wird unter dem Namen grauer Schwefel, Sulphur griseum in den Handel gebracht.

Fig. 206.



Der gewonnene rohe Schwefel wird an Ort und Stelle noch gereinigt. Zu diesem Zwecke destillirt man ihn nochmals. Es geschieht dies entweder aus den in Fig. 206 abgebildeten Krügen oder in Sublimationskammern Fig. 207. Man erhält in letztern den Schwefel entweder in geschmolzenem Zustande oder als feines Pulver. Der gereinigte geschmolzene Schwefel wird in hölzerne Formen gegossen und kommt als Stangenschwefel in den Handel. Zur Gewinnung des fein vertheilten Schwefels leitet man die Schwefeldämpfe in gemauerte gewölbte Kammern G Fig. 207. Rohe Schwefelerze werden in die Retorte B getragen und erhitzt. Die Dämpfe verflüchtigen sich und treten in die Kammer G. Hier werden sie abgekühlt und fallen als fein vertheilter Schwefel nieder. Dieser wird von der Thür Q aus herausgekrückt. Durch die Condensation

der Schwefeldämpfe wird die Kammer G immer mehr erwärmt, so dass endlich die Schwefeltheilchen nicht mehr als Pulver zu Boden fallen, sondern zusammensickern und endlich am Boden zusammenschmelzen. Will man daher nur Schwefelblumen machen, so muss man die Kammer über Nacht sich abkühlen lassen. H ist ein Sicherheitsventil, E der Schornstein, D die Schmelzkammer. Will man den Schwefel in Stangen fabriciren, so wird fortgearbeitet. Der flüssige Schwefel fliesst dann bei K in den Kessel L, wird hier noch höher erwärmt und in Formen gelassen.

Fig. 207.

Der feine vertheilte Schwefel kommt unter der Bezeichnung Schwefelblumen, Flores sulphuris, Sulphur sublimatum in den Handel.

Eigenschaften. Die Farbe des Schwefels ist bekannt. Schwefel hat als fester Körper keinen Geruch, auch keinen Geschmack. Er krystallisirt als natürlicher Schwefel in rhombischen Octaëdern, in schiefen rhombischen Säulen, wenn er langsam erkaltend aus dem flüssigen in den festen Zustand übergeht, unter gewissen Umständen aber auch in Prismen. Schwefel ist daher ein dimorpher Körper. Schmilzt man Schwefel in einer kleinen Porcellanschale und lässt die geschmolzene Masse langsam erkalten, durchsticht, nachdem sich auf der Oberfläche eine Rinde gebildet hat, diese, kehrt die Schale rasch um und lässt so den im Innern noch flüssigen Schwefel heraus fliessen, so wird man im Grunde ein schönes Geflecht von Schwefelkrystallen erhalten. Schwefel schmilzt bei 111° zu einer dünnflüssigen gelben Flüssigkeit, über 160° wird diese dickflüssig, über 209 hinaus erhitzt, wird er nochmals dünnflüssig. Bei 400° kocht Schwefel und wird dampfförmig. — Schwefel ist unlöslich in Wasser und Säuren etc. Kochendes Leinöl nimmt davon beträchtliche Mengen auf (Oleum lini sulphuratum). In Schwefelkohlenstoff und Chloroform ist Schwefel löslich. Das spec. Gew. des Schwefels 1,98.

Verwendung. Der reine Schwefel wird in der Technik vorzugsweise zur Fertigung von Schiesspulver, Zündhölzchen etc. verwendet. Kautschuck nimmt erhitzt und durchknetet 5% Schwefel auf und dann stellt es das elastische „vulkanisirte Kautschuck" vor. Schwefel wird auch zur Erzeugung schwefliger Säure verwendet, welche als Bleichmittel für Seiden- und Wollenwaaren benutzt wird. Der grösste Theil des Schwefels wird aber zur Darstellung von Schwefelsäure verbraucht.

Officinell sind:

Sublimirter Schwefel, Schwefelblumen, Flores sulphuris, Sulphur sublimatum. Ein citronengelbes zartes Pulver, welches häufig wegen anhängender Schwefelsäure sauer reagirt. Vorzusehen hat man sich, dass in demselben kein Arsenik enthalten ist. Es wird dies durch Digestion des Schwefels mit Aetzammoniakflüssigkeit und nachherigem Behandeln mit Chlorwasserstoffsäure und Schwefelwasserstoffgas entdeckt, wobei sich Schwefelarsenik bildet. —

Sulphur depuratum. Flores sulphuris etc. Gereinigter gewaschener Schwefel. Eine Folge der Bereitung des sublimirten Schwefels ist die Bildung von Schwefelsäure, welche in kleinen Antheilchen dem Schwefel anhängt. Beim Sublimiren des Schwefels verbrennt ein Theil dieses. Durch die Oxydation wird aus dem Schwefel schweflige Säure und aus dieser kleine Antheile Schwefelsäure. Um den Schwefel von der anhängenden Schwefelsäure zu befreien, wird er zuerst mit gewöhnlichem, dann mit destillirtem Wasser abgewaschen, bis das Waschwasser keine Spur von freier Schwefelsäure zeigt. Salpetersaure Barytlösung erzeugt mit freier Schwefelsäure einen, in Salpetersäure nicht löslichen, weissen, schweren Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde. Erhält man durch salpetersaure Baryterde keine Reaction mehr, so wird der Schwefel von dem Wasser getrennt, getrocknet und abgesiebt. Getrocknet stellt der gereinigte Schwefel ein gelbes, trocken bleibendes Pulver dar, welches mit Wasser befeuchtet, Lakmuspapier nicht röthen darf.

Sulphur praecipitatum, Schwefelmilch. Lac sulphuris, niedergeschlagener Schwefel.

Darstellung. Wird Schwefel mit Aetzkalk und Wasser gekocht, so entsteht neben unterschwefligsaurer Kalkerde eine Verbindung von Schwefel und Calcium, Schwefelcalcium, in welcher Verbindung durch weiteres Kochen mehr Schwefel aufgenommen wird. Ganz in derselben Art geht eine Umwandlung des Schwefels durch Kochen mit ätzenden Alcalien vor, welche zur Gewinnung des gefällten Schwefels gleichfalls noch vorgeschrieben und angewendet werden.

Aus dem gebildeten Schwefelcalcium, welches ein Aequivalent Calcium und 5 Aequivalent Schwefel enthält, wird der Schwefel unverändert gefällt, wenn das Calcium veranlasst wird, in eine andere Verbindung überzugehen. Zu diesem Behufe setzt man eine Säure zu. Kömmt Schwefelcalcium mit Chlorwasserstoffsäure in Berührung, so tritt das Chlor an das Calcium und bildet Chlorcalcium, welches in Auflösung bleibt, ein Theil, $^1/_5$, des im Schwefelcalcium vorhandenen Schwefels tritt an das Wasserstoffgas der Chlorwasserstoffsäure und bildet Schwefelwasserstoff, welches entweicht und der übrige im Schwefelcalcium vorhanden gewesene Schwefel fällt als sehr feines Pulver zu Boden. Er wird durch Waschen von den anhängenden Salzen gereinigt und getrocknet.

Schwefelniederschlag unterscheidet sich nur durch seine sehr feine Vertheilung von dem gereinigten Schwefel.

Schwefel und Sauerstoff.

2 Aeq. Schwefel und 2 Aeq. Sauerstoff bilden unterschweflige Säure S_2O_2.

1 Aeq. Schwefel und 2 Aeq. Sauerstoff bilden schweflige Säure SO_2.

2 Aeq. Schwefel und 5 Aeq. Sauerstoff bilden Unterschwefelsäure S_2O_5.

3 Aeq. Schwefel und 5 Aeq. Sauerstoff bilden Trithionsäure oder Schwefelunterschwefelsäure S_3O_5.

4 Aeq. Schwefel und 5 Aeq. Sauerstoff bilden Tetrathionsäure oder Doppeltschwefelunterschwefelsäure S_4O_5.

5 Aeq. Schwefel und 5 Aeq. Sauerstoff bilden Pentathionsäure oder Dreifachschwefelunterschwefelsäure S_5O_5.

1 Aeq. Schwefel und 3 Aeq. Sauerstoff bilden Schwefelsäure SO_3.

Schweflige Säure.

SO_2.

Syn. Acidum sulphurosum, monothionige Säure.

Darstellung. Die schweflige Säure ist kein pharmaceutisches Präparat und ihre medicinische Anwendung überhaupt sehr beschränkt. Sie ist aber wichtig in technischer Beziehung, besonders weil sie zur Bereitung der englischen Schwefelsäure erforderlich und ein sehr vielfach angewendetes Bleichmittel ist. Verbrennt Schwefel an der Luft, so geht eine Vereinigung des Schwefels mit dem Sauerstoff der Luft vor sich. Die entstandene Verbindung besteht aus 1 Aeq. Schwefel und 2 Aeq. Sauerstoff, und ist schweflige Säure. Schweflige Säure entsteht auch, wenn Metalle z. B. Kupfer mit Schwefelsäure erhitzt werden. Dabei wird ein Theil Schwefelsäure zerlegt. 1 Aeq. Sauerstoff tritt an das Kupfer und bildet Kupferoxyd, welches sich mit der Schwefelsäure zu schwefelsaurem Kupferoxyd verbindet. Schwefelsäure, welcher 1 Aeq. Sauerstoff entzogen ist, bildet schweflige Säure.

Schweflige Säure wird auch dargestellt durch Desoxydation der Schwefelsäure vermittelst Kohle. Hier wird ausser schweflichter Säure noch Kohlensäure erzeugt. Die letzte Darstellungsweise wird wegen ihrer geringen Kostspieligkeit immer vorgezogen, wenn schweflige Säure nicht aus Schwefel gewonnen wird. Stücke Holz oder auch Holzkohlen werden in einem irdenen Ballon mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, 1 Aeq. Kohle und 2 Aeq. Schwefelsäure geben 1 Aeq. Kohlensäure und 2 Aeq. schweflige Säure. Die Gase werden vermittelst Blei-Röhren hintereinander durch mehrere mit Wasser gefüllte Flaschen geleitet. Von dem Wasser wird schweflige Säure aufgenommen. Kohlensäure entweicht.

Eigenschaften. Schweflige Säure stellt bei gewöhnlichem Luftdruck und bei mittlerer Temperatur ein farbloses, stechend riechendes, erstickendes Gas vor. Brennende Körper erlöschen darin. Durch starken Druck oder bei sehr niedriger Temperatur wird schweflige Säure flüssig. Sie siedet dann bei — 10° C., verdampft so rasch, dass sie durch die dabei sich erzeugende Kälte erstarrt.

Wasser nimmt sein 40 faches Volumen schweflige Säure auf. Die Lösung von schwefliger Säure stellt die wässrige schweflige Säure, Acidum sulphurosum liquidum vor. In dieser Lösung wird indess die schweflige Säure bald verändert. Schweflige Säure zieht begierig Sauerstoff aus der Luft an und bildet damit Schwefelsäure. Aus der unzersetzten wässrigen Lösung der schwefligen Säure scheidet sich in der Kälte ein Hydrat ab.

Verwendung Schweflige Säure entfärbt organische Körper und wird zu solchem Behufe in Seiden- und Wollenfabriken vielfach verwendet. Man erzeugt sie hier durch Verbrennung von Schwefel, oder aus Kohle und Schwefelsäure.

Auf den animalischen Athmungsprozess wirkt sie sehr hemmend ein und kann den Erstickungstod herbeiführen.

Schwefelsäure.

SO_3.

Syn.. Acidum sulphuricum, acidum vitrioli, oleum vitrioli, Vitriolöl.

Vorkommen. In freiem Zustande kommt Schwefelsäure in der Nähe von Vulkanen vor. Wässer, die mit den Dämpfen dieser in Berührung sind, nehmen dieselben auf und führen sie fort. In den Fluthen des Rio-Vinagre, der am Vulkan Purace in den Anden entspringt, sind in 1000 Theilen 1,11 freie Schwefelsäure und daneben noch freie Chlorwasserstoffsäure enthalten. Man hat hieraus berechnet, dass jener Strom etwa 30 Millionen Pfund Schwefelsäure mit sich führt. An Basen gebunden, ist Schwefelsäure ungemein verbreitet. Schwefelsaurer Kalk, Gyps, schwefelsaure Baryterde, Schwerspath, machen mächtige Lager aus.

Wasserfreie Schwefelsäure. Die Verbindung von 1 Aeq. Schwefel und 3 Aeq. Sauerstoff, wasserfreie Schwefelsäure, stellt bei niedriger Temperatur ein krystallinisches Gemenge weisser seidenglänzender Krystalle dar. Diese schmelzen schon bei 25° C., über 30° C. erwärmt, sieden sie. An feuchter Luft verwandeln sie sich zu Dämpfen wasserhaltiger Schwefelsäure. Mit Wasser in unmittelbarer Berührung verbindet sie sich unter heftiger Erhitzung mit demselben.

Hydrate der Schwefelsäure. Schwefelsäure und Wasser gehen bestimmte chemische Verbindungen, Schwefelsäurehydrate, ein. 1 Aeq. Wasser vertritt dann die Rolle einer schwachen Base. Ist mehr Wasser vorhanden, so ist dieses gewissermassen als Krystallisationswasser zu betrachten.

1 Aeq. Wasser und 2 Aeq. Schwefelsäure bilden das erste Schwefelsäurehydrat $HO.2SO_3$. Man erhält es durch Krystallisation der rauchenden Schwefelsäure in der Kälte.

1 Aeq. Wasser und 1 Aeq. Schwefelsäure bilden das zweite Schwefelsäurehydrat $HO . SO_3$. Aus diesem besteht zumeist die im Handel vorkommende englische Schwefelsäure.

2 Aeq. Wasser und 1 Aeq. Schwefelsäure bilden das dritte Schwefelsäurehydrat $HO.SO_3 + aq$. Es krystallisirt aus der englischen Schwefelsäure in der Kälte.

3 Aeq. Wasser und 1 Aeq. Schwefelsäure geben das vierte Schwefelsäurehydrat $HO.SO_3 + 2aq$. Es bildet sich immer, wenn man Schwefelsäure mit Wasser mischt. Von dieser Bildung rührt die dabei statthabende Erwärmung her.

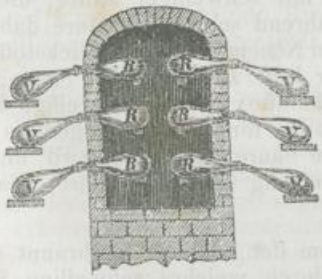
Rauchende Schwefelsäure.

Syn. Acidum sulphuricum fumans, oleum vitrioli. Rauchende Schwefelsäure, Vitriolöl, Nordhäuser Schwefelsäure.

Darstellung. Rauchende Schwefelsäure wird aus dem Schwefelkies dargestellt. Schwefelkies ist eine Verbindung von Schwefel und Eisen. Es kommt diese in grosser Ausdehnung vor. Schwefelkies wird so weit wie möglich von dem anhängenden Gestein befreit, sodann in weiten Thonröhren geröstet. Der Rückstand wird auf grosse Haufen geschüttet, in denen es mehrere Jahre der Luft ausgesetzt bleibt. Durch den Einfluss des Sauerstoffs der Luft bildet sich aus dem Schwefel Schwefelsäure und aus dem Eisen Eisenoxydul. Die Verbindung beider, schwefelsaures Eisenoxydul, wird mit Wasser ausgezogen und durch Abdampfen und Krystallisiren als schwefelsaures Eisenoxydul, Eisenvitriol, gewonnen. Die Mutterlauge enthält dasselbe Salz, ausserdem schwefelsaures Eisenoxyd, das

durch die Berührung mit dem Sauerstoff der Luft aus jenem entstanden ist. Die Mutterlauge wird abgedampft. Der gewonnene Rückstand wird scharf getrocknet und in Galeeren-Oefen in feuerfeste thönerne Retorten R Fig. 208 geschüttet und so lange erhitzt, als noch Wasserdampf entweicht. Fängt an Schwefelsäure überzugehen, so schiebt man die Vorlagen V an die Retorten. Eine Abtheilung eines solchen Ofens sieht dann aus wie Fig. 208.

Fig. 208.



In einem Ofen liegen über 200 Retorten. In den Vorlagen befindet sich englische Schwefelsäure. Von der englischen Schwefelsäure werden die Dämpfe der wasserfreien Säure, die sich in den Retorten entwickeln, aufgenommen, und die Verbindung beider ist die rauchende Schwefelsäure. In den Vorlagen bleibt Eisenoxyd (Colcothar, caput mortuum) zurück.

Eigenschaften. Rauchende Schwefelsäure ist eine ölartige, mehr oder weniger gefärbte Flüssigkeit, die an der Luft weissliche, stechend riechende Dämpfe ausstösst. Die Dämpfe rühren von dem Gehalt an wasserfreier Säure her. Diese verbindet sich mit dem in der Luft befindlichen Wasser und erzeugt Nebel von wasserhaltiger Schwefelsäure. Ihr specif. Gewicht = 1,880 — 1,900. Sie ist sehr ätzend, zerstört alle organischen Körper. Bei Zusatz von Wasser erhitzt sie sich sehr stark. In der Kälte erstarrt sie zum Theil in sternförmig gruppirten Nadeln. Sie besteht aus einer nicht fest stehenden Mischung des ersten und zweiten Hydrates. Bereitet wird die rauchende Schwefelsäure jetzt vorzugsweise in Böhmen. Vormals wurde sie zuerst in Nordhausen dargestellt. Ihre Verwendung findet sie vorzugsweise in der Färberei durch ihr Vermögen Indigo zu lösen. —

Englische Schwefelsäure.

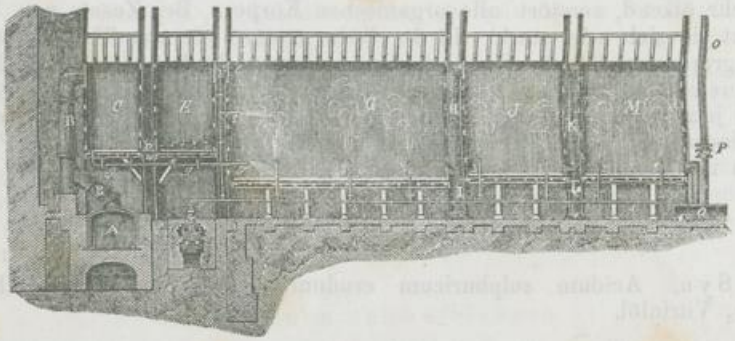
Syn. Acidum sulphuricum crudum, anglicum. Rohe Schwefelsäure, Vitriolöl.

Darstellung. Englische Schwefelsäure wird in grossartigen Fabriken, aber nicht blos in England, sondern neuerdings in fast eben so ausgedehntem Maasse in Deutschland und Frankreich bereitet. Der Vorgang dabei ist folgender: Schwefel wird in einem Ofen A Fig. 209 verbrannt. Die Dämpfe der dadurch erzeugten schwefligen Säure werden gemischt mit atmosphärischer Luft durch ein gemeinschaftliches Abzugsrohr in Gemächer geleitet, deren Wände mit gewalzten Bleiplatten überkleidet sind (Bleikammern). Durch die bei der Verbrennung des Schwefels erzeugte Hitze wird in einem neben dem Schwefelheerde befindlichen Dampfkessel R Wasser in Dämpfe verwandelt. Wasserdämpfe werden durch ein Rohr gleichfalls in die Bleikammern geleitet. Ausserdem befinden sich in der Mitte der zweiten Bleikammer übereinander stehende Gefässe, in welchen sich Salpetersäure befindet. Auf solche Weise finden sich in den Bleikammern fortwährend anwesend: schweflige Säure, atmosphärische Luft, Salpe-

tersäure, Wasserdampf und Wasser, das den Boden der Kammer bedeckt. Zwischen diesen Stoffen findet nun folgende Wechselwirkung statt. Die Salpetersäure $= NO_5$ wird durch die darüber geleitete schweflige Säure zerlegt. Es wird der Salpetersäure durch die schweflige Säure ein Theil Sauerstoff nach dem andern entzogen. Aus der schwefligen Säure SO_2 wird dadurch Schwefelsäure SO_3. Aus der Salpetersäure NO_5 wird Stickstoffoxyd $= NO_2$. Stickstoffoxyd hat aber das grosse Bestreben, wenn es irgend kann, mit Sauerstoff sich zu einer höheren Oxydationsstufe des Stickstoffes, der salpetrigen Säure NO_3 zu verbinden. Es geschieht dies hier durch den Sauerstoff der Luft, welche mit in die Bleikammern geführt wird. Aus Stickstoffoxyd wird salpetrige Säure. Salpetrige Säure wird aber wieder durch das Zusammentreffen mit schwefliger Säure, die den ganzen Raum erfüllt, zu Stickstoffoxyd, während schweflige Säure dabei zu Schwefelsäure wird. Der Prozess geht von Neuem vor sich, Stickstoffoxyd wird von Neuem durch den Sauerstoff der Luft zu salpetriger Säure, und von Neuem wird salpetrige Säure zu Stickstoftoxyd und schweflige Säure zu Schwefelsäure. Der Prozess geht so lange fort, als die Agentien vorhanden sind, so lange also als schweflige Säure zugeleitet wird und so lange Salpetersäure, und durch deren Zersetzung salpetrige Säure, Wasserdampf und Luft vorhanden sind.

In Figur 209 ist A der Ofen, auf dem der Schwefel verbrannt wird. R der Dampfkessel. B ist das Rohr, durch welches schweflige Säure

Fig. 209.



und Luft in die erste Kammer C durch D nach E über die aufgestellten Schalen mit Salpetersäure geführt wird. s, s, s, s, s, s ist das Dampfrohr, das aus dem Dampfkessel Wasserdampf in die Bleikammern führt. Die Kammer G ist der eigentliche Ort der Schwefelsäurebildung. Hier begegnen sich schweflige Säure, atmosphärische Luft, salpetrige Säure, die durch F, und Wasserdampf, der durch s einströmt, worauf die Bildung der Schwefelsäure in der angedeuteten Weise vor sich geht. Die in E gebildete salpetersäurehaltige Schwefelsäure fliesst durch das Rohr u nach C zurück, um hier wiederholt mit schwefliger Säure in Berührung zu kommen, so dass durch diese die Salpetersäure zersetzt werde. Von da aus fliesst sie durch das Rohr g g in die Kammer G. In die Kammern J und M treten die Gase durch die Röhren H K. Q ist ein Kühlgefäss, in welchem die

Dämpfe, welche man durch das mit einem Ventil Hahn P versehene Abzugsrohr O ausströmen lässt, gehen müssen und alle etwa aufgenommene Schwefelsäure abgeben. Die in den Kammern gebildete Schwefelsäure vermischt sich mit dem Wasserdampf zu wässriger Schwefelsäure, condensirt sich an den Wänden und fliesst in das auf den Boden der Kammern befindliche Wasser. Dieses nimmt immer neue Quantitäten von Schwefelsäure auf und wird, wenn die Säure den erforderlichen Grad der Concentration, 40 — 50 pC. Schwefelsäure, erlangt hat, zuerst in Bleipfannen und dann im Platinapparate concentrirt. Der Platinapparat besteht aus einer Destillirblase aus Platin und zwei grossen bleiernen Abdampfschalen, welche durch Platten von Gusseisen umgeben sind. Eine solche Blase aus Platin nebst Zubehör enthält im Ganzen ungefähr 160 Pfund Platin und kostet etwa 25,000 Rthl. In die Bleipfannen fliesst die Säure aus den Bleikammern. Sie enthält dann fast immer noch Salpetersäure NO_5 oder Untersalpetersäure NO_4. Um NO_5 und NO_4 bei dem Abdampfprozess in den Bleipfannen zu zersetzen, sind diese mit einem Deckel versehen und lässt man über die siedende Flüssigkeit aus besonderenRöhren schweflige Säure streichen. Diese verwandelt sich in SO^3, zersetzt die letzten Antheile Salpetersäure und Untersalpetersäure. Die Wasserdämpfe entweichen durch besondere Abzugsröhren. Hat die Säure in den Bleipfannen den erforderlichen Concentrationsgrad, so wird sie in die Blase aus Platin gelassen, in derselben bis zum Sieden erhitzt und zu einem Wassergehalte von nur $18^1/_2$ pC. gebracht. So kommt sie in den Handel unter dem Namen englische Schwefelsäure.

Eigenschaften. Englische Schwefelsäure stellt eine wenig gefärbte ölartige Flüssigkeit vor. Sie ist ohne Geruch, von ätzend saurem Geschmack, wirkt zerstörend auf alle organischen Körper, ist ein starkes Gift. Ihr spec. Gew. ist 1,848, ihr Kochpunkt 326° C. Gewöhnlich enthält sie mehr Wasser, 20 pC., und hat auch dieserhalb gewöhnlich ein spec. Gewicht von 1,840. Blei wird von ihr nur im geringen Grade angegriffen. Platin auch im Sieden nicht, daher die entsprechende Anwendung der beiden Metalle. Sie stellt bei $18^1/_2$ pC. Wassergehalt, das einfache Schwefelsäurehydrat oder einfach gewässerte Schwefelsäure vor. Die käufliche Säure ist stets verunreinigt. Sie enthält oft, wo man bei ihrer Bereitung das eben erwähnte Zersetzungsverfahren beim Abdampfen nicht anwendet, Salpetersäure, dann fast immer Blei und Eisenoxyd, manchmal Arsen und Selen als Verunreinigungen, die aus dem Schwefel in sie gekommen sind.

Verwendung. Ihrer technischen Verwendung geschieht durch jene Verunreinigungen kein Eintrag. Diese Verwendung der Schwefelsäure hat in der neuern Zeit eine ausserordentlich grosse Ausdehnung gewonnen. Sie ist die Grundlage der Bereitung der meisten andern Säuren: Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Weinsteinsäure, Kohlensäure. Eine grosse Menge anderer chemischer Prozesse werden durch sie eingeleitet. In den Gewerben der Messing- und Eisenblechfabrikation, der Stärkesyrupfabrikation, des Goldscheideprozesses, Brennölreinigung etc. etc. und in der Landwirthschaft findet sie zahlreiche Verwendung.

Reine Schwefelsäure.

Syn. Acidum sulphuricum rectificatum, depuratum.

Darstellung. Zu vielen pharmaceutischen Zwecken, zur Darstellung reiner Salze und für den innerlichen Gebrauch ist es erforderlich, die Säure

von den erwähnten Verunreinigungen zu trennen. Dies geschieht durch Destillation. Auch diese wird fast nur in Fabriken betrieben und geschieht auf eine sehr vollkommene Weise. Die Säure (die kurhessische Pharmacopoe lässt die reine Säure aus rauchender Schwefelsäure bereiten) wird aus Glasretorten über freiem Feuer destillirt, deren mehrere in einem Ofen liegen. In die Retorte wird, um das Stossen beim Kochen der Säure zu vermeiden, ein Platindraht eingesenkt und dieselbe nur von den Seiten erhitzt. Das erst übergehende Destillat wird besonders aufgefangen. Die Destillation wird nicht bis zur Trockene fortgesetzt. Die fremden festen Bestandtheile bleiben in der Retorte, die flüchtigen gehen zuerst mit der zu verwerfenden Säure über.

Eigenschaften. Die so erhaltene Säure muss gänzlich frei von den erwähnten Verunreinigungen sein und den erforderlichen Gehalt an wasserfreier Schwefelsäure haben. Sie muss das erste Hydrat sein, d. h. aus 81,6 pC. Schwefelsäure, 18,4 pC. Wasser bestehen. Hiermit muss auch ihr spec. Gew. übereinstimmen. Dies muss 1,845 betragen. Ihr Siedepunkt liegt bei 326° C. Auch frei von jeglicher Färbung muss sie sein.

Prüfung. Ihre Prüfung geschieht folgender Art. Man vermischt sie mit 3 Theilen Weingeist, dabei muss sie klar bleiben. Eine weisse Färbung verräth schwefelsaures Bleioxyd eine rothe, Eisenoxyd. Man vermischt die verdünnte Säure mit Schwefelwasserstoffwasser und lässt sie längere Zeit stehen. Es darf kein Sediment erfolgen. Ein gelbes Sediment verräth Arsenic. Man setzt die Schwefelsäure zu einer frisch bereiteten schwefelsauren Eisenoxydul-Lösung. Eine erfolgende, wenn auch vorübergehende schwarze Färbung verräth Salpetersäure.

Verdünnte Schwefelsäure, Acidum sulphuricum dilutum. Es ist eine Mischung von Schwefelsäure und Wasser.

Schwefelwasserstoff.

HS.

Syn. Acidum hydrothionicum. Schwefelwasserstoffsäure.

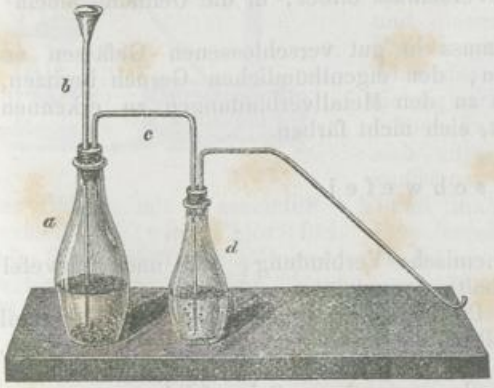
Zusammensetzung. 1 Aeq. Wasserstoff und 1 Aeq. Schwefel giebt Schwefelwasserstoff oder Wasserstoffsulphid = HS.

Vorkommen. Schwefelwasserstoff bildet sich, wo organische Körper, die entweder Schwefel oder schwefelsaure Verbindungen enthalten, verwesen. Schwefelwasserstoff ist auch in einigen Mineralwässern vorhanden, die hierdurch den Namen Schwefelquellen oder Schwefelwasser erhalten, z. B. Aachen, Landeck, Warmbrunn, Tölz etc.

Darstellung. Dargestellt wird es aus Verbindungen, aus denen sich Schwefel und Wasserstoff zu gleicher Zeit entwickeln lassen. Dies erfolgt, wenn man Schwefelmetalle mit verdünnten Säuren übergiesst. Die Säure sucht die Verbindung mit dem Metall. Zu solchem Zweck muss das Metall oxydirt werden. Wasser wird zerlegt, der Sauerstoff tritt an das Metall und Wasserstoff wird frei. Ist reines Metall vorhanden, so entwickelt sich nur Wasserstoff. In den Schwefelmetallen ist aber noch Schwefel. Dieser Schwefel tritt im Augenblicke des Freiwerdens, in statu nascendi, an den Wasserstoff und bildet Schwefelwasserstoff. Wendet man zur Lösung des Schwefelmetalles Chlorwasserstoffsäure an, so ist der Er-

folg derselbe und der Verlauf noch einfacher. Dann tritt das Chlor an das Metall, bildet eine Chlorverbindung und der aus der Chlorwasserstoffsäure ausgeschiedene Wasserstoff tritt an den aus dem Schwefelmetall ausgeschiedenen Schwefel. In einer Gasentbindungsflasche a Fig. 210 werden Stückchen von Schwefeleisen — das Schwefelmetall, das sich durch seine Löslichkeit und Billigkeit am besten zur Darstellung eignet — mit einer kleinen Schicht Wasser übergossen. Nachdem man damit einen Trichter b, das Verbindungsrohr c und die Waschflasche d in Verbindung gebracht und in letztere gleichfalls etwas Wasser gefüllt hat, giesst man durch den Trichter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure auf das Schwefeleisen. Das sich entwickelnde Gas wird entweder unmittelbar benutzt oder in Wasser geleitet.

Fig. 210.



Eigenschaften. Schwefelwasserstoff ist ein farbloses Gas. Es riecht im höchsten Grade unangenehm und ist, in grösserer Masse eingeathmet, tödtlich; aber auch in kleinen Mengen ist es schädlich. Man kann Vorsicht bei der Bereitung und Anwendung nicht genug empfehlen, zumal man diese schädlichen Einflüsse anfangs nicht merkt auch nicht glaubt und doch in den Fall kommt, es vielfach zu benutzen. Schwefelwasserstoff ist an und für sich nicht officinell, kann aber als eines der wichtigsten Reagentien gar nicht entbehrt werden. Schwefelwasserstoffgas ist bei einem Druck von 17 Atmosphären und bei einer Temperatur von — 10° C. verflüssigbar. Es brennt mit bläulicher Flamme. In Rücksicht auf sein Verhalten zu Reagentien ist es höchst wichtig, denn es bildet durch dasselbe die eigentliche Grundlage des Erkennens der Metalle. Dieses Verhalten, das in dem analytischen Cursus näher auseinander gesetzt ist, besteht im Allgemeinen und wesentlich darin, dass sämmtliche Schwermetalle aus ihren Lösungen durch Schwefelwasserstoff als Schwefelmetalle gefällt werden, dass diese Fällungen aber unter verschiedenen Bedingungen geschehen. Einige dieser Metalle werden nur aus der alkalischen, andere nur aus der sauren Lösung, endlich einige aus der neutralen Lösung gefällt. Durch dieses Verhalten werden Hauptgruppen gebildet, und innerhalb dieser Hauptgruppen lassen sich die einzelnen Metalle durch ihr besonderes Verhalten gegen Schwefelwasserstoffwasser, durch die verschiedene Farbe, Löslichkeit der Schwefelmetalle oder durch das besondere Verhalten gegen andere Reagentien wieder unterscheiden.

Schwefelwasserstoffwasser. Aqua hydros[u]phurata. Es ist, so wie das Schwefelwasserstoffgas, als pharmaceutisches Präparat nicht officinell, aber als Reagens soll es vorräthig sein.

Wasser nimmt $2^1/_2$ Volumina Schwefelwasserstoff auf. Man bereitet Schwefelwasserstoffwasser, indem man gewaschenes Schwefelwasserstoffgas in Wasser leitet und zwar so lange, als dieses davon absorbirt wird. Man erkennt dies,

indem man das Gefäss, worin das Gas aufgefangen wird, mit der Hand schliesst und stark umschüttelt; wird der die Oeffnung verschliessende Daumen nach dem Umschütteln noch nach Innen gezogen, so ist das Wasser noch nicht vollständig gesättigt, denn es ist dies ein Zeichen, dass das Wasser den in dem überstehenden Raume befindlichen Schwefelwasserstoff noch aufgenommen hat, dadurch ist in dem Raume ein luftverdünnter Zustand entstanden, auf welchen die äussere Luft einen Druck übt und dadurch den Daumen, der den Verschluss bildet, in die Oeffnung hineinpresst.

Schwefelwasserstoffwasser muss in gut verschlossenen Gefässen an kühlen Orten aufbewahrt werden, den eigenthümlichen Geruch besitzen, seine Güte durch sein Verhalten zu den Metallverbindungen zu erkennen geben und, mit Alkalien versetzt, sich nicht färben.

Jodschwefel.

Syn. Sulphur jodatum.

Es ist keine bestimmte chemische Verbindung, Jod und Schwefel lassen sich in allen Gewichtsverhältnissen einigen.

Sulphur jodatum der Würt. Pharm. ist in 4 Theilen Jod und 1 Theil Schwefel, eine Verbindung derselben, die fast 2 Aeq. Schwefel nnd 1 Aeq. Jod enthält.

8 Theile Jod und zwei Theile gewaschene Schwefelblumen werden in einem porzellanenen Mörser innig gemengt. Man bringt die Mischung in ein Arzneiglas und erhitzt sie im Sandbade anfangs gelinde, bis sie schwach braun zu werden anfängt, dann stärker, bis sie schmilzt, zugleich schwenke man das Glas öfter um, um die Masse so schnell als möglich in einen gleichmässigen Fluss zu bringen. Sobald sie wie Wasser fliesst, lässt man sie erkalten, zerschlägt das Glas und bewahrt sie in einem gut verschlossenen Gefässe auf.

Jodschwefel bildet eine strahlig hrystallinische, schwarzgraue Masse, welche nach Jod nicht riecht und schmeckt. In Wasser ist Jodschwefel unlöslich, von Weingeist wird alles Jod aufgenommen und Schwefel bleibt zurück. Bei einer den Schmelzpunkt übersteigenden Temperatur wird Jod verflüchtigt, eben so bei längerer Aufbewahrung.

Chlor.

$Cl = 35,5.$

Synon. Chlorum, Chlorina, Acidum oxymuriaticum.

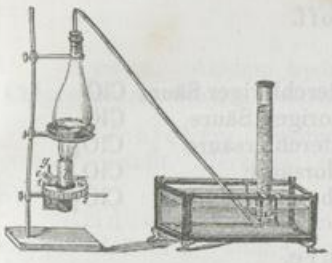
Geschichte. Scheele hat das Chlor als eine Verbindung des Kochsalzes, Gay-Lussac und Thenard als einen einfachen Körper nachgewiesen.

Vorkommen. Chlor kommt frei in der Natur nicht vor. Dagegen ist es in sehr grosser Ausdehnung in Verbindung mit Metallen vorhanden. Besonders an Natrium gebunden als Kochsalz. Steinsalz bildet an manchen Orten, z. B. in Wiliczka, Flötze von ungeheurer Ausdehnung. Die Verbindungen des Chlors mit Calcium, Kalium, Magnesium kommen in Mineralwässern, den Salzsoolen nnd im Meerwasser vor. Hin und wieder tritt eine Chlorverbindung auch als Mineral auf, diese sind aber selten.

Darstellung. Bereitet wird Chlor aus dem Chlornatrium oder am passendsten aus dem hieraus gewonnenen Produkte, der

Salzsäure, (Chlorwasserstoffsäure), einer Verbindung des Chlor's mit Wasserstoff.

Fig. 211.



Ein Theil Manganhyperoxyd (Braunstein) wird mit drei Theilen Chlorwasserstoffsäure in einem Glaskolben übergossen, derselbe mit einem Glasrohr verbunden und dieses unter einen umgestülpten mit Wasser gefüllten Cylinder geleitet. Darauf wird das Gemenge in dem Kolben vorsichtig erhitzt. Chlor geht in grünlich gelber Farbe als Gas über, und sammelt sich unter dem Cylinder. Chlorwasserstoffsäure besteht aus einer Verbindung des Chlors mit Wasserstoff. Nimmt man dieser Verbindung den Wasserstoff, so wird Chlor frei. Dies erreicht man dadurch, dass man den Wasserstoff der Chlorwasserstoffsäure mit Sauerstoff sich zu Wasser verbinden lässt. Kommt Chlorwasserstoffsäure (HCl) mit Manganhyperoxyd (MnO_2) zusammen, so bildet sich Wasser, Manganchlorür und freies Chlor.

$$MnO_2 + 2HCl = MnCl + 2HO + Cl.$$

Eigenschaften. Chlor ist ein grünlich gelbes Gas (χλωρος bedeutet eine solche Farbe), von dem 2,7 Volumina in einem Volumen Wasser sich lösen. Es lässt sich durch starken Druck in eine ölartige grünlich gelbe Flüssigkeit comprimiren, die noch nie fest dargestellt werden konnte. Es riecht sehr erstickend, ist in hohem Grade Lunge und Kehlkopf reizend und kann leicht tödtlich werden. Das spec. Gew. = 2,470.

Technische Verwendung. Im gewerblichen Leben wird Chlor zum Schnellbleichen angewandt. Die Wirkung der Zerstörung der Farbstoffe erhält das Chlor durch seine Eigenschaft den Wasserstoff, wo es ihn findet aus seinen Zusammensetzungen auszuscheiden. Alle vegetabilischen Farbstoffe werden dadurch zerstört. Kommen Indigo-, Veilchen-, Himbeersaft-, Lakmus-, und andere Farbstoffe mit Chlor in Berührung, so verschwinden die Farben augenblicklich. Es geht daraus hervor, dass die Existenz der Farbe von der Anwesenheit des Wasserstoffes abhängig ist, und dass das Chlor in seiner Berührung mit denselben den Wasserstoff derselben an sich zieht. Aehnlich wirkt das Chlor auf schädliche und übelriechende Gase. Diese sind vielfach vorhanden, sie sind Producte fauler Gährung, langsamer Zersetzung animalischer oder vegetabilischer Körper. Auch in ihnen scheidet das Chlor den Wasserstoff aus der Verbindung aus, und ändert deren Zusammensetzung dergestalt, dass sie ihren früheren Geruch und auch die schädliche Wirkung auf den menschlichen Organismus verloren hat.

Chlorwasser.

Synon. Liquor chlori, chlorina liquida, aqua chlori, aqua chlorata, aqua oxymuriatica, acidum muriaticum oxygenatum.

Darstellung. Das aus Braunstein und Chlorwasserstoffsäure oder aus Chlornatrium, Braunstein, Schwefelsäure und Wasser entbundene Chlor wird, nachdem es vorher in einem besonderen Gefässe gewaschen worden ist, in mit Wasser gefüllte Gefässe geleitet, so lange es von dem Wasser noch absorbirt wird.

Eigenschaften. Chlorwasser ist eine klare gelblich grüne Flüssigkeit, welche die Eigenschaften des Chlors besitzt. Es muss Lakmuspapier entfärben, nicht röthen und darf nicht farblos sein. —

Chlor und Sauerstoff.

verbinden sich

1	Aeq.	Chlor	und	1	Aeq.	Sauerstoff	zu	unterchloriger Säure	ClO
1	„	„	„	3	„	„	„	chloriger Säure	ClO_3
1	„	„	„	4	„	„	„	Unterchlorsäure	ClO_4
1	„	„	„	5	„	„	„	Chlorsäure	ClO_5
1	„	„	„	7	„	„	„	Ueberchlorsäure	ClO_7

Unterchlorige Säure.

ClO.

Synon. Acidum hypochlorosum.

Darstellung. Unterchlorige Säure wird gebildet, wenn man in eine verdünnte Lösung von kohlensaurem Natron oder über Kalkerdehydrat Chlor strömen lässt. Es bildet sich die Verbindung des Chlors mit Natrium oder Calcium, ausserdem unterchlorigsaures Natron oder unterchlorigsaure Kalkerde. Aus diesen Verbindungen lässt sich die Unterchlorsäure abscheiden.

Eigenschaften. Unterchlorige Säure ist eine gasförmige Verbindung, von gelbrother Farbe. Durch starke Erkältung oder durch Druck lässt sie sich zu einer gelbrothen Flüssigkeit zusammendrücken. Bei höherer Temperatur zersetzt sie sich rasch. Es oxydiren sich in ihr alle Körper sehr rasch. Dies erzeugt oft Explosionen. In ihrer wässrigen Lösung ist sie schwach gelblich gefärbt. Sie riecht eigenthümlich scharf, an Chlor erinnernd. Sie bleicht wie das Chlor alle Pflanzenfarben und wirkt auf Miasmen, Gerüche etc. gleich dem Chlor.

Technische Verwendung. Hierauf beruht auch ihre technische Verwendung. Chlorkalk, Eau de Javelle und Liquor Labarraque enthalten sie. Chlorkalk ist ein Gemisch von Chlorcalcium, unterchlorigsaurem Kalk, und unzersetztem Kalkerdehydrat. Eau de Javelle besteht aus Chlornatrium und unterchlorigsaurem Kalk und nach mancher Bereitungsart aus unterchlorigsaurem und kohlensaurem Natron. —

Chlorsäure.

ClO_5.

Synon. Acidum chloricum.

Darstellung. Leitet man Chlorgas in concentrirte Auflösungen von Aetz- oder kohlensaurem Kali, so bildet sich eine Verbindung des Kali mit der niedrigsten Oxydationsstufe des Chlors, der unterchlorigen Säure. Diese ist wenig constant. Erhitzt man ihreLösung, so bildet sich aus ihr Chlorkalium und chlorsaures Kali. Chlorsaures Kali lässt sich durch Barytsalze in chlorsauren Baryt verwandeln und aus chlorsaurem Baryt wird die Chlorsäure durch Zersetzung mit Schwefelsäure abgeschieden. Es bildet sich schwefelsaurer Baryt, der ganz unlöslich ist und Chlorsäure bleibt in Lösung.

Eigenschaften. Freie Chlorsäure kann nur in Verbindung mit Wasser existiren. Sie bildet damit eine farblose saure Flüssigkeit, die Lakmuspapier röthet und sich bei höherer Temperatur zersetzt. Sie giebt ihren

Sauerstoff sehr leicht ab und zerfällt, an Basen gebunden, durch Erhitzung dieser Verbindung in Chlormetalle.

Chlorwasserstoff.

ClH.

Synon. Acidum hydrochloratum, hydrochloricum, muriaticum, salis. Chlorwasserstoffsäure, Salzsäure.

Geschichte. Basilius Valentinus hat die Chlorwasserstoffsäure zuerst dargestellt. Berzelius und Davy haben ihre Zusammensetzung nachgewiesen.

Bildung. Ein Volum Chlorgas und ein Volum Wasserstoffgas vereinigen sich zu 2 Volum Chlorwasserstoffgas, wenn man durch das Gemenge den elektrischen Funken schlagen lässt, oder die Verbindung durch Platinschwamm vermittelt. Setzt man ein Gemenge von Chlorgas und Wasserstoffgas dem directen Sonnenlichte aus, so erfolgt gleichfalls eine Vereinigung derselben zu Chlorwasserstoffsäure und zwar gleich wie durch den elektrischen Funken unter heftiger Explosion.

Vorkommen. Die Chlorwasserstoffsäure bildet einen Bestandtheil der aus den Vulkanen aufsteigenden Dämpfe. Wasser, die mit Vulkanen in Verbindung stehen enthalten daher zuweilen freie Chlorwasserstoffsäure. Eine wichtige Bestimmung übt die freie Chlorwasserstoffsäure in dem Verdauungsprocesse. Sie macht einen Hauptbestandtheil des Magensaftes aus, und übt in diesem einen zersetzenden und lösenden Einfluss auf die genossenen Speisen aus.

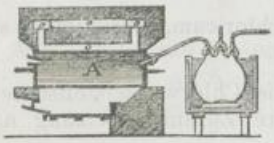
Darstellung. Chlorwasserstoffsäure stellt man stets durch Zersetzung von Chlornatrium durch wasserhaltige Schwefelsäure dar. Schwefelsäure hat zu dem Natriumoxyd eine grosse Verwandtschaft. Das Natrium das Chlornatriums wird dadurch veranlasst sich zu Natriumoxyd zu gestalten. Der hierzu nöthige Sauerstoff wird durch Zersetzung des Wassers erhalten. Schwefelsäure tritt dann mit dem Natriumoxyd in die Verbindung als schwefelsaures Natriumoxyd, und der aus dem Wasser ausgeschiedene Wasserstoff verbindet sich mit dem von dem Natrium geschiedenen Chlor zu Chlorwasserstoff.

Auf ein Aeq. Chlornatrium (NaCl) ist erforderlich ein Aeq. Schwefelsäure (SO_3) und ein Aeq. Wasser (HO) und erhält man ein Aeq. schwefelsaures Natriumoxyd ($NaO.SO_3$) und ein Aeq. Chlorwasserstoffgas (HCl).

Rohe Chlorwasserstoffsäure. Rohe Chlorwasserstoffsäure ist ein Nebenproduckt bei der Sodabereitung Sie wird hier in so grossen Quantitäten gewonnen, dass sie selten mehr besonders bereitet wird. Wo dies noch geschieht, wendet man zweierlei Methoden an. Man bereitet sie aus Glasretorten oder aus gusseisernen Cylindern. Aus Glasretorten erhält man ein reineres aber auch ein theuereres Fabrikat. Verwendet man Glasretorten, so destillirt man aus Sandcapellen, oder noch zweckmässiger aus mit feuerfesten Thon beschlagenen Glasretorten in Oefen, in denen mehrere Reihen von Retorten stehen. In die Retorten wird die nöthige Menge Chlornatrium gebracht, darauf durch einen Trichter die nöthige Menge Schwefelsäurehydrat hinzugethan und darauf die Vorlagen, in welche auf ein Aeq. Chlornatrium 6 Aeq. Wasser gegeben sind angekittet. Schwefelsäure, schwefelsaures Natron und Chlornatrium, welche mechanisch mit fortgerissen werden, sammeln sich in der ersten Vorlage. Die übrigen Vorlagen enthalten reinere Säure. Das Chlorwasserstoffgas tritt

in die vorderste Vorlage, wird hier absorbirt, und geht, wenn es nicht mehr aufgenommen wird, in die übrigen mit Wasser gefüllten Vorlagen.

Fig. 212.

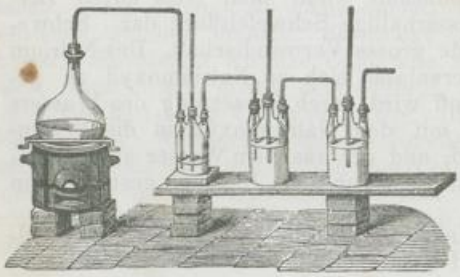


In grösserem Maassstabe bereitet man rohe Säure aus gusseisernen Cylindern A Fig. 212, deren 40—50 in einem Complex von Feuerungen liegen. Hierbei wendet man auf 1 Aeq. Chlornatrium 1 Aeq. Schwefelsäure an. Die in die Cylinder eingeschraubten eisernen Röhren münden in Vorlagen aus Steingut. In je einen Cylinder kommen 300 Pfund Chlornatrium, darauf werden die mit Wasser gefüllten Vorlagen anlutirt, alle Fugen geschlossen und nachdem dies geschehen ist, die Schwefelsäure durch einen Trichter hinein gelassen und allmählig stärker und so lange gefeuert, bis die Vorlagen wieder zu erkalten anfangen.

Die auf diese Art bereitete Chlorwasserstoffsäure ist gelblich. Es rührt dies entweder von organischen Stoffen her oder von Eisenchlorür, das von den Retorten gelöst mit hinüber gerissen und dann zu Eisenchlorid oxydirt worden ist. Auch Schwefelsäure kann auf diesem Wege mit hinüber gerissen worden sein. Alle diese Verunreinigungen thun bei der Verwendung der Säure zu technischen Zwecken derselben wenig Eintrag.

Reine Chlorwasserstoffsäure. Im pharmazeutischen Laboratorium bereitet man sich Chlorwasserstoffsäure in folgendem Apparate Fig. 213.

Fig. 213.



Trocknes Chlornatrium wird in den im Sandbade oder unmittelbar auf dem Feuer stehenden Kolben gebracht. Der Apparat wird geschlossen und mit einer Wasserflasche so in Verbindung gebracht, dass die mit dem Kolben verbundene Gasleitungsröhre in das in der Waschflasche befindliche Wasser eintaucht. In die Waschflasche und die übrigen Recipienten hat noch eine Sicherheitsröhre zu münden. In der Waschflasche reicht diese eben nur unter die Oberfläche der Waschflüssigkeit. Die Sicherheitsröhren dienen dazu, um zu verhindern, dass durch Abkühlung des Kolben die Flüssigkeiten aus den Gefässen in das Waschgefäss, und aus diesem in den Kolben steige. Erkaltet der Kolben, so erkalten auch die den Kolben ausfüllenden Dämpfe, diese condensiren sich, es entsteht ein verdünnter Raum. Gegen diesen sucht die äussere Luft sich in's Gleichgewicht zu setzen. Sie drückt auf den ganzen Apparat, ist aber überall von dem Raume des Kolben abgesperrt. Es äussert sich dieser Druck auch auf das Niveau der Flüssigkeiten in allen Gefässen. Die Flüssigkeiten würden in Folge dieses Druckes durch die Verbindungsröhren in die Waschflasche gedrängt werden. Ist aber die erwähnte Sicherheitsröhre in der Waschflasche vorhanden, so erreicht die äussere Luft in dem Halse derselben die innere verdünnte Luft am nächsten. Die Waschflüssigkeit wird nach dem Kolben in die Röhre hineingedrängt, so wie die Waschflüssigkeit nach dem Kolben hin, steigt aus der Röhre jedes der folgen-

den Gefässe die Flüssigkeit gegen die Waschflasche in die Höhe. Ehe sie aber oben angekommen sind, ist die untere Mündung der Sicherheitsröhre in der Waschflasche entblösst, und in dem Augenblick, als dies der Fall ist, strömt atmosphärische Luft in die Waschflasche, dadurch wird das Gleichgewicht zwischen der äusseren Luft und der inneren Luft der Gefässe wieder hergestellt, und die aufgestiegenen Flüssigkeiten fallen zurück. Und so wie gegen den Druck von Aussen ist die Sicherheitsröhre auch gleichsam ein Ventil gegen zu starken Druck von Innen, d. h. gegen Druck, der durch heftig sich entwickelnde Gase auf die innern Wandungen der Gefässe geübt wird. Ist ein solcher vorhanden, so treibt er die Waschflüssigkeit in der Sicherheitsröhre in die Höhe, ja er würde sie in dieser über die Mündung hinaustreiben ehe die Wandungen der Gefässe zertrümmert würden. Mit dem Waschgefäss sind der Reihe nach mehrere Gefässe verbunden, in welchen Wasser vorgeschlagen ist.

Nachdem die Fugen alle sorgfältig verschlossen sind, beginnt man die Operation, indem man anfangs nur schwach, allgemach aber bis zum Glühen der Kapelle feuert. Entwickelt sich in dem Kolben kein Gas mehr, schmilzt das Fluidum darin ruhig, so ist die Operation beendet.

Eigenschaften. Reine Chlorwasserstoffsäure muss ganz farblos sein, keinen Rückstand hinterlassen, kein Chlor, kein Eisen und keine organischen Stoffe, keine schweflige und keine Schwefelsäure enthalten und nicht arsenhaltig sein. Ihr spec. Gew. wird im Mittel = 1,10 angegeben.

Die technische Verwendung der Chlorwasserstoffsäure ist sehr bedeutend, eben so auch ihre Fabrikation. Sie dient zur Darstellung der Bleichsalze in der Färberei, zum Löthen, zur Chlorerzeugung, zur Bereitung von Zinnchlorür und zu einer grossen Anzahl chemisch-technischer und pharmaceutischer Präparate.

Salpeter-Salzsäure.

Synon. Acidum chloro-nitrosum. Aqua regis. Königswasser. Goldscheidewasser.

Darstellung. Salpeter-Salzsäure ist eine Mischung von zwei Theilen concentrirter Chlorwasserstoffsäure und ein Theil Salpetersäure. Durch gegenseitige Berührung von Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure werden beide Säuren zum Theil zersetzt. Unter Bildung von Wasser wird salpetrige Säure und Chlor entwickelt. Die Salpeter-Salzsäure ist demnach als eine Säure zu betrachten, welche Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure, freies Chlor und salpetrige Säure enthält. Durch Körper, Metalle etc., die mit den entwickelten Chlor Verbindungen eingehen, wird die Entwicklung von Chlor befördert.

Eigenschaften. Auf dieser Erzeugung von freiem Chlor beruht die Eigenschaft der Salpetersalzsäure das Gold zu lösen, daher Goldscheidewasser, oder da man Gold als König der Metalle angesehen, Königswasser. In der Technik hat sie eine dem entsprechende Verwendung. Sie stellt eine röthliche Flüssigkeit von eigenthümlichen, chlorähnlichen Geruche dar. Sie wirkt als höchst ätzendes Gift. —

Chlor und Stickstoff.

Chlor verbindet sich mit dem Stickstoff
1 Aeq. Stickstoff und 3 Aeq. Chlor zu Chlorstickstoff NCl_3.

Chlor und Kohlenstoff.

Chlor verbindet sich mit Kohlenstoff.

2	Aeq.	Kohlenstoff	1	Aeq.	Chlor	zu	Kohlenstoffchlorür C_2Cl
1	„	„	1	„	„	„	Kohlenstoffchlorid CCl
2	„	„	3	„	„	„	Kohlenstoffsuperchlorür C_2Cl_3
1	„	„	2	„	„	„	Kohlenstoffsuperchlorid CCl_2

Chlor und Schwefel.

Chlor verbindet sich mit dem Schwefel

2	Aeq.	Schwefel	1	Aeq.	Chlor		Schwefelchlorür S_2Cl
1	„	„	1	„	„		Schwefelchlorid SCl
1	„	„	2	„	„		Schwefelsuperchlorür SCl_2.

Brom.

Br. = 80.

Synon. Bromum. Bromina.

Entdeckt von Balard in Montpellier.

Vorkommen. Brom kommt an Basen, besonders Natrium, Kalium, Magnesium gebunden im Meerwasser vor. Hier ist an vielen Orten ein reiches Pflanzenleben. Namentlich sind es Pflanzen untergeordneter Bildung, aus der Familie der Fucoideen, die ganze Pflanzenberge oder Fucusbänke bilden. Von diesen Pflanzen werden die festen Bestandtheile des Meerwassers und unter demselben auch die Bromverbindungen aufgenommen, und so erscheint Brom auch im Pflanzenreiche. In einigen Salzsoolen z. B. Kreuznach ist gleichfalls Brom vorhanden.

Darstellung. Dargestellt wird Brom aus den Mutterlaugen der Salzsoolen. Diese werden zuerst mit Schwefelsäure allein destillirt. Dies hat den Zweck zuvörderst die in den Mutterlaugen vorherrschenden Chlorverbindungen theilweise zu zersetzen, ist dies hinreichend geschehen, so wird dem Gemisch Braunstein zugesetzt und weiter destillirt. Braunstein (Manganhyperoxyd) zu freier Schwefelsäure Chlor- und Bromverbindungen gebracht, veranlasst zuvörderst eine Veränderung der Chlorverbindungen, es entstehen aus ihnen schwefelsaure Verbindungen und freies Chlor. Durch letzteres werden wiederum die Bromverbindungen zerlegt, Brom wird frei und geht zugleich mit einigem Chlor in die Vorlagen, die sehr gut gekühlt sein müssen. Das so erhaltene Brom ist nicht rein. Durch Aether wird das Brom daraus aufgenommen. Setzt man dieser Lösung eine Auflösung von Kaliumoxydhydrat hinzu, so wird zum Theil Bromkalium, zum Theil bromsaures Kali gebildet. Ein Theil des freien Broms tritt an einen Theil des Kaliummetalles. Der dadurch frei gewordene Sauerstoff des Kaliumoxydes tritt an den andern Theil des freien Broms und bildet Bromsäure (BrO_5) welche letztere sich mit dem unzersetzt gebliebenen Kaliumoxyd zu bromsauren Kaliumoxyd verbindet. Dieses Gemisch von Bromkalium und bromsauren Kaliumoxyd wird geglüht. Durch Glühen wird aus bromsaurem Kali auch Bromkalium. Dieses wird nun mit Schwefelsäure und Manganhyperoxyd destillirt und das übergegangene Product nochmals über Chlorcalcium rectificirt, um es wasserfrei erhalten.

Eigenschaften. Brom ist bei gewöhnlicher Temperatur tropfbar flüssig, hat eine dunkel braunrothe Farbe, einen stechend unangenehmen Geruch (hiervon hat es seinen Namen, ὁ βρῶμος Gestank). Bei niederen

Temperaturgraden wird es fest, hat dann ein blättriges Gefüge. Das spec. Gew. des Broms ist 2,966. In seinen sonstigen Eigenschaften und Wirkungen, auch in seinem Verhalten zu andern Körpern, steht Brom dem Chlor sehr nahe. Es verbindet sich mit Wasser zu Bromhydrat, welches in rothgefärbten Octäedern krystallisirt. Die wässrige Lösung des Broms wird wie Chlorwasser vom Licht zersetzt. Brom färbt die Haut dunkelgelb, und wirkt im hohen Grade giftig.

Anwendung. Die technische Verwendung des Broms ist eine sehr beschränkte. Bromsilber ist eine sehr leicht von dem Lichte zu verändernde Verbindung. Ihr verdankt das Brom seine Verwendung bei dem Verfertigen der Lichtbilder. In neuerer Zeit verwendet man es hierzu als Bromcadmium, Bromammonium, Bromkalium.

Brom und Sauerstoff.

1 Aeq. Brom und 5 Aeq. Sauerstoff bilden Bromsäure BrO_5.

Brom und Wasserstoff.

1 Aeq. Brom und 1 Aeq. Wasserstoff bilden Bromwasserstoffsäure BrH.

Brom und Stickstoff.

3 Aeq. Brom und 1 Aeq. Stickstoff bilden Bromstickstoff NBr_3.

Brom und Chlor.

1 Aeq. Brom und 1 Aeq. Chlor bilden Chlorbrom BrCl.

Jod.

J = 127.

Synon. Jodium, Jodina.

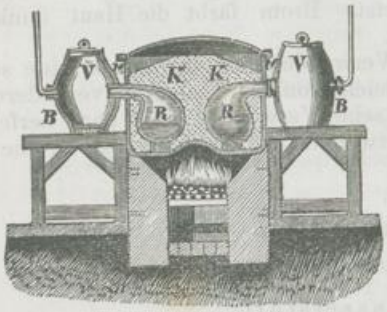
Entdeckt und dargestellt ist Jod durch Courtois in Paris.

Vorkommen. Jod kommt dem Chlor und Brom zugesellt in den meisten Fundorten dieser vor. Besonders ist es im Meerwasser und in den im Meerwasser lebenden Pflanzen enthalten. Auch in einigen Meerthieren und den Producten dieser z. B. dem Leberthran ist Jod enthalten. Einige Mineralquellen führen Jodverbindungen und im Mineralreich ist Jodsilber in Amerika gefunden worden.

Darstellung. Bereitet wird Jod aus der Asche der erwähnten Meerpflanzen. In Schottland werden dieselben in ungeheuren Mengen an den Strand geworfen. Sie werden getrocknet und dann verbrannt. Die zusammengesinterte Asche, die früher vielfach unter dem Namen Kelp von Irland, unter dem Namen Varec aus der Normandie in den Handel kam, wird in Wasser gelöst. Die darin enthaltenen Salze, kohlensaures Natron, schwefelsaures Natron und Kali und Chlornatrium durch Krystallisiren entfernt. Darauf wird die alkalische Lösung mit Schwefelsäure übersättigt. Die saure Flüssigkeit wird aus Retorten über Braunstein (Manganhyperoxyd) destillirt. Das sich verflüchtigende Jod wird in gut abgekühlten Vorlagen aufgefangen. In der Asche der Meerpflanzen ist, neben den angeführten Salzen, Jod als Jodnatrium und Jodkalium enthalten. Auf das Jodnatrium — und dies ist hauptsächlich die jodhaltende Verbindung — wirkt die Schwefelsäure im Verein mit Manganhyperoxyd so ein, dass schwefelsaures Manganoxydul und schwefelsaures Natron gebildet und Jod frei wird. Dieses wird von der Flüssigkeit gesondert, abgepresst und kommt zumeist von

Glasgow aus in den Handel. Um es rein darzustellen muss es noch einmal sublimirt werden.

Fig. 214.



Man bedient sich zur Destillation des Jods Retorten von Steingut. Solcher Retorten RR Fig. 214 stehen mehrere in zwei Reihen in einem mit Sand ganz ausgefüllten, guss eisernen Kessel KK. In je einer Retorte sind 40 — 50 Pfd. rohes Jod. Bei MM münden die Retorten in die thönernen Vorlagen VV. mit doppelten, bei BB durchlöcherten, Boden. Unterhalb dieser sammelt sich das aus den Retorten noch überdestillirende Wasser. Die Vorlagen sind geschlossen durch bewegliche Deckel. und mit Seitenröhren versehen, durch welche die unverdichteten Wasserdämpfe ausströmen.

Um grössere Krystalle und ganz reines Jod zu erhalten, sublimirt man das Jod aus flachen Gefässen, in einem geschlossenen Ofen, bei genau abgemessener nicht zu hoch gesteigerter Temperatur und geringer Abkühlung nochmals.

Eigenschaften. Jod bildet bei gewöhnlicher Temperatur dunkelgraue, stahlglänzende Blättchen. Resublimirt man es, so bilden sich schöne prächtige mehrere Zoll lange Blätter. Das spec. Gew. ist 4,94. Erhitzt schmilzt das Jod zuerst, sodann verflüchtigt es sich mit schön violetten Dämpfen, die sich in kalten Räumen verdichten. Es hat einen eigenthümlichen stechenden Geruch und scharfen Geschmack. In Wasser ist es in geringem Maasse, in Alcohol, Aether leicht löslich. Jod wirkt als Gift.

Mit ätzenden Alkalien und alkalischen Erden giebt es Jodmetalle und jodsaure Verbindungen. Mit Metallen giebt es salzartige Verbindungen, die Jodmetalle, mit vielen Körpern vereinigt es sich direkt und unter Feuererscheinung. Salpetersäure verwandelt Jod zu Jodsäure.

Erkannt wird Jod in unlöslichen Verbindungen, wenn man dieselben mit Schwefelsäure und Manganhyperoxyd erhitzt. Dabei verflüchtigt sich Jod und dieses ist an den violetten Dämpfen zu erkennen. Lösliche Jodverbindungen geben durch Zusatz einer starken Säure und Stärkekleister Jodstärke, eine ganz charakteristische tief dunkelviolett gefärbte Substanz. Auch geben dieselben durch Zersetzung mit Quecksilberchlorid, Quecksilberjodid, einen hochroth gefärbten Niederschlag.

Verwendung. Jod wird in grossen Quantitäten zu Jodkalium verarbeitet. Zumal in Paris, aber auch in Berlin, Stuttgart werden grosse Mengen Jodkalium fabricirt. Zu photographischen Zwecken dienen einige seiner Verbindungen.

Jodtinctur ist eine Auflösung von 1 Theil Jod in 16 Thl. höchst rectifizirtem Weingeist.

Jod und Sauerstoff:

1 Aeq. Jod und 5 Aeq. Sauerstoff bilden Jodsäure JO_5,
1 „ „ „ 7 „ „ „ Ueberjodsäure JO_7.

Jod und Wasserstoff:

1 Aeq. Jod und 1 Aeq. Wasserstoff bilden Jodwasserstoffsäure HJ.

Jod und Stickstoff:

3 Aeq. Jod und 1 Aeq. Stickstoff bilden Jodstickstoff NJ_3.

Jod und Schwefel:

1 Aeq. Jod und 2 Aeq. Schwefel bilden Jodschwefel S_2J.

Jod und Chlor.

1 Aeq. Jod und 1 Aeq. Chlor bilden Jodchlorür JCl.
1 „ „ „ 3 „ „ „ Jodchlorid JCl_3.

Fluor.

Fl = 19.

Synon. Fluorum, Fluorina.

Vorkommen als Fluorcalcium im Flussspath.

Eigenschaften. Ist der einzige Körper, von welchem eine Verbindung mit Sauerstoff nicht bekannt ist. Fluor ist ein farbloses Gas. Es greift Glas heftig an, zersetzt das Wasser und verbindet sich mit fast allen Metallen.

Fluor und Wasserstoff:

1 Aeq. Fluor und 1 Aeq. Wasserstoff bilden Fluorwasserstoffsäure HFl.

Phosphor.

P = 32.

Synon. Phosphorus.

Geschichte. Der Kaufmann Brand in Hamburg suchte im Jahre 1669 nach dem Stein der Weisen und entdeckte den Phosphor. Er hatte Menschenharn abgedampft und mit Sand geglüht. Seinen Namen erhielt Phosphor von φῶς das Licht und φέρειν tragen, daher Lichtträger.

Vorkommen. Die grosse Verwandtschaft des Phosphors zu dem Sauerstoff verhindert, dass Phosphor in der Natur in unverbundenem Zustande vorkommt. Mit Sauerstoff verbunden kommt er im anorganischen und organischen, vorzugsweise im Thierreiche vor. Er scheint zu den Stoffen zu gehören, die dieses sich gewissermassen als Eigenthum aneignet. Aller Phosphor, den wir in den Knochen, deren Hauptbestandtheil die phosphorsaure Kalkerde bildet, und die ihr ihre Festigkeit verdanken, der ferner sich im Gehirn, Rückenmark, Fleisch etc. der Thiere findet, stammt ursprünglich aus dem Mineralreich. Die phosphorsauren Verbindungen sind hier häufig aber nicht in grossen Mengen vorhanden. Durch die kohlensauren Wasser werden diese aufgenommen und den Wurzelenden der Pflanzen zugeführt. Die Pflanzen nehmen sie in ihre Säfte auf und legen sie in ihren Producten nieder. Alle pflanzlichen Stoffe, die dem animalischen Organismus zur Nahrung dienen, enthalten phosphorsaure Salze. Wir wissen heut, dass ihre Anwesenheit eine wesentliche Bedingung für ein Nahrungsmittel ist und dass ihr dauernder Mangel Knochenerweichungen, Rachitis der Kinder etc. erzeugt. Welche bewunderungswürdige Reihenfolge der Processe und welche grossartige Erfolge. Nach und nach sind so die phosphorsauren Verbindungen aus dem unorganischen Reiche in das Fleisch der Fische und in das Blut und die Knochen der Thiere und der tausend Millionen Menschen übergegangen.

Darstellung. Bereitet wird der Phosphor aus Knochen. Diese werden weiss gebrannt. Gebrannte Knochen bestehen hauptsächlich aus phosphor-

saurer und kohlensaurer Kalkerde. Man setzt zu ihnen 15 Theile Wasser und 2 Theile Schwefelsäure. Die Schwefelsäure verbindet sich mit der Kalkerde der kohlensauren Kalkerde und einem Theile der phosphorsauren Kalkerde zu schwefelsaurer Kalkerde (Gyps). Diese ist fast unlöslich und fällt zu Boden. Ein Theil Phosphorsäure ist von dem phosphorsauren Kalke befreit, dieser Theil tritt an die schon vorhandene phosphorsaure Kalkerde und bildet saure phosphorsaure Kalkerde, die im Wasser löslich ist. Getrennt von der schwefelsauren Kalkerde wird sie abgedampft bis zur Syrupsconsistenz, mit gepulverter, geglühter Holzkohle vermischt und das Gemenge bis zum Rothglühen erhitzt; darauf in einer steinernen Retorte Fig. 215, die mit einem kupfernen Rohre b verbunden ist, welches unten in eine Flasche ein wenig in Wasser eintaucht, bei anfangs gelinder dann sehr hoch steigender Temperatur destillirt. Die saure phosphorsaure Kalkerde wird zerlegt. Sie zerfällt in einfache phosphorsaure Kalkerde und Phosphorsäure. Die Phosphorsäure wird durch die Kohle, die in starker Hitze zu dem Sauerstoffe eine noch grössere Verwandtschaft hat als der Phosphor, ihres Sauerstoffes beraubt. Es bildet sich zuerst Kohlenoxydgas und Wasserstoff, weil noch immer Wasser vorhanden und dieses zuerst zerlegt wird, und dann durch die Vereinigung der Kohle mit dem Sauerstoff der Phosphorsäure Kohlensäure und Phosphor. Kohlensäure und die schon genannten Gase entweichen. Phosphor verflüchtigt sich als Gas, verdichtet sich schon in dem kupfernen Verbindungsrohre und tropft langsam in das Wasser. Er wird unter Wasser geschmolzen durch Leder gepresst und dann mit Wasser in gläsernen Röhren geschmolzen und erkältet. Die Fabrikation des Phosphors ist ein sehr wichtiger und ausgebreiteter Industriezweig geworden, seitdem der Phosphor selbst so grosse Verbreitung gefunden hat. Sie hat sich auch technisch sehr vervollkommnet. Man brennt für die Fabrikation im Grossen gegenwärtig die Knochen in Oefen, welche den Kalköfen gleichen, die aber über der Gicht mit einem kegelförmigen Aufsatz von Eisen versehen sind, durch welchen die übelriechenden Gase in den Schornstein geleitet werden. Zur Zersetzung der basisch phosphorsauren Kalkerde wird auf 1 Aeq. derselben 2 Aeq. Schwefelsäurehydrat genommen.

Fig. 215.

$$(3CaO \,.\, PO_5) + 2 \,.\, HO \,.\, SO_3 = (CaO \,.\, PO_5 \,.\, 2HO) + 2CaO \,.\, SO_3.$$

Zur Zersetzung wählt man in grossen Fabriken umfangreiche Gefässe von Holz, welche innen mit Blei ausgeschlagen sind. Fortwährendes Rühren und durchströmender Dampf befördern die Zersetzung. Die sauren Lösungen dampft man dann bis auf 33° B. ein, lässt die bei solcher Concentration unlösliche schwefelsaure Kalkerde absetzen, filtrirt und dampft dann bis zur Syrupdicke ein. Dieser Syrup wird mit Kohlenpulver gemengt und in grossen gusseisernen Kesseln zur Trockne eingedampft. Die Destillation der trockenen Masse geschieht im Grossen aus vollkommen feuerfesten, beschlagenen, thönernen Retorten BB, welche in zwei Reihen in grosser Anzahl in einem gewölbten Ofen Fig. 216 aufgestellt sind.

Fig. 216.

Je fünf Retorten haben eine besondere Feuerung, aus welcher die Flamme in dem Kanal AA die Retorten unmit-

telbar erreicht. Ueber dem Gewölbe sind Bleipfannen J eingemauert, in welchen man die Lösung der sauren phosphorsauren Kalkerde eindampft. Die Retorten sind an ein kupfernes Rohr KK gekittet. Die Vorlagen EE sind bis an das Rohr f mit Wasser gefüllt. Durch die Oeffnung derselben, welche durch den Deckel h geschlossen ist, kann man mit der Hand hineinlangen. Aus dem seitwärts des Deckels stehenden Rohre g entweichen die sich erzeugenden Gase. Die Retortenräume werden, wenn alles vorbereitet ist, zugemauert und allmälig erwärmt. Es entwickeln sich aus $2HO.CaO.PO_5 + C$ zuerst Wasserdampf und Kohlenoxyd, bei steigender Temperatur Phosphorwasserstoff. Dies ist ein Zeichen, dass sich nun auch Phosphor entwickelt. Man erkennt dies daran, dass der aus dem Rohre g an die Atmosphäre tretende Phosphorwasserstoff unter Bildung von weissen leuchtenden Dämpfen verbrennt. Man vermindert jetzt den Druck des Wassers in der Vorlage, heizt von da ab stärker und endlich so stark wie möglich, so lange sich noch brennbare Gase entwickeln. Die Destillation ist gewöhnlich am dritten Tage beendet. Man nimmt dann Retorte und Vorlage aus einander und den rohen Phosphor heraus. Der rohe Phosphor enthält noch Kohle, Phosphoroxyd und andere fremde Substanzen. Um ihn zu reinigen wird er unter Wasser, das in Töpfen bis auf 60° C. erwärmt ist, geschmolzen und durch Gemsenleder gepresst. Dies geschieht unter Wasser. Der Phosphor wird in ein weites Stück Leder gehüllt, damit auf einen metallenen concaven Durchschlag gebracht, mit diesem unter Wasser erwärmt und vermittelst eines Holzklobens von convexer Gestalt allmälig immer stärker gepresst. Der Phosphor fliesst durch das Leder und die Oeffnungen des Durchschlages, und sammelt sich am Boden des Gefässes, worin das Wasser erwärmt wird. Es wird dann unter Wasser geschmolzen und unter Wasser in Formen gelassen. Neuerdings bringt man den Phosphor auch in Körner geformt in den Handel.

Eigenschaften. Phosphor ist, wenn er frisch aus den Fabriken kommt, eine helle, wasserklare, bei gewöhnlicher Temperatur wachsharte Masse. In der Kälte wird er spröde, bei 44° C. schmilzt er zu einer hellen Flüssigkeit, bei 290° C. destillirt er über. Mit der Luft in Berührung wird er allmälig oxydirt. Es ist daher erforderlich ihn unter Wasser aufzubewahren. Die Dämpfe leuchten im Dunkeln. Es bildet sich phosphorige Säure, welche die Ursache des Geruches der Dämpfe ist. Das spec. Gew. 1,83. Nach und nach zieht die phosphorige Säure mehr Sauerstoff an und bildet Phosphorsäure. Wird Phosphor an der Luft erhitzt oder durch Reibung erwärmt, so entzündet er sich, wenn die Temperatur über 50° C. reicht. Er verbrennt dann unter Bildung weisser Nebel von wasserfreier Phosphorsäure und unter Zurücklassung eines rothen Körpers, Phosphoroxyd. Phosphor ist löslich in ätzenden Alcalien, in Schwefelkohlenstoff, in geringer Menge in ätherischen Oelen, Alcohol und Aether, leichter in fetten Oelen, nicht in Wasser. Er hat einen scharfen und eigenthümlichen Geruch. Phosphor wirkt als eines der heftigsten Gifte.

Phosphor erscheint in vier Modificationen: als wasserheller, als weisser durchscheinender, als rother und als schwarzer Phosphor. Am violetten Lichte wird gewöhnlicher Phosphor in rothen oder amorphen Phosphor verwandelt. Rother Phosphor, chemisch von gewöhnlichem Phosphor nicht verschieden, bildet ein scharlachrothes Pulver, in festen Stücken eine braunrothe spröde Masse. Er ist in Schwefelkohlenstoff, ätherischen Oelen unlöslich, entzündet sich beim Reiben nicht und bleibt an der Luft unverändert. Das spec. Gew. 2,1. Angezündet brennt er, über 260° erhitzt, geht er in den gewöhnlichen Phosphor über.

Verwendung. Phosphor wird hauptsächlich zur Fabrikation der Streichhölzer angewendet. Die Zündmasse der Streichzündhölzer wird be-

reitet, indem man einer dicken erwärmten Lösung von 30 Th. arabischen Gummi 20 Theile Phosphor, ebenso viel Salpeter oder chlorsaures Kali und ein Farbematerial zusetzt, fein verreibt und dann die Hölzchen eintaucht, die vorher in flüssigen Schwefel eingetaucht worden sind. — Auch zur Bereitung der Phosphorsäure und der, zur Vergiftung der Ratten bestimmten, Phosphorlatwerge wird Phosphor verwendet.

Ausmittelung des Phosphors bei Vergiftungen. Die verdächtige Substanz wird in einem Kolben mit Schwefelsäure und Wasser übergossen, der Kolben durch einen Pfropfen geschlossen, durch welchen eine Glasröhre reicht, welche umgebogen in ein Glasgefäss geleitet und in diesem durch Wasser fortwährend gut gekühlt wird. Ist in der zur Untersuchung gezogenen Masse Phosphor vorhanden, so erscheint im Dunkeln in der Röhre dort, wo sie die Oberfläche des Wassers erreicht, ein leuchtender Reif und am Boden des Glasgefässes sammeln sich Phosphorkügelchen. Waren auch ätherische Oele oder Aether in der Masse enthalten, so wird dadurch das Leuchten so lange verhindert als noch Spuren von letzteren übergehen.

Verunreinigung des Phosphors. Phosphor kommt zuweilen mit Arsen verunreinigt vor. Man erkennt dies durch Auflösen des Phosphors in Salpetersäure und Behandlung der Lösung mit Schwefelwasserstoffgas. Durch Salpetersäure wird Phosphor zu Phosphorsäure und wenn Arsen vorhanden ist, dieser zu Arsensäure verwandelt. Arsensäure wird durch Schwefelwasserstoffgas zerlegt. Es bildet sich gelbes Schwefelarsen und Wasser.

Phosphor und Sauerstoff.

Mit Sauerstoff verbindet sich Phosphor:

2 Aeq.	Phosphor	und	1 Aeq.	Sauerstoff	zu	Phosphoroxyd	P_2O.
1 „	„	„	1 „	„	„	unterphosphoriger Säure	PO.
1 „	„	„	3 „	„	„	phosphoriger Säure	PO_3.
1 „	„	„	5 „	„	„	Phosphorsäure	PO_5.

Phosphorsäure.

PO_5.

Synon. Acidum phosphoricum.

Vorkommen. Phosphorsäure kommt im Mineralreich, Pflanzenreich und Thierreich in einer grossen Menge von Verbindungen vor.

Wasserfreie Phosphorsäure. Lässt man Phosphor in Sauerstoffgas verbrennen, so erhält man eine weisse pulverförmige krystallinische Masse, welche sich an die Wände des Gefässes ansetzt. Es ist dies wasserfreie Phosphorsäure. An der Luft zieht sie begierig Wasser an. In Wasser geworfen verbindet sie sich unter Zischen damit. Sie ist auch bei hoher Temperatur nicht flüchtig.

Die Hydrate der Phosphorsäure. Die wasserfreie Phosphorsäure bildet mit Wasser mehrere Verbindungen, die dadurch wesentlich verschiedene Eigenschaften zeigen. Die Modificationen, welche die Phosphorsäure dadurch erleidet, sind: das erste Hydrat die Metaphosphorsäure $HO.PO_5$ oder $HO.aPO_5$, das zweite Hydrat die Pyrophosphorsäure $2HO.PO_5$ oder $2HO.bPO_5$, das dritte Hydrat, in der officinellen Phosphorsäure enthalten, $3HO.PO_5$ oder $3HO.cPO_5$.

Die officinelle Phosphorsäure.

Syn. Acidum phosphoricum purum, acidum phosphoricum depuratum, ex ossibus.

Darstellung. Es sind zwei Bereitungsarten der Phosphorsäure gebräuchlich, aus Knochen vermittelst Schwefelsäure und aus Phosphor durch Oxydation vermittelst Salpetersäure.

D. aus Phosphor. 1 Theil reiner Phosphor wird in einer geräumigen Retorte mit 12 Theilen Salpetersäure übergossen und diese im Sandbade allmälig erhitzt. Erhitzt man zu stark, so geht die Verbindung sehr rasch und unter rascher Erhöhung der Temperatur vor sich. Strömen von dem auf dem Boden befindlichen Phosphor keine Bläschen mehr auf, entwickeln sich über dem Fluidum keine gelbrothen Dämpfe, so ist der Vorgang der Oxydation beendet. Man lässt die Retorte erkalten, giesst die Flüssigkeit in eine Porzellanschale und erhitzt diese unter einem Schornstein, bis die Lösung ganz frei von Salpetersäure ist. Darauf verdünnt man den erkalteten Rückstand mit seinen 10fachen Gewicht Wasser, lässt in dasselbe gewaschenes Schwefelwasserstoffgas einströmen und setzt die Flüssigkeit an einen mässig erwärmten Ort durch einige Tage bei Seite. Hierauf trennt man durch Filtration den etwa erzeugten gelblichen Rückstand und verdampft die Flüssigkeit, bis sie das erforderliche spec. Gew. zeigt.

Wird Phosphor mit Salpetersäure in der Wärme zusammengebracht, so wird durch das Bestreben des Phosphors sich zu oxydiren, die Salpetersäure nach und nach zerlegt. Es wird ihr der Sauerstoff entzogen. Durch diesen Verlust wird aus ihr eine niedrige Oxydationsstufe, das Stickstoffoxyd, das sich an der Luft zu gelbrothen Dämpfen von salpetriger Säure oxydirt, gebildet. Der Sauerstoff bildet mit dem Phosphor Phosphorsäure. Das Einleiten von Schwefelwasserstoff hat den Zweck, den Arsengehalt, der sehr häufig im Phosphor ist, zu entfernen.

D. aus Knochen. Einige Pharmacopoeen lassen die Phosphorsäure aus Knochen bereiten.

10—12 Theile weissgebrannte Knochen werden gepulvert mit einer Mischung von 30 — 40 Theilen Wasser und 9 — 10 Theilen englischer Schwefelsäure übergossen, mehrere Tage digerirt und während dieser Zeit tüchtig durcheinander gerührt. Darauf werden noch 50 — 60 Theile Wasser zugesetzt, das Gemisch auf einen Spitzbeutel gebracht, nochmals in dem Gefäss mit einigem Wasser angerührt, auf den Spizbeutel zurückgebracht nnd nach dem Abtropfen stark gepresst, ohne dass eiserne Gegenstände mit der Flüssigkeit in Berührung kommen. Die Flüssigkeit wird verdampft, anfangs in zinnernen Kesseln, dann in einer Porzellanszhale bis zur Syrupconsistenz. Hierzu wird Schwefelsäure zugesetzt so lange noch ein Niederschlag entsteht. Dieser wird getrennt, abgewaschen, die Flüssigkeit abermals eingedampft und in einer Porzellanschale geglüht, so lange noch Dämpfe von Schwefelsäure entweichen. Darauf wird der Rückstand gelöst, mit Schwefelwasserstoff wie der obige behandelt und eingedampft. — Knochen bestehen, wenn sie weiss gebrannt sind, wesentlich aus kohlensaurer und phosphorsaurer Kalkerde; Schwefelsäure zersetzt die kohlensaure Kalkerde vollständig, die phosphorsaure theilweise; es wird Kohlensäure ausgetrieben und schwefelsaure und saure phosphorsaure Kalkerde gebildet. Schwefelsaure Kalkerde bildet einen fast unlöslichen Niederschlag und saure phosphorsaure Kalkerde bleibt in der Lösung. Ist diese concentrirt und wird von Neuem Schwefelsäure zugesetzt, so wird auch die saure phosphorsaure Kalkerde zersetzt, es bildet sich freie Phosphorsäure, und schwefelsaure Kalkerde fällt zu Boden. Beim Glühen entweicht die überschüssige Schwefelsäure. Phosphorsäure ist feuerbeständiger, sie bleibt zurück.

Eigenschaften. Die officinelle Phosphorsäure ist eine Auflösung des dritten Hydrates der Phosphorsäure in Wasser. Es ist eine farblose

und geruchlose sehr saure Flüssigkeit. Das spec. Gew. wird in den deutschen Pharmacopoeen von 1,13 bis 1,16 angegeben. Acidum phosphoricum dilutum ist eine Phosphorsäure, die bis zu 1,08 spec. Gew. mit Wasser verdünnt ist. In ihrem Verhältniss zu den Basen gleicht sie dem dritten Hydrate der Phosphorsäure, welche sie in Wasser gelöst enthält. Die Phosphorsäure ist eine dreibasische Säure. Sie bildet mit Basen drei Reihen von Salzen: basische, in denen alle drei Aeq. Hydratwasser durch drei Aeq. Base ersetzt sind; neutrale, in denen zwei Aeq. Base und ein Aeq. Hydratwasser, und saure, in denen ein Aeq. Base und zwei Aeq. Hydratwasser enthalten sind.

Wird die Phosphorsäure aus Knochen bereitet, so ist neben saurer phosphorsaurer Kalkerde ein Antheil phosphorsaurer Magnesia, welche gleichfalls einen Bestandtheil der Knochen ausmacht, sehr schwierig aus der Säure zu entfernen.

Prüfung. Phosphorsäure muss die angeführten Eigenschaften, das richtige spec. Gew., keine Arsensäure und keine Schwefelsäure enthalten. Arsensäure erkennt man durch Hineinleiten von Schwefelwasserstoff, Schwefelsäure durch Chlorbaryum. Reine Phosphorsäure muss von Kalkerde und Talkerde frei sein, Ammoniak und kohlensaures Ammonium nicht trüben.

Acidum phosphoricum glaciale. Wird Phosphorsäure abgedampft und geglüht, so erhält man nach dem Erkalten eine trockne glasige Masse, das acidum phosphoricum glaciale seu siccum. Es sind weisse, durchsichtige, feste, eisähnliche, sehr saure, hygroscopische Stücke, deren spec. Gew. 2,00 ist.

Verwendung. Die technische Verwendung der freien Phosphorsäure ist eine sehr beschränkte, dagegen ist die Verwendung ihrer Salze eine ausserordentlich umfassende. Phosphorsaure Salze sind nämlich, ausser den Stickstoffverbindungen, die nothwendigsten und wichtigsten Bestandtheile des Düngers. Von ihrer Anwesenheit ist namentlich die Erzeugung der Körnerfrüchte abhängig. Ihre Verwendung und Benutzung macht einen Haupttheil des landwirthschaftlichen Betriebes aus.

Phosphorige Säure. Acidum phosphorosum. In der Hamburger Pharmacopoe ist die Säure als Reagens aufgeführt.

Darstellung. Sie wird dargestellt durch langsames Verbrennen von Phosphor in einer Glasröhre unter nur geringem Luftzutritt.

Eigenschaften. Phosphorige Säure bildet ein weisses, sublimirbares, an der Luft zu Phosphorsäure sich oxydirendes Pulver. Sie wirkt als energisches Reductionsmittel.

Phosphor und Wasserstoff.

verbinden sich in drei Verhältnissen:

3 Aeq.	Wasserstoff	und	1 Aeq.	Phosphor	zu	Phosphorwasserstoffgas H_3P.
2 „	„	„	1 „	„	zu	flüssigem Phosphorwasserstoff H_2P.
1 „	„	„	2 „	„	zu	festem Phosphorwasserstoff HP_2.

Phosphor und Schwefel.

verbinden sich in fünf Verhältnissen:

2 Aeq. Phosphor und 1 Aeq. Schwefel zu Phosphorsulphuret P_2S.
1 „ „ „ 1 „ „ zu Unterphosphorigem Sulphid PS.
1 „ „ „ 3 „ „ zu Phosphorigem Sulphid PS_3.
1 „ „ „ 5 „ „ zu Phosphorsulphid PS_5.
1 „ „ „ 12 „ „ zu Phosphorhypersulphid PS_{12}.

Phosphor und Chlor.

verbinden sich:

1 Aeq. Phosphor und 3 Aeq. Chlor zu Phosphorsuperchlorür PCl_3.
1 „ „ „ 5 „ „ zu Phosphorsuperchlorid PCl_5.

Phosphor mit Jod.

verbinden sich:

1 Aeq. Phosphor und 2 Aeq. Jod zu Phosphorjodid PJ_2.
1 „ „ „ 3 „ „ zu Phosphorsuperjodür PJ_3.

Bor.

Bo = 10,9.

Synon. Borium, Boron.

Geschichte. H. Davy stellte zuerst Bor als einfachen Körper vermittelst der Volta'schen Säule durch Reduction der Borsäure dar.

Vorkommen. Bor kommt in der Natur nur als Borsäure, einer Verbindung des Bor mit Sauerstoff vor. Borsäure kommt an Natron gebunden im natürlichen Borax, an Natron und Kalkerde gebunden im Boraxkalk vor.

Darstellung. Man erhält Bor durch Verbrennung von Kaliummetall und wasserleerer Borsäure. Es wird durch die Oxydation des Kaliummetalles, welche unter heftiger Feuerscheinung vor sich geht, der Borsäure Sauerstoff entzogen. Neuerdings haben Wöhler und Deville Bor dadurch dargestellt, dass sie Aluminiummetall längere Zeit in einen Strom von Chlorborgas geschmolzen haben. Aus der erkalteten Masse, die mit Chlorwasserstoff behandelt wird, scheidet sich Bor in Blättchen aus. Wirkt Aluminiummetall für sich in sehr hoher Temperatur auf wasserfreie Borsäure ein, so scheidet, wenn die erkaltete Masse mit Chlorwasserstoffsäure behandelt wird, Bor sich in krystallinischen Zustande aus.

Eigenschaften. Bor ist ein dunkel braungrünlicher Körper, ohne Geruch und ohne Geschmack. In krystallinischem Zustande ist er durchsichtig, krystallisirt gleicht Bor an lichtbrechender Wirkung dem Diamant. Bis 240° C. erhitzt und enzündet verbrennt Bor. Durch chlorsaures Kali und Salpetersäure wird er leicht zu Borsäure oxydirt.

Bor und Sauerstoff.

verbinden sich:

1 Aeq. Bor und 3 Aeq. Sauerstoff zu Borsäure BoO_3.

Borsäure.

BoO_3.

Synon. Acidum boricum, boracicum. Sal sedativum Hombergi. Boraxsäure.

Geschichte. Borsäure hat von ihrem Entdecker Homberg den Namen sal Hombergi.

Vorkommen. Freie Borsäure kommt in vulkanischen Gegenden Europa's, namentlich in Toscana, in der Nähe von Siena bei Sasso, Pomarance, ausserdem an Natron, Magnesia und an Kalkerde und Natron zusammen gebunden vor. Letztere Verbindung Boraxkalk kommt neuerdings aus Ostindien über England und Hamburg in grossen Mengen in den Handel und ist eine Haupt-Quelle für die Bereitung von Borax und Boraxsäure geworden.

In ihrem freien Vorkommen erscheint die Borsäure auf eine merkwürdige Art. In Toscana in westlicher Richtung von Siena, dem Meere zu, vorzüglich um Pomarance ist überwiegend vulkanisches Erdreich. Aus den Spalten und Klüften strömen heisse Gase, die weisse Nebel bildend, die Gegend überziehen. Diese Gase enthalten dort wo sie ausströmen nur ausserordentlich geringe Mengen Borsäure, sie bestehen zumeist nur aus Kohlensäure und Stickstoff, gemengt mit verschiedenen Antheilen von andern Gasen und wässrigen und selbst festen Körpern. Zu den letzteren gehört auch die Borsäure, und wird dieselbe, bei der Berührung mit dem Erdreich oder dem Wasser, an diese abgegeben. Strömen diese Dämpfe (suffioni) längere Zeit in Wasser, so enthält dies immer Borsäure. Solche stehende Wässer sind aber in der bezeichneten Gegend häufig, man nennt sie lagoni.

Darstellung. Hierauf gründet sich die Darstellung der Borsäure. Man leitet mehrere derartige suffioni in gemauerte Bassins AB, CD, EF Fig. 217, die staffelweise übereinanderliegen, und füllt die Bassins mit Wasser. Die Dämpfe strömen in das Wasser, machen dasselbe lebhaft aufwallen,

Fig. 217.

erhitzen es und setzen darin Borsäure ab. Im Verlaufe eines Tages ist in dem Wasser 1 — 2% enthalten. Man lässt es durch Rinnen a, b, c in die tieferen Bassins der Reihe nach und zuletzt in grosse Bottige fliessen, worin sich der mit aufgenommene Schlamm absetzt. Nach dem Ab-

setzen lässt man es in grosse bleierne Pfannen fliessen, die gleichfalls übereinander liegen und von den heissen Dämpfen, die von unten auf unter dieselben geleitet werden, erhitzt sind. Die so concentrirte Lauge kommt dann in Krystallisationsgefässe und die Krystalle werden in Trockenöfen, die gleichfalls durch jene natürlichen Wärmequellen erwärmt werden, getrocknet. Auf diese Weise bereitet man in Toscana über 2 Millionen Pfund Säure.

Diese in dem Handel vorkommende Säure ist nicht genügend rein. Rein stellt man sie durch Zersetzen des Borax mit einer Säure dar. Man löst ein Theil Borax in der $2^1/_2$ — 4fachen Menge heissen Wassers, filtrirt die Lösung, setzt zu derselben 1 Theil Salpetersäure und lässt die Borsäure krystallisiren.

Borax besteht aus boraxsaurem Natron und Wasser. Und zwar ist er ein saures Salz, er besteht aus zwei Aeq. Borsäure und ein Aeq. Natron. Der Zusatz der entsprechenden Menge Säure giebt ein Aeq. salpetersaures Natron und 2 Aeq. Borsäure.

Eigenschaften. Borsäure bildet glänzende, weisse Blättchen. Ihre Krystallform ist das Prisma. Sie ist in Wasser schwer löslich, giebt mit Erden schwer lösliche Verbindungen, ist in geringer Menge in Alcohol löslich, giebt der Flamme dieses eine grüne Farbe. In den Krystallen ist sie mit 3 Aeq. Wasser verbunden.

Verwendung. In der Technik wird rohe Borsäure hauptsächlich zur Darstellung des Borax verwendet. Ausserdem zur Erzeugung grüner Flammen und bei der Glasfabrication.

Bor und Chlor

verbinden sich:

1 Aeq. Bor und 3 Aeq. Chlor zu Borchlorid $BoCl_3$.

Bor und Fluor

verbinden sich

1 Aeq. Bor und 3 Aeq. Fluor zu Borfluorid $BoFl_3$.

Kiesel.

Si = 22,2.

Synon. Silicium.

Vorkommen. Kiesel kommt in der Natur immer nur an Sauerstoff gebunden als Kieselsäure vor. Kieselsäure ist sehr häufig. Auf jedem Schritt berühren wir diesen Stoff. Sie vorzugsweise bildet für sich und an Thonerde und andere Stoffe gebunden als Granit, Gneis, Glimmerschiefer, Glimmer, Feldspath, Quarz, Sandstein, Kies, Sand den grössten Theil der Oberfläche der Erde.

Darstellung. Aus der Kieselsäure stellt man den Grundstoff, Kiesel, durch Erhitzen mit Kalium oder Natriummetall dar. Der Sauerstoff der Kieselsäure geht an das Kalium, bildet Kaliumoxyd und Kiesel bleibt beim Auflösen zurück.

Eigenschaften. Kiesel ist ein graubraunes, abschmutzendes Pulver. An der Luft erhitzt, giebt er durch Aufnahme von Sauerstoff Kieselsäure als ein weisses Pulver. Kiesel ist in Flussspathsäure löslich, in andern Säuren unlöslich, wird durch Schwefelsäure, Salpetersäure und Königswasser auch nicht verändert. Heisse Kalihydratlösung löst ihn.

Bei sehr hoher Temperatur geglüht, wobei er nicht schmilzt, sondern nur zusammenschrumpft, geht er in eine andere Modification über und wird in Kalilauge und Flussspathsäure unlöslich.

Durch Behandlung der Kieselsäure mit Aluminiummetall erhielt Deville eine dritte Modification des Kiesel in graphitähnlichen Blättchen.

Kiesel und Sauerstoff

verbinden sich:

1 Aeq. Kiesel und 3 Aeq. Sauerstoff zu Kieselsäure SiO_3.

Kieselsäure.

SiO_3.

Synon. Acidum silicum, Kieselerde.

Vorkommen. Die Kieselerde ist, wie erwähnt, eine der häufigsten Körper im anorganischen Reiche. Auch im Pflanzenreiche und Thierreiche ist sie vorhanden.

Darstellung. Will man reine Kieselsäure darstellen, so schmilzt man gepulverten Quarz oder Bergkrystall, welche beide aus fast reiner Kieselerde bestehen, mit kohlensaurem Kali oder Natron, löst die geschmolzene Masse in Wasser und zersetzt sie mit Chlorwasserstoffsäure. In hoher Temperatur verbindet sich die Kieselsäure mit dem Kali oder Natron zu kieselsauren Verbindungen (Silicate). Durch Chlorwasserstoffsäure werden diese zersetzt und Kieselsäure in Form einer Gallerte ausgeschieden, ausgewaschen und getrocknet.

Eigenschaften. Kieselsäure ist ein weisses, geruch- und geschmackloses Pulver. Im wasserfreien Zustande ist sie, ausser in Flusssäure in Säuren unlöslich. Man bezeichnet die unlösliche wasserfreie Säure mit: α Kieselsäure oder α SiO_3, die lösliche wasserhaltige mit: β Kieselsäure oder β SiO_3. Kieselsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur und in wässrigen Lösungen eine schwache Säure. In hohen Temperaturgraden gehört sie zu den stärksten Säuren.

Verwendung. Die Kieselsäure wird als Reagens bei den Löthrohrprüfungen gebraucht. Eine ausserordentlich mannigfaltige Anwendung findet sie aber in der Technik, neuerdings als Wasserglas (kieselsaures Kali), zum Poliren, ferner in der Chamotte- und Ziegelfabrikation, der Töpferei, hauptsächlich aber in der Glasfabrikation.

Glas. Das Glas besteht wesentlich aus einer Doppelverbindung der Kieselsäure mit Natrium- oder Kaliumoxyd und Calciumoxyd. Oefters ist das Calciumoxyd durch Bleioxyd ersetzt. Als Färbemittel oder unbeabsichtigte Gemengtheile kommen darin Verbindungen von Kieselsäure mit Thonerde und Metalloxyden vor.

Die Verhältnisse, in welchen die genannten Bestandtheile mit der Kieselsäure verbunden sind, sind nicht genau bestimmt. Von deren relativem Vorhandensein erhalten die verschiedenen Glassorten ihre Eigenschaften, ihre Härte, Unveränderlichkeit, Farbe, Sprödigkeit etc. etc. Je freier die verarbeiteten Substanzen von Verunreinigungen sind, desto charakteristischer prägen sich die Eigenschaften des Glases aus. Solche Eigenschaften sind: Durchsichtigkeit, Farblosigkeit und Unveränderlichkeit. Diese erreicht das böhmische Glas am meisten. Es besteht aus kieselsaurem Kali und kieselsaurer Kalkerde. Die dazu verwendeten Bestandtheile sind sehr rein. Wir bewundern die ausgezeichneten, schön krystallhellen Gefässe, die aus sogenanntem böhmischem Krystallglas gefertigt sind. Es findet

dieses Glas vorzüglich zu Spiegeln Anwendung. Auch sogenanntes Crownglas ist so zusammengesetzt.

Kieselsaures Natriumoxyd und kieselsaures Calciumoxyd gibt das französische Glas. Es ist weniger farblos.

Kieselsaures Kaliumoxyd und kieselsaures Bleioxyd wurde ursprünglich nur in England zur Glasbereitung verwandt. Es heisst daher auch jetzt noch so, obwohl in Deutschland englisches Glas gemacht wird, das dem besten in England fabricirten nicht nachsteht. Drei Eigenschaften zeichnen dies so zusammengesetzte Glas aus: die grosse Weichheit bei hoher Temperatur, seine grosse specifische Schwere und das Lichtbrechungsvermögen, durch welches es alle andern Gläser übertrifft. Die leichte Schmelzbarkeit gibt ihm seine Anwendbarkeit zu gepressten Gläsern, d. h. Gläsern, die nicht geblasen, sondern in Formen gegossen werden. Der lichtbrechenden Kraft verdankt es seine Verwendung zu den optischen Instrumenten. Die Linsen der Mikroskope und Ferngläser, die Brillengläser, Lupen bestehen daraus. Solches Glas heisst Flintglas. Auch das zu künstlichen Edelsteinen verwendete Glas (Strass) besteht daraus.

Bei den genannten Gläsern werden die Bestandtheile so rein wie möglich und immer in bestimmten Verhältnissen angewandt. Bei den gewöhnlichen Gläsern, das zu Medicinglas, grünen Fensterscheiben, Bouteillen etc. verwendet wird, ist diese Sorgsamkeit nicht mehr vorhanden. Es besteht dasselbe demnach aus einem nicht bestimmbaren Gemenge von Thonerde, Kalkerde, Eisenoxyd, Magnesia, Kali und Natron an Kieselsäure gebunden. Durch Zusatz von bestimmten Metalloxyden zu reinem Glase erhält man die gefärbten Gläser. Schwarze Gläser geben: Eisenoxyd und Kobaltoxyd zu gleichen Theilen; Blau: Kobaltoxyd; Violett: Manganoxyd; Grün: Eisenoxydul, Kupferoxyd und Chromoxyd geben das schönste grüne Glas; Purpurfarben: Goldoxyd mit Zinnoxyd; Feuerroth: Kupferoxydul; Fleischroth: Eisenoxyd; Gelb: Antimonoxyd, Silberoxyd; Milch- oder Beinglas erhält man durch Zusatz von Knochenerde und Bleioxyd. Email besteht aus einem Glase, dem Zinnoxyd zugesetzt wird. Es schmilzt letzteres darin nicht, sondern bleibt nur suspendirt.

Die eigentliche Bereitung des Glases können wir hier nicht umständlich beschreiben. Das Zusammenschmelzen der erwähnten Bestandtheile geschieht in einem Glasofen Fig. 218. Die hoch erwärmten Materialien werden in Tiegeln durch die Oeffnung o getragen. Die Tiegel h haben den Namen Glashäfen und bestehen aus einem sehr schwer schmelzbaren Thone und sind in dem Raume, wo sie stehen, bis zur Rothgluth erhitzt worden. Mehrere Tiegel stehen auf Bänken, deren zwei in dem Schmelzraum eines Glasofens zusammenstossen. Durch von Aussen in der Wand des Ofens angebrachte Oeffnungen gelangt der Arbeiter zu der in den Tiegeln schmelzenden Glasmasse. Bei C wird das Feuerungsmaterial auf den Rost b b getragen. D D ist ein Canal, durch welchen man zu dem Rost gelangt. Alles nicht gepresste, d. h. nicht gegossene Glas wird dadurch gebildet, dass der Arbeiter mit einem — Pfeife — genannten Instrument Fig. 219 in die Glasmasse eintaucht und ihr durch

Fig. 218.

Aufblasen die verlangte Gestalt giebt; ähnlich wie Kinder die Seifenblasen machen.

Die Pfeife Fig. 219 besteht aus einem eisernen 4 — 5 Fuss langen Rohr, das ein hörnernes Mundstück a, eine hölzerne Umkleidung b zum

Fig. 219.

Anfassen und ein abgerundetes Ende c hat. Bläst der Arbeiter, nachdem er die Pfeife in das flüssige Glas getaucht, hinein, so erscheint die Masse in Gestalt einer hohlen Kugel, die durch das Gewicht des Glases nach unten gezogen wird. Durch Schwenken, Abkühlen, Herumrollen auf einem Steine, wenn nöthig unter Mithülfe eines Gehülfen, der einen Stab in die flüssige Glasmasse taucht und diesen an den Boden der Kugel ansetzt und eindrückt, erhalten die geblasenen Gefässe die in Fig. 220 angedeutete Gestaltung. Es wird sodann durch Erhitzen der Stab abgelöst, endlich wird ebenso die Pfeife gelöst und der Rand der Flasche durch Erhitzen umgebogen. Einen solchen Verlauf nimmt die Handhabung des Glases, z. B. bei der Darstellung von Flaschen, Retorten etc.

Auch geschnitten wird das Glas in seinem weichen Zustande. Auf diese Weise wird Fensterglas gefertigt. Es wird zuerst eine Kugel geblasen, diese durch Rollen auf einem Steine in einen Cylinder gestaltet und dieser Cylinder auf eine Steinplatte gelegt. Die Wölbung wird durch Kreisschnitte ab und dann der Cylinder durch einen Längsschnitt aufgeschnitten, die so entstehende Fläche auf einer Steinplatte aufgerollt und dann gestreckt. —

Kiesel und Chlor

verbinden sich:

1 Aeq. Kiesel und 3 Aeq. Chlor zu Chlorkiesel $SiCl_3$.

Kiesel und Fluor.

verbinden sich:

1 Aeq. Kiesel und 3 Aeq. Fluor zu Fluorkiesel $SiFl_3$.

Kiesel, Fluor und Wasserstoff

verbinden sich:

3 Aeq. Fluorwasserstoff und 2 Aeq. Fluorkiesel zu Kieselfluorwasserstoffsäure $3HFl.2SiFl_3$.

Metalle und deren Verbindungen.

Kalium.

Ka = 39,2.

Synon. Kalium. Kalimetall.

Geschichte. Kalium wurde zuerst von Davy im Jahre 1807 dargestellt.

Vorkommen. Als Oxyd (Kaliumoxyd, Kali) kommt es vorzugsweise in dem organischen Reiche vor. Hier bildet es in Verbindung mit Säuren einen Bestandtheil der Pflanzen.

Es ist in der Asche aller Pflanzen, besonders in der der Bäume enthalten, und zwar mit Schwefelsäure, Kohlensäure und Kieselsäure verbunden. Im Mineralreich kommt es im Feldspath an Kieselsäure gebunden vor. Feldspath besteht aus kieselsaurer Thonerde und kieselsaurem Kali oder Natron. Durch Zersetzung des Feldspathes entstanden die Thonlager. Thon besteht aus kieselsaurer Thonerde, in welcher auch die Kaliverbindung des Feldspathes noch theilweise suspendirt enthalten ist und daraus durch die Wasser des Bodens aufgenommen und der Pflanze zugeführt wird.

Darstellung. Dargestellt wird Kalium aus der Verbindung der Kohlensäure mit dem Kaliumoxyd, der reinen Pottasche unter Zusatz von Kohle. Die mit Kohle gemengte Potasche stellt man dadurch sehr rein dar, dass man doppelt weinsteinsaures Kali verkohlt. Es bildet sich dadurch kohlensaures Kali, welches mit Antheilen Kohle gemischt ist. Diese noch mit Kohle fein gemengte Pottasche wird in einer eisernen Flasche oder Retorte, die durch ein gusseisernes Rohr mit einem Metallgefäss verbunden ist, erhitzt, bis die Retorte weiss glüht. Bei dieser Temperatur erst entzieht die Kohle dem Kaliumoxyd den Sauerstoff. Kohlenoxydgas entweicht und auch Kaliummetall verflüchtigt sich in grünlichen Dämpfen und tritt in das Kühlgefäss Dieses ist mit Steinöl gefüllt. Oben auf steht ein Drahtgeflecht, in welchem sich Eis befindet. Das Kalium verdichtet sich in dem Gefässe und fällt in Gestalt von Kügelchen auf den Boden.

Eigenschaften. Kalium ist frisch dargestellt, oder durchschnitten, an den Schnittflächen glänzend silberweiss. Es hat ein spec. Gew. von 0,865, ist also leichter als das Wasser. Bei gewöhnlicher Temperatur 10 — 15° lässt es sich schneiden. Es hat die Härte des Wachses. Ueber 50° hinaus wird es flüssig und in der Rothglühhitze verdampft es mit grünlichem Dampfe. Ausgezeichnet ist es durch seine Verwandschaft zum Sauerstoff. Rücksichtlich dieser übertrifft es alle uns bekannten Stoffe. Es scheidet demnach auch alle an und für sich schwer zu reducirenden Metalloxyde der anderen Alkali- und Erdmetalle aus ihrer Verbindung mit dem Sauerstoff aus, und wird aus diesem Grunde zu ihrer Darstellung angewandt. Mit Wasser in Berührung entzieht es demselben unter heftiger Einwirkung den Sauerstoff. Die dabei sich entwickelnde Hitze ist so gross, dass sich dadurch der aus seiner Verbindung mit dem Sauerstoff ausgeschiedene Wasserstoff entzündet. Hieraus ergiebt sich dann auch die Nothwendigkeit, Kalium, das man von seiner Verbindung mit dem Sauerstoff bewahren will, unter einer Flüssigkeit aufzubewahren, die leichter als Kalium und frei von Sauerstoff ist. Hierzu eignet sich am besten Steinöl.

Kalium und Sauerstoff

verbinden sich:

1 Aeq. Kalium und 1 Aeq. Sauerstoff zu Kaliumoxyd KaO.
1 „ „ „ 3 „ „ zu Kaliumhyperoxyd KaO_3.

Kaliumoxyd.

KaO.

Synon. Kali.

Darstellung. Wasserfreies Kaliumoxyd stellt man dar durch Er-

hitzen von 1 Aeq. Kalimetall und 1 Aeq. Kaliumoxydhydrat. Das Hydratwasser des letzteren wird zersetzt, der Sauerstoff geht an das Kaliummetall und bildet Kaliumoxyd.

Eigenschaften. Kaliumoxyd scheidet alle andern Basen aus ihren Verbindungen mit Säuren aus. Es ist die stärkste Base. Kaliumoxyd bildet eine weisse, salzartige Masse. Es ist in hohem Grade ätzend. Mit Wasser verbindet es sich unter sehr heftiger Erhitzung zu Kaliumoxydhydrat.

Kaliumoxydhydrat.

KaO . HO.

Synon. Hydras calicus, Hydras oxydi calii, Lapis causticus, Kali hydricum, Kali, Kalihydrat, Aetzkali etc.

Zusammensetzung. Ein Aeq. Kaliumoxyd und ein Aeq. Wasser geben Kaliumoxydhydrat. Das Aeq. Wasser hat hier die Eigenschaft einer schwachen Säure.

Darstellung. Zur Darstellung des Kaliumoxydhydrates entzieht man dem kohlensaurem Kali die Kohlensäure durch Aetzkalk. 1 Aeq. kohlensaures Kali bringt man mit 1 Aeq. Aetzkalk, Calciumoxydhydrat, gebrannter Kalkerde, und Wasser zusammen. Aus dem kohlensaurem Kali $KaO . CO_2$ und dem Calciumoxydhydrat $CaO + HO$ wird kohlensaures Calciumoxyd $CaO . CO_2$ und Kaliumoxydhydrat KaO.HO.

Im pharmaceutischen Gebrauche kommt Kaliumoxydhydrat als Lösung in Wasser, im trocknen und geschmolzenen Zustande vor.

Kaliumoxydhydratlösung. Liquor kali hydrici, Liquor kali caustici. Ein Theil trocknes kohlensaures Kali wird in 10 Theilen Wasser gelöst. In einem blanken eisernem Kessel erhitzt wird unter starkem fortwährendem Kochen Kalkbrei, aus $^3/_4$ Theilen klingendem gebranntem Kalk und der dreifachen Menge Wasser bereitet, zugesetzt, immer gut umgerührt und noch heiss in ein irdenes oder gläsernes Gefäss gegossen und dieses verschlossen. Nach Verlauf eines Tages zieht man die überstehende Flüssigkeit mit einem Glasheber vorsichtig ab, kocht in dem Kessel rasch bis zu dem erforderlichen spec. Gew. ein. So eingedampft bringt man die Flüssigkeit in eine mit einem Glasstöpsel zu verschliessende Flasche, lässt sie in ihr durch einige Tage ruhig absetzen und hebt von dem Bodensatze die Lösung in die Standgefässe ab.

Kaliumoxydhydratlösung ist eine klare, farblose, ätzende Flüssigkeit, specif. Gew. 1,34. Sie enthält $^1/_3$ ihres Gewichtes Kaliumoxydhydrat.

Kaliumoxydhydrat. Kali hydricum siccum. Zur Bereitung des trocknen Salzes dampft man die frisch erhaltene Lösung weiter ab. Man wählt zu dieser Operation einen silbernen Kessel, wenn man einen solchen besitzt. Darin wird die Lösung rasch eingekocht bis ein Tropfen, auf einem Stein erkaltet, erstarrt. Der Kessel wird dann vom Feuer abgehoben, in der Flüssigkeit mit einem silbernen Spatel so lange gerührt bis aus ihr ein staubiges trocknes, krümliges Pulver geworden ist, das man noch warm rasch in ein erwärmtes Gefäss bringt und sorgfältig verschliesst. Es stellt eine weisse, sehr leicht Wasser anziehende, pulvrige Salzmasse vor. Spec. Gew. 1,706. Es enthält dann 23% oder 3 Aeq. Wasser.

Geschmolzenes Kaliumoxydhydrat, Kali hydricum fusum, Kali causticum fuscum. Trocknes Kaliumoxydhydrat wird in einem silbernen Kessel noch weiter erhitzt, bis alles Krystallwasser entwichen ist. Diesen Zeitpunkt erkennt man an dem Aufsteigen weisslicher, Kaliumoxydhydrat enthaltender, aus der glühenden wallenden Flüssigkeit aufsteigender Nebel. Noch heiss wird die Flüssigkeit in Formen gegossen. Geschmolzenes Kaliumoxydhydrat bildet weisse Stängelchen, die wegen ihrer ätzenden Eigenschaften zur Zerstörung von Fleischwucherungen, oder cariöser Absonderungen verwendet werden. Es wird hiernach Lapis causticus chirurgorum genannt.

Eigenschaften. Kaliumoxydhydrat überhaupt hat folgende Eigenschaften: Es ist in Wasser sehr leicht und auch in Weingeist löslich, zerfliesst an der Luft, ist ohne Geruch, von ätzendem alkalischem Geschmack, zerstörender Einwirkung auf organische Körper. Es zerstört die Farben, indem es dieselben viel dunkler färbt. Rothes Lakmuspapier wird von demselben blau, Curcumapapier braun gefärbt.

Es soll so weit wie möglich frei von Kohlensäure sein; die es begierig aus der Luft an sich zieht. Mit Säuren übergossen oder in der Lösung damit gemischt, soll es nicht brausen, von fremden Salzen soll es soweit wie möglich frei sein. Dies ist indess selten der Fall. Das aus den officinellen Präparaten bereitete Kaliumoxydhydrat enthält immer Chlorkalium, schwefelsaures und kieselsaures Kali, Thonerde und Eisenoxyd. Zur Darstellung reines Kaliumoxydhydrates bedarf man ganz reines kohlensaures Kali und aus Marmor gewonnenen gebrannten Kalk. Es muss sich in gleichen Mengen Wasser klar lösen. Diese Lösung darf durch Vermischen mit Weingeist nicht getrübt werden. Gesättigt mit Salpetersäure darf Aetzammoniak, salpetersaures Silber und salpetersaurer Baryt keine Trübung geben.

Kaliumoxydhydrat zerlegt alle Verbindungen der Metalloxyde und Erden mit Säuren, indem es sich die Säure derselben aneignet und das Metalloxyd oder die Erde ausscheidet. Auf viele organische Körper wirkt es lösend; es werden diese, wenn sie aus der Lösung durch eine Säure ausgeschieden werden, ungeändert gefunden. Mit animalischen und vegetabilischen Fetten und Oelen bildet es eigenthümliche Verbindungen, die Seifen.

Verwendung. Kaliumoxyd bildet die Grundlage aller Kaliverbindungen und ist in solcher Art wichtig für die Medicin und Pharmacie. Kalisalze sind auch Erfordernisse eines guten fruchtbaren Ackerbodens, namentlich für gewisse Pflanzen und auch in dieser Beziehung ist Kali ein sehr wichtiger Körper. In der Technik wird Kaliumoxydhydrat in vielen Richtungen durch das billigere und in viel grösseren Mengen zu erlangende Natriumoxydhydrat verdrängt.

Salpetersaures Kali.

$KaO.NO_5$.

Synon. Kali nitricum, Nitrum, Nitras lixiviae, Sal nitri, Salpeter.

Zusammensetzung. 1 Aeq. Salpetersäure verbindet sich mit 1 Aeq. Kaliumoxyd zu salpetersaurem Kaliumoxyd = $KaO.NO_5$.

Vorkommen. Salpeter entsteht als ein Product der Zersetzung thierischer Stoffe im Boden. Zuweilen kann man für mächtige Salpeterbildungen das Vorhandensein thierischer Stoffe nicht nachzuweisen, wie z. B. auf

Ceylon und in Centralamerika. Wahrscheinlich bilden sich bei Anwesenheit starker freier oder kohlensaurer Basen und Ozon salpetersaure Salze aus dem Stickstoff der Luft.

Darstellung, Die Bereitung des Salpeters ist Gegenstand grosser Fabrikanlagen. Sie gründet sich darauf, dass durch die Zersetzung thierischer Substanzen an der Luft bei Anwesenheit von kohlensaurer Kali- und Kalkerde salpetersaures Kali und salpetersaure Kalkerde gebildet, aus welcher letzteren dann durch kohlensaures Kali salpetersaures Kali und kohlensaure Kalkerde gebildet wird. Zu solchem Zweck schichtet man unter einem Dache thierische Stoffe, Abgänge aller Art, mit Dammerde, kohlensaurer Kalkerde und Pflanzen, die das Gemenge poröser machen, in grossen Wänden auf einer Unterlage von wasserdichtem Thon auf und überlässt dieselben der jahrelangen Einwirkung der Luft. Sobald sich eine hinreichende Menge salpetersaure Salze gebildet haben, wird der Erdhaufen mit Wasser ausgelaugt. Die Lösung wird abgedampft in derselben Art, wie dies in Salinen geschieht. Sobald sie eine hinlängliche Concentration erhalten hat, mit Potasche aufgekocht, geklärt und krystallisirt. Man erhält auf diese Art nur sehr unreinen Salpeter. — Die grösste Menge des im Handel vorkommenden Salpeters wird entweder durch Reinigen, Raffiniren, des ostindischen Salpeters oder aus salpetersaurem Natron, Chili-, Natron-Salpeter, durch Zersetzung mit Chlorkalium oder kohlensaurem Kali gewonnen. Am vortheilhaftesten geschieht die Bereitung vermittelst Chlorkalium 1 Aeq. 74 Gewichtsthl. Chlorkalium und 1 Aeq. 85 Gewichtsthl. salpetersaures Natron werden, jedes für sich, gelöst, geklärt, und die Lösungen kochend zusammengebracht und weiter gekocht. Es bildet sich hierbei Chlornatrium, welches ausfällt und aus der kochenden Lösung ausgekrückt wird, während salpetersaures Kali in Lösung bleibt, klar abgelassen und krystallisirt wird. Wendet man kohlensaures Kali und salpetersaures Natron an, so bildet sich kohlensaures Natron, welches durch das Kochen als kohlensaures Natron mit 1 Aeq. Wasser ausgeschieden wird, während salpetersaures Kali in Lösung bleibt. Die Krystalle werden durch Abwaschen von dem Chlornatrium gereinigt. Vollkommen geschieht dies noch, wenn man die Lösung des salpetersauren Kali während des Erkaltens durch fortwährendes Rühren in ein feines krystallinisches Pulver verwandelt und dieses auswäscht. Dieser so gewonnene Salpeter ist bis auf Spuren von Chlornatrium ganz rein.

Zum pharmaceutischem Gebrauche soll er nochmals umkrystallisirt und im Falle er Kalk- oder Magnesiasalze enthalten sollte, der kochenden Lösung etwas reines kohlensaures Kali zugesetzt werden. Sodann soll die filtrirte Lösung bis zum Erkalten gerührt, die erhaltene feinkörnige Salzmasse auf einen Trichter durch Auswaschen mit kleinen Portionen destillirten Wassers von der Mutterlauge befreit und dann getrocknet und zerrieben werden.

Eigenschaften. Salpetersaures Kali stellt ein sehr weisses krystallinisches Pulver vor. Es krystallisirt in farblosen durchsichtigen gestreiften Krystallen. Die Krystallform ist die rhombische Säule. Sie enthalten kein Wasser, verwittern nicht an der Luft, haben ein spec. Gew. 1,93 und lösen sich in weniger als der Hälfte ihres Gewichtes kochenden, und in etwas mehr als 3 Theile kalten Wassers auf. Salpetersaures Kali soll sich klar lösen und ausser einer Spur von Chlor keine Verunreinigungen zeigen. Von metallischen Verunreinigungen soll es ganz frei sein.

Verwendung. Salpetersaures Kali ist in seiner technischen Verwendung fast ganz durch das viel billigere und an Salpetersäure reichere salpetersaure Natron verdrängt worden. Nur zum Schiesspulver und zu

Feuerwerken ist Kalisalpeter nicht zu entbehren. Schiesspulver ist ein feucht gestampftes, gepresstes, dann gekörntes Gemenge von salpetersaurem Kali, Schwefel und Kohle, und zwar von den beiden letztern $^1/_6$ auf ein Theil Salpeter. Werden salpetersaures Kali, Kohle nnd Schwefel zusammen verbrannt, so wird die Salpetersäure ganz zersetzt. Aus ihrem Sauerstoff, dem Sauerstoff des Kaliumoxyds und aus der Kohle bildet sich Kohlensäure, diese und das Stickgas der Salpetersäure werden frei und das Kalium tritt an den Schwefel zu Schwefelkalium. Auf der plötzlichen und heftigen Erzeugung eines 2—3000 mal das Volumen des Schiesspulvers übertreffenden Volumens gasförmiger Kohlensäure und Stickgases beruht die Wirkung des Schiesspulvers. Erhöht wird die Anwendung des Schiesspulvers, des Mönches Schwarz Erfindung, durch seine leichte Entzündlichkeit.

Kaliumoxyd und Kohlensäure

verbinden sich

1 Aeq. Kaliumoxyd und 1 Aeq. Kohlensäure zu kohlensaurem Kaliumoxyd $KaO.CO_2$.

2 Aeq. Kaliumoxyd und 3 Aeq. Kohlensäure zu anderthalb kohlensaurem Kaliumoxyd $2\,KaO.3CO_2$.

1 Aeq. Kaliumoxyd und 2 Aeq. Kohlensäure zu doppeltkohlensaurem Kaliumoxyd $KaO.2CO_2$.

Kohlensaures Kaliumoxyd.

$KaO.CO_2$.

Synon. Kali carbonicum, Carbonas lixiviae. Alkali vegetabile. Sal tartari. Kohlensaures Kali. Pottasche. Weinsteinsalz.

Zusammensetzung. 1 Aeq. Kaliumoxyd vereinigt sich mit 1 Aeq. Kohlensäure zu neutralem kohlensaurem Kaliumoxyd $KaOCO_2$.

Vorkommen. Kohlensaures Kali ist in der Asche der Pflanzen, namentlich in der Asche der Hölzer enthalten. In dem Safte der Pflanzen ist das Kali, neben schwefelsaurem Kali, an Pflanzensäuren gebunden. Diese pflanzensauren Verbindungen werden bei dem Verbrennungsprocesse zerstört und geben kohlensaure Salze.

Darstellung. Zu gleicher Zeit mit kohlensaurem Kali kommt schwefelsaures und kieselsaures Kaliumoxyd, ausserdem Chlorkalium, Natron-, Kalkerde- und Magnesia-Verbindungen in der Asche der Pflanzen vor. Aus der Pflanzenasche wird kohlensaures Kali gewonnen und die Trennung von den eben angeführten anderweitigen Bestandtheilen ist die Aufgabe, die man bei der Darstellung des kohlensauren Kalis zu erfüllen hat. Nach der Art der Gewinnung desselben und nach dem Verhältniss der Reinheit nennt man das in der pharmaceutischen Praxis verwendete Salz: rohes, gereinigtes und reines kohlensaures Kaliumoxyd.

Rohes kohlensaures Kaliumoxyd. Kali carbonicum crudum. Cineres clavellati. Pottasche (Pott plattdeutsch der Topf). Es wird vorzugsweise in Russland, Nordamerika, Ungarn, Illyrien und Deutschland, sonst wohl überall, wo noch Pflanzenund Pflanzenkohlen als Feuerungsmaterial verwendet werden, gewonnen. Die Operation beruht einfach darauf, dass die in den Pflanzensäften an das Kali gebundenen organischen Säuren durch die Verbrennung zerstört werden, dass dadurch diese und die Holzfasern in Kohlensäure und Wasser zerfallen und dass die erstere mit dem Kalihydrat zu kohlensaurem Kali sich verbindet. Die erhaltene Asche wird kochend ausgelaugt

und eingedampft und die von noch unzerstörten Pflanzenresten dunkel gefärbte Salzmasse in Flammenöfen Fig. 220 bei hoher Temperatur bis zur Zerstörung der organischen Bestandtheile geglüht. So wird überall verfahren. aa Fig. 220 sind die Roste, tt die Brücken, über welche die Flamme auf den Heerd c reicht, b b sind die Aschenfälle, über dem Heerd ist ein Trockenraum.

Fig. 220.

Die Unterschiede in der Güte der im Handel vorkommenden Pottaschen rühren nicht von der Bereitungsart, sondern von dem relativen Gehalt der Pflanzenaschen an kohlensaurem Kali und andern Verbindungen her. Keine davon ist reines kohlensaures Kali, alle enthalten ausser kohlensaurem Kali auch Kalihydrat, kohlensaures Natron, schwefelsaures Kali, Chlorkalium, Wasser und mechanisch eingemischte Unreinigkeiten. Die illyrische und amerikanische Perlasche sind verhältnissmässig die reinsten. Amerikanische Steinasche hat ein rothes Ansehen von eingemengtem Eisenoxyd und enthält einen viel grösseren Antheil Kalihydrat als alle anderen, weil sie bei ihrer Bereitung mit Kalkerde ätzend gemacht wird. Im Werthe folgend ist die russische sogenannte Kasanasche. Die schlechteste ist die inländische Pottasche. Diese wird entweder in Gebirgsgegenden aus Farrenkräutern, Sträuchern, nutzlosen Gräsern gewonnen und enthält dann viel schwefelsaures Kali oder sie wird aus der Melasse, dem Rückstande der Runkelrübenzuckerfabrikation gewonnen und enthält in solchem Falle oft bis 20% kohlensaures Natron.

Gereinigtes kohlensaures Kali. Kali carbonicum depuratum.

Darstellung. Gleiche Theile gute rohe Pottasche und Wasser, oder zwei Theile Wasser auf ein Theil Pottasche werden mit einander einige Zeit in Berührung gelassen und die klare Lösung abgedampft. Die erhaltene trockne Salzmasse wird nach einigen Pharmacopoeen nochmals in gleichen Theilen Wasser gelöst, stehen gelassen, die klare Lösung abgedampft und das trockene Salz zerrieben.

Eigenschaften. Gereinigtes kohlensaures Kali soll ein trocknes, sehr weisses, in gleichem Gewicht kalten destillirten Wasser klar lösliches Pulver sein. An der Luft wird es leicht feucht. Von Schwefelsäure, Chlor und Kieselsäure soll es nur Spuren enthalten.

Reines kohlensaures Kali. Kali carbonicum purum s. e. Tartaro.

Darstellung. Zu den meisten pharmaceutischen Zwecken ist das gereinigte kohlensaure Kali hinlänglich rein. Dagegen verlangen einige Verwendungen, namentlich die Verwendung des kohlensauren Kali zu analytischen Zwecken ein noch reineres Salz. Insbesondere ist es das Chlorkalium, das man zu trennen sucht und das bei dem nur gereinigten kohlensaurem Kali immer eine Hauptverunreinigung bildet. Zu solchem Zweck verwendet man das reine doppeltweinsaure Kali. Es ist dies eine schwer lösliche Verbindung, die sich aus dem Weine absondert und durch Umkrystallisiren fast ganz frei von schwefelsauren- und Chlorverbindungen erhalten wird. Der Process der Darstellung gründet sich darauf, dass Weinsäure, wie alle organischen Säuren, Kohlenstoff enthält und bei ihrer Verbrennung Kohlensäure giebt, welche, im Falle man die Weinsteinsäure, an Kali gebunden, der Verbrennung aussetzt, an das Kali zu kohlensaurem Kali tritt. Zur Darstellung wendet man nun entweder nur doppeltweinsaures Kali an, und verbrennt dieses für sich in Tiegeln, Töpfen, oder im offenen Feuer, oder man setzt, wie einige Pharmacopoeen verlangen, noch reines salpetersaures Kali hinzu, durch welches der Process der Verbrennung und

Kohlensäurebildung durch den Sauerstoff der sich zersetzenden Salpetersäure noch gefördert wird. In letzterem Falle geschieht die Verbrennung unter Verpuffung. Man formt die Masse kegelförmig in der Mitte eines geräumigen blanken eisernen Kessels und zündet sie an der Spitze mit einer Kohle an. Dabei hat man sich vorzusehen, dass sich die Verbrennung auf alle Theile gleichmässig ausdehnt. Die erhaltene kohlige Masse wird nach dem Erkalten mit destillirtem Wasser angerührt, damit einige Zeit in Berührung gelassen, filtrirt und zur Trockniss verdampft und rasch verwahrt.

Eigenschaften. Es stellt das reine kohlensaure Kali ein ganz weisses trocknes Pulver dar. An der Luft zerfliesst es. Es muss in gleichen Theilen Wasser vollkommen löslich sein, nur ganz unbedeutende Spuren von Chlor- und Schwefelsäure-Verbindungen enthalten und ganz frei von Metallen sein, ausgenommen eine Spur Eisen. Die bayr. Pharm. gestattet die Anwesenheit einer Spur Kalk.

Verwendung. Die technische Verwendung des gereinigten und reinen kohlensauren Kali beschränkt sich wohl zumeist auf die pharmaceutische Technik. Die technische Verwendung der Pottasche ist in neuester Zeit bedeutend durch die Verwendung der Soda beeinträchtigt worden. Dabei sind zwei Umstände die Veranlassung, die enorme Vertheuerung der Brennmaterialien, aus denen die erstere gewonnen wird, welche Erhöhung sich natürlich auch auf die Pottaschenpreise erstreckt und die massenhafte Erzeugung der bei weitem reineren und billigeren Soda. Diese ersetzt die Pottasche schon in den allermeisten Fällen. Nur zur Darstellung der Kalisalze, des Salpeters, Kalialaun, zur Darstellung des böhmischen Glases, des Blutlaugensalzes, der Schmierseifen etc. ist Pottasche nicht zu entbehren.

Saures kohlensaures Kaliumoxyd.

$$KaO.CO_2 + HO.CO_2.$$

Synon. Kali bicarbonicum. Doppeltkohlensaures Kali. Kali carbonicum acidulum.

Zusammensetzung. Neutrales kohlensaures Kali verbindet sich, wo es Kohlensäure findet, mit noch einem Aeq. derselben und Wasser zu doppeltkohlensaurem Kaliumoxyd. Dieses besteht aus 1 Aeq. Kaliumoxyd, 2 Aeq. Kohlensäure und 1 Aeq. Wasser in folgender Zusammensetzung: $KaO . CO_2 + HO . CO_2$.

Darstellung. Wenn kohlensaures Kali in Lösung oder auch in halb zerflossenem Zustande in Maischräumen oder Kellern, wo gährende Getränke aufbewahrt werden, steht, so geht jene Verbindung vor sich. Noch rascher ist dies der Fall, wenn man Kohlensäure in die Lösung leitet. Man entwickelt diese aus reinem kohlensaurem Kalk und verdünnter Schwefelsäure, wäscht sie und leitet davon in eine Lösung von reinem einfach kohlensaurem Kali, so lange bis schwefelsaure Magnesialösung davon nicht mehr getrübt wird; sodann wird krystallisirt, die Krystalle werden abgewaschen, rasch zwischen Fliesspapier getrocknet und aufbewahrt. Die Wärme, welche man anwendet, um die übrig gebliebene Flüssigkeit abzudampfen darf 30° nicht überschreiten.

Eigenschaften. Doppelt kohlensaures Kali bildet farblose durchsichtige Krystalle. Die Krystallform ist die gerade rhomboidische Säule oder Tafel. Es löst sich in 4 Theilen kalten Wassers. Diese Lösung reagirt nur schwach alkalisch und darf aus schwefelsaurer Magnesialösung keinen Niederschlag fällen. Doppelt kohlensaures Kali und schwefelsaure Magnesia

geben schwefelsaures Kali und doppeltkohlensaure Magnesia, welche in Wasser löslich sind. War einfach kohlensaures Kali eingemengt, so wird einfach kohlensaure Magnesia mit Magnesiahydrat gebildet, diese ist in Wasser unlöslich und giebt einen Niederschlag. Die Krystalle sind luftbeständig, schmecken mild salzig, nicht alkalisch. Sie müssen frei von Chlor- und Schwefelsäure-Verbindungen, von Kalk und Metallen sein, wie dies von dem reinen kohlensaurem Kali verlangt wird, aus welchem sie bereitet werden müssen.

Kaliumoxyd und Schwefelsäure

verbinden sich

1 Aeq Kaliumoxyd und 1 Aeq. Schwefelsäure zu neutralem schwefelsaurem Kaliumoxyd $KaO.SO_3$.

1 Aeq. Kaliumoxyd und 2 Aeq. Schwefelsäure zu saurem schwefelsaurem Kaliumoxyd $KaO.2SO_3$.

Schwefelsaures Kaliumoxyd.

$KaO.SO_3$.

Synon. Kali sulphuricum, Sulphas lixiviae, Arcanum duplicatum, Tartarus vitriolatus, Sal polychrestum Glaseri, Schwefelsaures Kali.

Zusammensetzung. 1 Aeq. Schwefelsäure und 1 Aeq. Kaliumoxyd giebt schwefelsaures Kaliumoxyd $= KaO.SO_3$.

Vorkommen. Einfach schwefelsaures Kali ist in geringem Verhältnisse in dem Safte und der Asche fast jeder Pflanze, besonders aber in der der Bäume enthalten. Ausserdem ist es ein Bestandtheil der Mineralwässer, der Brunnenwässer, besonders jener, die über Thonlager gehen, des Meerwassers und der Salzsoolen.

Darstellung. Die Bereitung gründet sich auf die Zersetzung eines andern Kaliumoxydsalzes durch Schwefelsäure. Gewöhnlich wird es als Nebenprodukt gewonnen und zwar hauptsächlich bei der Bereitung von Salpetersäure. Die hierbei erhaltenen Rückstände werden, wenn sie aus doppeltschwefelsaurem Kaliumoxyd bestehen, mit kohlensaurem Kaliumoxyd gesättigt und zur Krystallisation gebracht. Das rohe schwefelsaure Kali wird nochmals gelöst und krystallisirt.

Eigenschaften. Schwefelsaures Kaliumoxyd besteht aus farblosen, durchsichtigen, aneinander zu Krusten gereihten Krystallen. Die Krystallform ist die rhombische Säule. Spec. Gew. 2,40. In Wasser ist es schwer löslich, 1 Theil in 10 Theilen. Es ist geruchlos, schmeckt bitterlich salzig. Kohlensaures Kaliumoxyd und Schwefelammonium dürfen keine Niederschläge darin erzeugen.

Saures schwefelsaures Kaliumoxyd.

$KaO.2SO_3$.

Synon. Kali bisulphuricum, Kali sulphuricum acidulum.

Zusammensetzung. 1 Aeq. Kaliumoxyd und 2 Aeq. Schwefelsäure geben saures oder doppelt schwefelsaures Kaliumoxyd $KaO.2SO_3$.

Darstellung. Es wird gleichfalls fast nur aus Rückständen gewonnen. Doch wird es auch dargestellt, indem man schwefelsaures Kaliumoxyd mit noch einem Aeq. Schwefelsäure zusammenbringt, löst, filtrirt, und zur Krystallisation bringt.

Eigenschaften. Die Krystallform des doppelt schwefelsauren Kaliumoxydes sind Prismen. Diese sind zumeist in Gestalt von Nadeln aneinander ge-

reiht. Aus sehr concentrirter Lösung erhält man rhomboëdrische Säulen. Doppelt schwefelsaures Kaliumoxyd ist leicht schmelzbar, leicht löslich in Wasser. Aus sehr verdünnten Lösungen krystallisirt einfach schwefelsaures Kaliumoxyd heraus. Es ist weiss, schmeckt sauer.

Verwendung. Als Arzneimittel wird es wenig verwendet; zuweilen verwendet man es zur Darstellung von Riechsalz und zur Bereitung von Essigsäure.

Chlorsaures Kaliumoxyd.

$KaO . ClO_5$.

Synon. Kali chloricum, Kali oxymuriaticum, Kali muriaticum oxygenatum, Chlorkali, chlorsaures Kali.

Zusammensetzung. Chlorsaures Kaliumoxyd ist zusammengesetzt aus 1 Aeq. Chlorsäure und 1 Aeq. Kaliumoxyd.

Darstellung. Chlorsaures Kali wird in grossen Mengen in eigenen Fabrikanlagen dargestellt. Die Darstellung beruht darauf, dass Chlor, wenn es in eine concentrirte heisse Lösung von ätzenden oder kohlensauren Kali geleitet wird, chlorsaures Kaliumoxyd und Chlorkalium bildet. Sind die Lösungen verdünnt und stark abgekühlt, so bildet sich nur unterchlorigsaures Kaliumoxyd und Chlorkalium. Um das Zerfallen des möglicherweise gebildeten unterchlorigsauren Kaliumoxydes zu veranlassen, kocht man nach der Einleitung von Chlor die Lauge nochmals auf.

Zur Darstellung wählt man gewöhnlich Lösungen von kohlensaurem Kaliumoxyd von 35° B. Die Gasentwicklungsröhren sind von Blei. Es bilden sich immer auf 1 Aeq. chlorsaures Kali 5 Aeq. Chlorkalium. Auch in der heissen Lauge scheidet sich, wegen seiner grossen Unlöslichkeit, gleichzeitig mit der Bildung, chlorsaures Kali aus. Man hat daher nöthig Gasentwicklungsröhren von sehr weitem Durchmesser zu verwenden. Nach der vollständigen Sättigung mit Chlor, und nachdem die Lösung bis zum Sieden erhitzt worden ist, wird sie zur Krystallisation gestellt. Die entstandenen Krystalle werden gesammelt und gut abgewaschen. Dieses rohe chlorsaure Kali enthält immer noch Chlorkalium beigemengt. Behufs seiner Reinigung wird es nochmals in der geringsten Quantität kochenden Wassers gelöst, krystallisirt und die Krystalle gut abgewaschen und getrocknet.

Eigenschaften. Chlorsaures Kaliumoxyd krystallisirt in kleinen weissen, perlmutterglänzenden Krystallen. Die Krystallform ist die rhombische Säule. Das specifische Gewicht 1,98. Es löst sich in 17—18 Th. kalten und in gleichen Theilen kochenden Wassers. Durch Glühen wird es unter Abgabe von Sauerstoff in Chlorkalium verwandelt. Sind organische Körper dabei anwesend, so geht diese Bildung von Chlorkalium schon bei viel niedriger Temperatur unter heftigem Verpuffen vor sich. Dasselbe geschieht durch alle desoxydirende Körper. Durch Schwefelsäure wird chlorsaures Kali zersetzt, es bildet sich schwefelsaures Kali und aus der Chlorsäure Ueberchlorsäure und eine gasartige ausserordentlich leicht zerfallende Verbindung von ClO_4, welche durch die bei der chemischen Verbindung der Schwefelsäure mit dem Kali entstandene hohe Temperatur unter heftiger Explosion in Chlor und Sauerstoff zerfällt. Es ist daher bei der Verwendung des chlorsauren Kali bei Versuchen zu steter Vorsicht zu rathen.

Für den pharmaceutischen Gebrauch ist es gestattet das chlorsaure Kali durch Umkrystallisiren des käuflichen Salzes zu bereiten. Das reine Salz soll so frei wie möglich von Chlorkalium sein.

Verwendung. In der Technik wird chlorsaures Kali vielfach zu

Feuerwerkskörpern, farbigen Flammen etc. verwandt. Es beruht dies auf der eben angedeuteten Eigenschaft sich zu zersetzen und das rasche Verbrennen der Körper zu bewirken. Man muss sich bei diesem Gebrauche besonders davor hüten chlorsaures Kali mit Schwefelverbindungen zusammen zu reiben. Schon mancher hat dabei seine Augen eingebüsst. Auch zu Zündhölzchen wurde es früher vielfach verwendet. Bei den sogenannten chemischen Feuerzeugen beruht die Entzündung durch die heftig vorgehende Zersetzung des chlorsauren Kali welche durch Schwefelsäure bewirkt wird. In den Zündfläschchen ist Asbest, mit wenig Schwefelsäure befeuchtet, zu einer compacten festen Masse zusammengestossen. Auf den Zündhölzchen befindet sich ein durch Eintauchen erzeugter Knopf von Schwefel und darüber eine Lage von chlorsaurem Kali, welches mit Harz, Lycopodium und Gummilösung angerieben, aufgetragen und getrocknet wird. Schwefelsäure tritt bei dem Gebrauche an das Kaliumoxyd, scheidet die Chlorsäure ab und bewirkt durch die dabei entstehende Temperatur auch deren Zersetzung. Der frei werdende Sauerstoff oxydirt heftig den vorhandenen Schwefel und entzündet denselben.

Chlorsaures Kali bildet auch mit Knallquecksilber die Füllung der Zündhütchen. Endlich ist chlorsaures Kali eine der besten Quellen zur Darstellung von Sauerstoff.

Kaliumoxyd und unterchlorige Säure

verbinden sich:

1 Aeq. Kaliumoxyd und 1 Aeq. unterchlorige Säure zu unterchlorigsaurem Kaliumoxyd $KaO.ClO$.

Kaliumoxyd und Ueberchlorsäure

verbinden sich:

1 Aeq. Kaliumoxyd und 1 Aeq. Ueberchlorsäure zu überchlorsaurem Kaliumoxyd $KaO.ClO_7$.

Arsenigsaures Kaliumoxyd.

$2KaO.AsO_3$.

Synon. Kali arsenicosum.

Zusammensetzung. 1 Aeq. arsenige Säure wird mit 2 Aeq. Kaliumoxyd verbunden arsenigsaures Kaliumoxyd $2KaO.AsO_3$,

Darstellung. Kohlensaure und ätzende Alkalien geben mit arseniger Säure in Verbindung, besonders in der Wärme, erstere unter Entweichung von Kohlensäure, arsenigsaure Verbindungen. Um arsenigsaures Kali in Substanz zu erhalten, muss man eine Lösung desselben filtriren und zur Trockne abdampfen. Krystallisirt hat man es noch nicht dargestellt. Arsenigsaures Kali ist als solches nicht officiell, sondern nur in der Lösung.

Arsenigsaure Kalilösung.

Synon. Solutio arsenicalis. Solutio Kali arsenicosi. Solutio arsenicalis Fowleri.

Darstellung. Zerriebene arsenige Säure und reines kohlensaures Kali von jedem 46 Gran werden in einem Kolben mit 8 Unzen destillirtem Wasser so lange gekocht, bis die arsenige Säure vollkommen aufgelöst ist. Die Flüssigkeit wird filtrirt und nach dem Erkalten in einem tarirten

Glase mit einer halben Unze Angelicaspiritus und so viel Wasser gemischt, dass das Gewicht der ganzen Flüssigkeit 12 Unzen beträgt.

Es ist eine etwas opalisirende Flüssigkeit, den Geruch des Angelicaspiritus wiedergebend. Vorsichtig aufzubewahren. 90 Theile enthalten einen Theil arseniger Säure.

Kaliumoxyd und Arsensäure

verbinden sich:

3 Aeq. Kaliumoxyd und 1 Aeq. Arsensäure zu basisch arsensaures Kaliumoxyd $3KaO.AsO_5$.

2 Aeq. Kaliumoxyd, 1 Aeq. Arsensäure und 1 Aeq. Wasser zu neutralem arsensaurem Kaliumoxyd $2KaO.HO.AsO_5$.

1 Aeq. Kaliumoxyd, 1 Aeq. Arsensäure und 2 Aeq. Wasser zu saurem arsensaurem Kaliumoxyd $KaO.2HO.AsO_5$.

Kaliumoxyd und Kieselsäure

verbinden sich in den verschiedensten Verhältnissen zu einer glasartigen Masse. 10 Theile kohlensaures Kaliumoxyd und 15 Theile reine Kieselsäure geben zusammengeschmolzen eine Masse, die sich in kochendem Wasser löst und dann durch Eintrocknen einen glänzenden, festen, sehr unveränderlichen Ueberzug von kieselsaurem Kaliumoxyd giebt. Diese von Fuchs dargestellte Verbindung hat die Bezeichnung Wasserglas erhalten.

Zusammensetzung. Wasserglas ist zusammengesetzt aus 3 Aeq. Kaliumoxyd und 8 Aeq. Kieselsäure $= 3KaO.8SiO_3$.

Verwendung. Wasserglas wird vielfach zum Anstriche von Häusern auch als Waschmittel verwendet.

Kalium und Schwefel

verbinden sich:

1 Aeq. Kalium und 1 Aeq. Schwefel zu Kaliumsulphuret KaS.
1 „ „ „ 2 „ „ „ Kaliumbisulphuret KaS_2.
1 „ „ „ 3 „ „ „ Kaliumtersulphuret KaS_3.
1 „ „ „ 4 „ „ „ Kaliumtetrasulphuret KaS_4.
1 „ „ „ 5 „ „ „ Kaliumpentasulphuret KaS_5.

In den deutschen Pharmacopöen sind zwei verschiedene Schwefelkaliumverbindungen aufgenommen das Kalium sulphuratum und das Kalium sulphuratum pro balneo. In beiden bilden das Kaliumtersulphuret KaS_3 und das Kaliumpentasulphuret KaS_5 die Hauptbestandtheile.

Kalium sulphuratum.

Synon. Hepar sulphuris. Kali sulphuratum. Sulphuretum lixiviae. Schwefelleber.

Zusammensetzung. Kalium sulphuratum ist zusammengesetzt der Hauptmenge nach aus $KaS_3 + KaS_5$.

Darstellung. Die Bereitung von Schwefelleber geschieht durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit kohlensaurem Kali. In der Temperatur, in der dieses geschieht wird das kohlensaure Kaliumoxyd zersetzt. Schwefel tritt an das Kalium, Kohlensäure entweicht. Doch ist dieser Prozess nicht der einzige, der vor sich geht. Der Sauerstoff des Kaliumoxydes oxydirt einen Theil des vorhandenen Schwefels und bildet mit ihm

Schwefelsäure oder schweflige Säure und diese verbinden sich mit einem Theile des Kaliumoxydes zu schwefelsaurem oder schwefligsaurem Kaliumoxyd. Auch richtet sich das Ergebniss, das man erhält, nach den Verhältnissen von kohlensaurem Kaliumoxyd und der Dauer des Schmelzens. Ist Schwefel und kohlensaures Kali in den entsprechenden Verhältnissen vorhanden, und werden diese so lange geschmolzen, bis kein Schäumen der flüssigen Masse mehr bemerkbar ist, so ist alles kohlensaure Kaliumoxyd zersetzt, es befinden sich in dem Produkte nur 3fach Schwefelkalium, 5fach Schwefelkalium und schwefelsaures Kali. Waren aber die Verhältnisse von kohlensaurem Kaliumoxyd grösser, wie dies in mehreren Pharmacopöen der Fall ist, und hat man nicht bis zum vollkommenen gleichmässigen Flüssigwerden erhitzt, so ist das Produkt, je nach den verschiedenen Verhältnissen und Schmelzungsgraden zusammengesetzt: aus 3fach Schwefelkalium, 5fach Schwefelkalium, schwefelsaurem, schwefligsaurem und unzersetztem kohlensaurem Kaliumoxyd. Ist im anderen Falle die Menge des Schwefels grösser, so verbrennt ein Theil Schwefel. Schwefelleber ist schon ein sehr altes und ein sehr vielfach angewandtes Arzneimittel. Sie ist von allen Pharmacopöen aufgenommen. Je nach dem sie zum innern oder äussern Gebrauche bestimmt ist, werden reine oder rohe Substanzen zur Bereitung angewandt. Die preuss. Pharmacopöe lässt einen Theil Schwefel mit 2 Theil kohlensaurem Kali zusammenschmelzen; die öster. Pharm. ändert das Verhältniss für reine und für rohe Materialien; für reine Schwefelleber lässt sie 1 Theil Schwefel mit $1^1/_2$ Theil kohlensaurem Kali, für unreine mit 2 Theil kohlensaurem Kali; die bayr. Pharm. $1^1/_2$ Theil Schwefel mit 2 Theil kohlensaurem Kali, die württemb. Pharm. 1 Theil Schwefel mit $1^1/_2$ Theil kohlensaurem Kali schmelzen. Wie die preuss. geben es die sächs. hannov. schlesw.-holst., kurhess. Pharmacopöen. Am nächsten den zur Bildung von 3fach Schwefelkalium erforderlichen Verhältnisse sind die in der Hamburger- und der badischen Pharmacopöe: 2 Theile Schwefel auf $3^1/_2$ Theile kohlensaures Kali.

Kalium sulphuratum, Kalium sulphuratum prousu interno, Hepar sulphuris prousu interno, wird aus ausgewaschenem Schwefel und reinem kohlensaurem Kali bereitet. Es wird in einer Porzellanschale geschmolzen bis die Masse wie Oel ruhig fliesst, und dann auf einen glatten Stein gegossen, wenn es erkaltet ist, zerstossen und rasch in trockene Gefässe gethan. Es ist von gelblich brauner Farbe, wird leicht feucht, zersetzt sich bei längerem Aufbewahren in feuchter Luft zu unterschwefligsaurem Kali. In Wasser muss es sich vollkommen lösen. Säuren entwickeln darum Schwefelwasserstoff und fällen Schwefel.

Kalium sulphuratum pro balneo s. prousu externo. Es ist hinsichtlich der Bereitung dem obigen ganz gleich, nur dass grössere Mengen und andere Gefässe gewählt werden. Auch enthält das Präparat immer die Verunreinigungen der rohen Stoffe, die dazu verwandt worden sind. Die bad. und bayr. Pharmacopöe führen diese zum äusseren Gebrauch bestimmte Schwefelleber gar nicht auf.

Chlorkalium.

KaCl.

Synon. Kali muriaticum. Kalium chloratum. Digestivsalz.

Zusammensetzung. 1 Aeq. Chlor und 1 Aeq. Kalium bilden Chlorkalium KaCl.

Vorkommen. Es ist ein Bestandtheil der Pflanzenaschen, der Salzsoolen und des Meerwassers.

Darstellung. Chlorkalium ist ein häufig erhaltenes Nebenproduct. Es wird aus dem rohen Salz durch Reinigen oder durch unmittelbare Vereinigung von Kalihydrat oder kohlensaurem Kali und Chlorwasserstoffsäure gewonnen. Im ersteren Falle hat man nöthig die grosse Menge mechanisch eingemengter Unreinigkeiten in der concentrirten Lösung durch Filtriren zu scheiden. Ist aber Eisen in der Verbindung und reagirte sie sauer oder alkalisch, so ist erforderlich, dass man sie genau sättigt, eindampft und glüht, sodann löst und filtrirt und wiederum bis zur Krystallisation eindampft. Bei reinen Materialien ist das Glühen nicht erforderlich.

Eigenschaften. Chlorkalium bildet farblose weisse Krystalle. Die Krystallform ist der Würfel. Es wird an der Luft feucht, löst sich in 3 Theilen kalten und in weniger als 2 Theilen heissen Wassers auf. In hoher Temperatur ist es flüchtig. Spec. Gew. 1,82. Es muss frei von Metallen sein. Schwefelsäure und Chlornatrium sollen so wenig wie möglich darin vorhanden sein.

Die technische Verwendung in den Gewerben beschränkt sich auf die Anwendung bei der Salpeter- und Alaunbereitung. Zu Kältemischungen wird es auch benutzt.

Jodkalium.

KaJ.

Syn. Kalium jodatum. Kali hydrojodinicum. Jodkali.

Zusammensetzung. 1 Aeq. Jod und 1 Aeq. Kalium geben Jodkalium. KaJ.

Darstellung. Die in den deutschen Pharmacopöen angegebenen Bereitungsarten von Jodkalium sind 4 verschiedene. Sie gründen sich im Allgemeinen darauf, dass, da man behufs der Darstellung Jod nicht unmittelbar mit Kalium, sondern nur entweder mit Kalihydrat oder kohlensaurem Kali zusammenbringen kann, sich immer ausser Jodkalium jodsaures Kali bildet, und dieses gebildete jodsaure Kali in Jodkalium verwandelt werden muss.

I. Nach den Vorschriften der preuss. kurh. hamb. bad. schlesw. holst. württemb. Pharmacopöen wird vorerst aus Jod und Eisen durch unmittelbare Berührung vermittelst Wasser eine Verbindung von Eisenjodürjodid oder Eisenjodür gebildet, hiernach durch kohlensaures Kali gefällt, so zwar, dass im ersten Falle Eisenoxyduloxyd, im andern Falle Eisenoxydul niederfällt. Dabei wird ausser Jodkalium noch jodsaures Kali gebildet. Dieses letztere entfernt man dadurch, dass man jodsaures Kali mit Jodwasserstoffsäure zusammenbringt. Diese letztere, die Jodwasserstoffsäure, bereitet man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Jodhaltende Jodkaliumlösung. Hierbei fällt Schwefel nieder, der Wasserstoff verbindet sich mit dem gelösten Jod zu Jodwasserstoffsäure. Diese Jodkalium haltende Jodwasserstoffsäure setzt man der jodsaures Kali haltenden Jodkalium-Lösung zu. Kömmt jodsaures und jodwasserstoffsaures Kali in Berührung, so bildet sich aus dem Sauerstoff der Jodsäure und dem des Kalis mit dem Wasserstoff der Jodwasserstoffsäure Wasser, und das Jod tritt an das Kalium zu Jodkalium.

II. Die sächsische Pharmacopöe schreibt vor, eine Lösung von Jod in Kalihydrat abzudampfen und für sich zu glühen. Jod und Kalihydrat geben Jodkalium und jodsaures Kali, welches letzteres sich durch Glühen zersetzt und Jodkalium bildet.

III. Die hannoverische Pharmacopöe schreibt vor das, durch Behand-

lung von Aetzkali und Jod erhaltene jodsaure Kali durch Schwefelwasserstoffsäure, mithin durch die Bildung von Jodwasserstoffsäure zu zersetzen.

IV. Der in der bayerischen Pharmacopöe vorgeschriebene Vorgang gründet sich darauf, dass das durch Jod und Kaliumhydrat gebildete jodsaure Kali, indem die erhaltene Lösung mit gepulverter Holzkole verdampft und geglüht wird, zu Jodkalium reducirt wird, indem die Kohle durch Bildung von Kohlensäure den Sauerstoff derselben absorbirt.

Die österreichische Pharmacopöe führt Jodkalium als zu kaufendes Präparat an.

Die nähere Darstellung ad I ist folgende: 2 Theile reines Eisen und 6 Theilen Jod werden mit 36 Theilen Wasser übergossen und in einer Porzellanschale unter öfterem Umrühren bei 40—50° erhalten, bis die anfänglich braune Farbe ganz verschwunden ist. Hierauf wird filtrirt, das nicht gelöste Eisen gut abgewaschen, die filtrirte Lösung in die Schale zurück gegossen, und in derselben noch zwei Theile Jod gelöst. Die Flüssigkeit wird erwärmt und allmälig mit einer Auflösung von 5 Theilen reinem kohlensaurem Kali in destillirtem Wasser versetzt bis das Eisenoxyduloxyd vollständig gefällt ist. Das Gemisch wird eine Stunde gekocht, filtrirt, gut abgewaschen und die Flüssigkeit mit so viel Jodwasserstoffsäure versetzt, dass sie vollkommen neutral reagirt. Endlich wird dieselbe in Krystalle gebracht und diese aufbewahrt. — Die hierzu erforderliche Jodwasserstoffsäure bereitet man folgender Art: Jodkalium und Jod von jedem $^1/_2$ Theil werden in 15 Theilen Wasser gelöst und in die Flüssigkeit wird so lange Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis dieselbe farblos geworden ist; das aufgenommene Schwefelwasserstoffgas wird durch gelindes Erwärmen entfernt und die Lösung filtrirt.

Ad II. Aetzkaliflüssigkeit wird mit gleichen Theilen destillirten Wassers gemischt, in einem Porzellangefäss erwärmt, und allmälig Jod zugesetzt, bis die Flüssigkeit rothbraun wird, dann dieselbe bis zur Trockniss abgedampft. Die trockne Masse glüht man, bis sie aufhört zu schäumen, löst sie nach dem Erkalten in destillirtem Wasser auf, filtrirt die Lösung und lässt sie krystallisiren.

Ad III. 1 Theil Jod reibe man in einem Porzellanmörser nach und nach mit Aetzkalilösung bis zur vollkommenen Lösung, vermische dieselbe mit destillirtem Wasser bis zu dem Gesammtgewicht von 8 Theilen, dann leite man durch dieselbe Schwefelwasserstoffgas bis dieselbe farblos geworden, trenne den gefällten Schwefel, und neutralisire die erwärmte Flüssigkeit mit reinem kohlensauren Kali. Die filtrirte Lösung wird zur Trockniss abgedampft.

Ad IV. Reines kohlensaures Kali wird mit Kalkerdehydrat und Wasser ätzend gemacht. Die völlig klar gewordene, noch nicht eingedampfte reine Aetzkalilauge erwärme man gelinde und trage unter Umrühren nach und nach Jod in kleinen Portionen so lange ein, bis die Flüssigkeit eine bleibende braungelbe Farbe angenommen hat. Hierauf gebe man fein gepulverte Holzkohle $^1/_{10}$ vom Gewicht des gebrauchten Jods hinzu und dampfe zuletzt unter Umrühren und Zerreiben die krümliche Masse zur Trockne ein. Das erhaltene Pulver erhitzt man in einem bedeckten eisernen Gefässe bis zum schwachen Glühen, übergiesse das Geglühte nach dem Erkalten mit ungefähr der doppelten Menge destillirten Wasser, filtrire die entstandene Lösung und wasche das auf dem Filtrum Befindliche noch mit etwas destillirtem Wasser aus. Die filtrirte Flüssigkeit lasse man in einer Porzellanschale bis auf ein geringes Volumen verdampfen und krystalliren.

Eigenschaften. Die erforderlichen Eigenschaften des Jodkalium, nach den verschiedenen Bereitungsarten dargestellt, sind nicht ganz diesel-

ben, überwiegend aber folgende: Jodkalium bildet weisse, wasserhelle oder porzellanartige Krystalle. Die Krystallform ist der Würfel. Diese Würfel sind zumeist nicht voll ausgebildet, sondern durch treppenförmige Schichten nur angedeutet. Sie sind in Wasser sehr leicht löslich und auch in Weingeist vollkommen löslich. Sie sollen in trockener Luft nicht feucht werden und sich nicht gelb färben, d. h. sie sollen kein Chlorkalium und kein jodsaures Kali enthalten.

Die Beimischung von Chlorkalium erkennt man an der verschiedenen Löslichkeit des durch salpetersaures Silberoxyd in einer Jodkaliumlösung erzeugten Niederschlages. Jodsilber ist in Aetzammoniak viel schwieriger löslich als Chlorsilber. Versetzt man daher eine Jodkaliumlösung mit salpetersauren Silberoxyd, filtrirt den Niederschlag ab, schüttelt ihn nicht allzu lange mit Aetzammoniaklösung, filtrirt diese davon ab und versetzt das Filtrat mit Salpetersäure, so zeigt ein darin entstehender Niederschlag das Vorhandensein von Chlor an. Jodsaures Kali wird, wenn es in grossen Mengen eingemischt ist, an seiner verschiedenen Löslichkeit in Wasser erkannt. Jodsaures Kali erfordert 14 Theile Wasser zu seiner Lösung, in Weingeist ist es ganz unlöslich. Löst sich daher ein Jodkalium schwer in Wasser, oder nicht ganz in Weingeist, so enthält es grössere Mengen jodsaures Kali. Die Prüfung auf kleinere Mengen jodsaures Kali würde weiter führen, als die vorgeschriebenen Bereitungsarten des Kalium jodatum es erlauben. Metalle kann Jodkalium füglich gar nicht enthalten. Auch von fremden Salzen kann es nur Spuren enthalten, sofern man es krystallisirt und reines kohlensaures Kali verwendet.

Verwendung. Jodkalium wird nur zur Arznei gebraucht, aber die Verwendung hat ausserordentlich bedeutende Dimensionen angenommen. Namentlich werden in Paris grosse Quantitäten gefertigt, Russland bezieht von dort grosse Mengen, aber auch in Deutschland Stuttgart, Berlin etc. wird es fabrikmässig gefertigt.

Bromkalium.

KaBr.

Synon. Kalium bromatum. Kal. hydrobromicum.

Zusammensetzung. 1 Aeq. Brom vereinigt sich mit 1 Aeq. Kalium zu Bromkalium = KaBr.

Darstellung. Das Verhalten des Broms zu Kalium und den ätzenden und kohlensauren Alkalien ist ganz dem Verhalten des Jods zu diesen analog. Es muss hinsichtlich desselben auf die umstehende Seite verwiesen werden. Die Reihe der Bereitungsarten, die dort für das Jodkalium angegeben ist, würde auch für das Bromkalium anzuwenden sein. Von diesen kann indess hier nur von jener die Rede sein, die durch ihre Aufnahme in eine deutsche Pharmacopoë officinell geworden ist. Es ist die der bayer'schen Pharmacopoë. Diese schreibt vor das Bromkalium analog dem Jodkalium durch Behandeln des Broms mit ätzender Kalilauge, Abdampfen und Glühen mit Kohle zu bereiten.

Gleich dem Vorgange bei der Darstellung von Jodkalium besteht der des Bromkaliums darin, dass Bromkalium und bromsaures Kali gebildet und dieses durch den Einfluss der Kohle zu Bromkalium reduzirt wird, während Kohle mit dem aufgenommenen Sauerstoff Kohlensäure und Kohlenoxyd bildet.

Brom wird in gelind erwärmte Kalilauge getragen, bis diese eine bleibend röthliche Färbung angenommen hat. Der Lösung wird $^1/_8$ Theil

des Gewichtes des angewandten Broms Kohlenpulver zugesetzt, abgedampft in einem eisernen Gefässe schwach geglüht, aufgelöst und krystallisirt.

Eigenschaften. Bromkalium ist ein weisses farbloses Salz. Die Krystallform ist der Würfel. Es ist in 4 Theilen Wasser löslich, wird an der Luft nicht feucht, schmeckt widerlich salzig, stechend. Die Lösung muss neutral sein und beim Vermischen mit Chlorwasserstoff farblos bleiben. Chlor darf Bromkalium nicht enthalten. Der braunrothe Dampf der sich entwickelt, wenn Bromkalium mit der Hälfte chromsauren Kali und der anderthalbfachen Menge concentrirter Schwefelsäure erhitzt wird, muss aufgefangen in ätzender Kalilauge keine gelbliche, Chromsäure verrathende, sondern eine klare Lösung geben.

Kalium und Fluor

verbinden sich:

1 Aeq. Kalium und 1 Aeq. Fluor zu Fluorkalium KaFl.

Natrium.

Na = 23.

Synon. Natronium. Sodium. Natronmetall.

Davy hat Natrium zuerst dargestellt.

Vorkommen. Natrium ist in seinen Verbindungen ausserordentlich verbreitet. Am mächtigsten tritt es in seiner Verbindung mit dem Chlor als Kochsalz auf. Aber auch als schwefelsaures, kohlensaures, boraxsaures und salpetersaures Natriumoxyd ist es in grösseren Massen vorhanden als das Kalium. In Bezug auf sein Vorkommen im organischen Reiche scheint Natrium und dessen Verbindungen mehr für den Haushalt des animalischen Organismus bestimmt zu sein. Chlornatrium ist ein sehr wichtiges Erforderniss für den Ernährungs- und Entwickelungsprozess des Menschen. Wir salzen nicht umsonst unsere Suppe.

Darstellung. Die Darstellung des Natriums geschieht aus der Verbindung seines Oxydes mit Kohlensäure, dem reinen kohlensauren Natron, in Vermischung mit Kohle. Die Bereitung und der Vorgang ist genau so wie bei der Darstellung des Kaliums.

Eigenschaften. Natrium steht auch hinsichtlich seiner Eigenschaften dem Kalium sehr nahe. Es ist ein wenig schwerer, sein spec. Gew. = 0,97. Seine Verwandtschaft zum Sauerstoff ist geringer als die des Kaliums. Wasser zersetzt es demnach auch weniger heftig, der entweichende Wasserstoff wird nur entzündet, wenn das Wasser erwärmt worden war. Es schmilzt erst bei 90°, destillirt weniger leicht und brennt mit gelber Flamme.

Natrium und Sauerstoff

verbinden sich:

1 Aeq. Natrium und 1 Aeq. Sauerstoff z. Natriumoxyd NaO.
1 „ „ „ 3 „ „ „ Natriumhyperoxyd NaO_3.

Natriumoxydhydrat.

NaO.HO.

Synon. Natrum hydricum. Natrum causticum. Natronhydrat. Aetznatron.

Zusammensetzung. 1 Aeq. Natriumoxyd und 1 Aeq. Wasser geben Natriumoxydhydrat NaO.HO.

Die Darstellung ist ganz der des Kaliumoxydhydrates gleich.

Im pharmaceutischen Gebrauche kommt Natriumoxydhydrat weniger vor. Officinell ist Liquor natri hydrici seu natri caustici.

Desto mehr bedarf es der Analytiker und Techniker. Angewendet wird es als Lösung und als trockenes Salz.

Natriumoxyd-Lösung. Liquor natri hydrici seu caustici.

Darstellung. Natriumoxydlösung wird bereitet wie die Kaliumoxydhydratlösung. Auf zwei Theile krystallisirtes kohlensaures Natriumoxyd werden 10 Theile Wasser und $^3/_4$ Theile Calciumoxyd verwandt. Spec. G. 1,33. Gehalt an Natriumoxydhydrat der dritte Theil des Gewichtes.

Natriumoxydlösung ist eine farblose, ätzende Flüssigkeit.

Trockenes Natriumoxydhydrat wird durch Abdampfen der Lösung in einem silbernen Kessel gleich dem trockenen Kaliumoxydhydrat bereitet.

Eigenschaften. Natriumoxydhydrat ist in seinen Eigenschaften dem Kaliumoxydhydrat gleich.

Verwendung. Seine Verwendung ist sehr mannigfach, in der Wollenindustrie, der Seifenfabrikation, zu Wasserglas etc.

Salpetersaures Natriumoxyd.

$NaO.NO_5$.

Synon. Salpetersaures Natron. Natrum nitricum. Chili- oder Natron-Salpeter. Kubischer Salpeter.

Zusammensetzung. 1 Aeq. Salpetersäure und 1 Aeq. Natriumoxyd bilden salpetersaures Natriumoxyd $= NaO.NO_5$.

Vorkommen. Es findet sich in ausserordentlich grosser Ausdehnung in Südamerika gebildet, in geringer Tiefe unter Lager von Thon. Aus dem Hafen von Iquique (südliches Peru) werden jährlich für circa 6 Millionen Thaler, über 60,000 Tonnen, ausgeführt.

Das in den Handel kommende rohe Salz ist ein schmutziges, mehr oder weniger grobkörniges Salz, wird von den Unreinigkeiten durch Umkrystallisiren leicht befreit, und giebt ein schön krystallisirtes fast reines Salz. Man muss die erhaltenen Krystalle abwaschen.

Eigenschaften. Salpetersaures Natron bildet farblose durchsichtige Krystalle. Die Krystallform ist das Rhomboëder. Das spec. Gew. ist 2,1. Die Krystalle schmecken kühlend salzig, sind in 2 Theilen kalten und in der Hälfte ihres Gewichtes kochenden Wassers löslich. Sie müssen frei von Magnesia und Kalksalzen und fast frei von Chlor- und Schwefelsäureverbindungen, ganz frei von Metallen sein.

Verwendung. Die grössere Verwendung in der Technik verdankt Natronsalpeter seiner grösseren Billigkeit und dem Umstande, dass trotz seiner niedrigeren Preise Natronsalpeter in demselben Gewichte mehr Salpetersäure enthält als Kalisalpeter. Zur Schiesspulverbereitung kann er deswegen nicht verwandt werden, weil er in feuchter Luft Wasser anzieht.

Natriumoxyd und Arsensäure

verbinden sich

2 Aeq. Natriumoxd, 1 Aeq. Arsensäure und 1 Aeq. Wasser zu neutralem arsensauren Natriumoxyd $2NaO.HO.AsO_5$.

Die Lösung von neutralem arsensaurem Natriumoxyd in Wasser ist Liquor arsenicalis Pearsonii.

Natriumoxyd und Kohlensäure

verbinden sich:

1 Aeq. Natriumoxyd und 1 Aeq. Kohlensäure zu kohlensaurem Natriumoxyd $NaO . CO_2$.
2 Aeq. Natriumoxyd und 3 Aeq. Kohlensäure zu anderthalb kohlensaurem Natriumoxyd $2 NaO . 3 CO_2$.
1 Aeq. Natriumoxyd und 2 Aeq. Kohlensäure zu doppelt kohlensaurem Natriumoxyd $NaO . 2 CO_2$.

Kohlensaures Natriumoxyd.

$NaO . CO_2$

Synon. Natrum carbonicum. Carbonas sodae. Kohlensaures Natron. Soda.

Zusammensetzung. 1 Aeq. Natriumoxyd und 1 Aeq. Kohlensäure geben kohlensaures Natriumoxyd $NaO . CO_2$. Mit 10 Aeq. Krystallwasser, krystallisirtes kohlensaures Natriumoxyd $NaO . CO_2 + 10$ aq.

Vorkommen. Man findet kohlensaures Natron gebildet in der Natur an manchen Stellen aus der Erde wittern, z. B. auf der Debrecziner Haide in Ungarn und in einigen Seen, z. B. in Aegypten und in den meisten Mineralquellen. Auch im Pflanzen- und Thierreiche.

Darstellung. Kohlensaures Natron wird in den Pharmacopöen als rohes, als gereinigtes und als wasserfreies Salz aufgeführt.

Rohes kohlensaures Natron. Rohe Soda. Rohe Soda wird in überaus grossartigem Maasse dargestellt. Früher wurde sie ausschliesslich durch Einäschern der See- und Seestrandpflanzen gewonnen. Diese enthalten, nicht wie die Landpflanzen überwiegend Kali-, sondern überwiegend Natronsalze als Bestandtheile ihrer Asche. Salsola- und Salicornia-Arten sind es vorzüglich, aber auch aus den Fucusarten, Laminarien etc. wird behufs der Jodgewinnung Soda erzeugt. Diese Pflanzen werden in Gruben verbrannt, die Asche sintert in schmutzige Klumpen zusammen, die von Spanien aus unter dem Namen Barille, von Frankreich, Narbonne, aus unter dem Namen Blanquette in den Handel kommen. Diese Productionsart ist indess gegenwärtig ganz untergeordnet. Vor der französischen Revolution kannte man nur die eben bezeichnete Bereitungsart. Diese wurde an der Südküste Frankreichs betrieben, aber die dort erzeugte Soda war nicht ausreichend für den Bedarf. Die französischen Glashütten, Bleichereien, Seifenfabriken waren auf ihren Bezug vom Auslande angewiesen. Als nun Frankreich im Jahre 1792 gegen Europa in den Waffen stand, hörte mit diesen Feindseligkeiten auch aller Handelsverkehr auf. Unter den am meisten vermissten Gegenständen war auch die Soda. In Folge dessen erliess der Wohlfahrtsausschuss ein Dekret, worin er die Bürger aufforderte, ihre Ansichten und Erfahrungen über die Sodafabrikation im Inlande, einer zu diesem Zwecke besonders ernannten Commission mitzutheilen. Unter den Vorschlägen, die dieser Commission zugingen, ist der Leblanc's als der praktischte, brauchbarste erwählt worden, und jene Calamität und dieser Vorschlag sind die Veranlassung zu einer der grossartigsten Industriezweige Englands, Frankreichs und Deutschlands geworden. Leblanc's Verfahren, das heute allgemein eingeführt ist, gründet sich darauf, dass Chlornatrium (Kochsalz) mit Schwefelsäure zersetzt schwefelsaures Natron giebt und dass schwefelsaures Natron mit Kohle und kohlensauren Kalk geglüht in kohlensaures Natron verwandelt wird. 1 Aeq. schwefelsaures Natron für sich mit 4 Aeq. Kohle geglüht giebt durch Des-

oxydation der Schwefelsäure und des Natrons 1 Aeq. Schwefelnatrium und 4 Aeq. Kohlenoxyd. Werden 2 Aeq. Schwefelnatrium mit 3 Aeq. kohlensaurem Kalk geglüht, so zersetzt es sich so, dass 2 Aeq. kohlensaures Natron und eine unlösliche Verbindung aus Schwefelcalcium mit Calciumoxyd 2 CaS . CaO gebildet wird.

In den bedeutensten Sodafabriken wird nun vorerst schwefelsaures Natron gewonnen. In eisernen flachen Retorten oder auf Heerden Fig. 221 oder in Cylindern wird Chlornatrium mit Schwefelsäure behandelt, wie dies bei der Bereitung von Chlorwasserstoffsäure angedeutet worden ist.

Fig. 221.

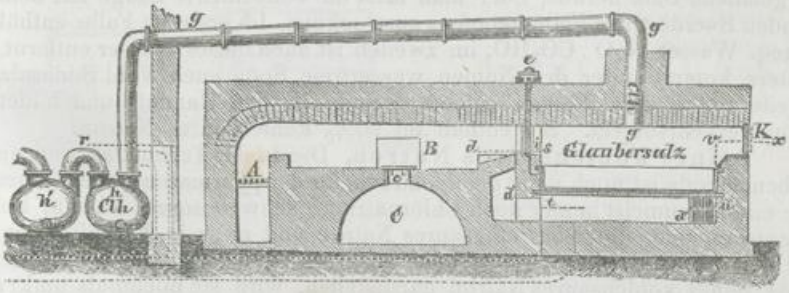
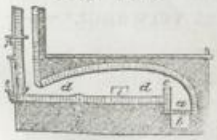


Fig. 221 stellt einen zur Bereitung von Glaubersalz für die Sodafabriken dienenden Ofen dar. Kochsalz und Schwefelsäure werden durch die bei K vx befindliche Oeffnung in die Pfanne gebracht. Chlorwasserstoffsäure entweicht durch das Rohr gg und condensirt sich in den Vorlagen h, h'. Ist die Zersetzung fast beendet, so wird die dickflüssige Masse durch die Verbindungsthür i nach der Abtheilung B gekrückt und hier von dem Feuerheerde A aus stärker erhitzt. Die hier sich noch entwickeltenden Säuredämpfe entweichen mit den Ofengasen durch die Oeffnung d, treten bei d' t unter die Pfanne und bei d' u in unterirdische Kanäle oder in den Schornstein.

Das gewonnene schwefelsaure Natron wird nun, je nachdem man reine oder ordinäre Soda gewinnen will, auf 200 Theile schwefelsauren Natron mit 210 Theilen kohlensauren Kalk und 106 Theilen Kohle, oder auf 240 Theile schwefelsaures Natron mit 200 Theilen kohlensaurem Kalk und 105 Theilen Kohle gemengt und in dem Sodaofen Fig. 222 geglüht. Je grösser das Verhältniss an kohlensaurem Kalk ist, je reiner wird die Soda, umgekehrt bleibt viel Schwefelnatrium und bei Mangel an Kohle schwefelsaures Natron unzersetzt, was bei der Erzeugung der ordinären Sorten von Soda absichtlich geschieht. Die gemengten durch die Thür i eingeschütteten Substanzen werden nun auf dem Heerde d d durch die von a über die Brücke c schlagenden Flammen geglüht. Die Zersetzung geschieht bei hoher Temperatur, das Gemisch schmilzt hierbei. In diesem Zustande wird es von der Oeffnung eg aus umgekrückt. Sobald die Bildung von Kohlenoxydgas aufhört, was man an dem Aufhören des Erscheinens kleiner Gasblasen, die an der Oberfläche der glühenden Masse mit blauer Flamme verbrennen, erkennt, was genau abgepasst werden muss, wird die Masse nach vorherigen anhaltenden Herumkrücken mit eisernen Krücken aus dem Ofen auf Eisenplatten gezogen. Das Product ist die rohe Soda, eine schwarze kohlige Masse, die wesentlich aus einem Gemenge von kohlensaurem Natron und Aetznatron, aus dem ge-

Fig. 222.



bildeten Schwefelcalciumcalciumoxyd und geringeren oder grösseren Mengen unzersetzten schwefelsauren Natron, Schwefelnatrium und Kohle besteht. Behufs der Darstellung krystallisirter oder calcinirter Soda werden die Massen zerschlagen, ausgelaugt und krystallisirt. Um hierbei Schwefelnatrium zu zersetzen, fügt man Kalkwasser hinzu. Die krystallisirte Soda enthält, wenn sie rein ist in 100 Gewichtstheilen 62,9 Gewichtstheile Wasser. Diese sind für den Fabrikanten meistens unwesentlich, auch vertheuern sie den Transport. Man bereitet deswegen aus der krystallisirten Soda oder auch unmittelbar aus der Lauge, die man aus der Auflösung der rohen kohligen Masse erhalten hat, wasserfreie Soda. Es geschieht dies auf zweierlei Weise. Man kocht entweder die Lauge und krückt das niedergefallene Salz heraus, oder man lässt die concentrirte Lauge auf dem glühenden Heerde eines Flammenofens austrocknen. Im ersteren Falle enthält sie 1 Aeq. Wasser $NaO . CO_2HO$, im zweiten ist auch dieses Wasser entfernt. Die erstere kommt unter dem Namen wasserfreie Soda auch wohl Sodasalz, die zweite unter dem Namen calcinirte Soda in den Handel, und bildet das Hauptverkehrsobject. Sie enthält oft 90 % kohlensaures Natron.

Reines kohlensaures Natron. Die in der Technik als rein ausgegebenen Soda ist noch nicht genügend rein für den pharmazeutischen Gebrauch. Sie enthält zumeist immer noch Chlornatrium, schwefelsaures Natron, Schwefelnatrium oder unterschwefligsaures Natron und zwar in Verhältnissen, die für den pharmaceutischen Gebrauch zu gross sind. Um aus der käuflichen Soda reines kohlensaures Natron darzustellen, wird sie nochmals umkrystallisirt. Käufliches krystallisirtes Salz wird in weniger als sein Gewicht betragendem Gewichtsverhältniss siedenden destillirten Wasser aufgelöst, die Lösung filtrirt und krystallisirt, die Krystalle abgewaschen und aufbewahrt.

Eigenschaften. Es sind farblose durchsichtige Krystalle. Die Krystallform ist die schiefe rhombische Säule. Die Krystalle verwittern sehr leicht an der Luft, müssen in zwei Theilen kalten Wassers vollkommen löslich sein, und dürfen ausser Spuren von Chlor und Schwefelsäure keine Verunreinigung enthalten.

Natrum carbonicum siccum. Verwittern diese Krystalle an der Luft, was man dadurch erleichtern kann, dass man sie gröblich zerstösst, so verlieren sie 9 Aeq. Wasser und das zurückbleibende Salz, Natrum carbonicum siccum seu dilapsum ist kohlensaures Natriumoxyd mit 1 Aeq. Wasser. Es muss, anlangend seine Bestandtheile, eben so rein und frei von Chlornatrium und schwefelsaurem Natron sein als das krystallisirte.

Verwendung der Soda. Die technische Verwendung der Soda ist ausserordentlich bedeutend. Die Glasfabrikation, die Seifenfabriken und die Bleichen verbrauchen wohl den grössten Theil, aber auch in sehr vielen anderen chemisch-technischen Fabriken und Gewerben wird theils Soda selbst, theils das daraus dargestellte Natriumoxydhydrat verwandt. —

Saures kohlensaures Natriumoxyd.

$$NaO . CO_2 + HO . CO_2.$$

Syn. Natrum bicarbonicum. Bicarbonas sodae. Natrum carbonicum acidulum. Doppelt kohlensaures Natron.

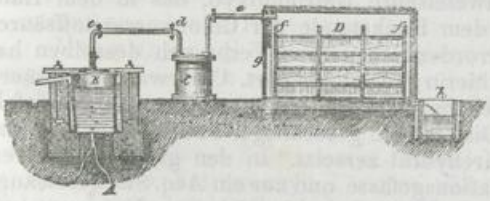
Zusammensetzung. Nimmt einfach kohlensaures Natriumoxyd noch mehr Kohlensäure auf, so entsteht daraus zuerst anderthalb kohlensaures und dann doppelt kohlensaures Natriumoxyd. Ersteres ist

$2 NaO . 3 CO_2$ 4 aq., das zweite $NaO . CO_2 + HO . CO_2$ oder $NaO . 2 CO_2 . HO$.

Darstellung. Zur Darstellung desselben, die in günstig gelegenen Or-

ten fabrikmässig betrieben wird, wird reine Kohlensäure in eine gemauerte Kammer geleitet, in welcher auf Horden reihenförmig übereinander krystallisirtes kohlensaures Natron aufgeschichtet liegt. Als Hauptsache ist erforderlich, dass man viel Kohlensäure zur Benützung hat, und dass diese recht billig zu stehen kommt. Dies geschieht entweder dadurch, dass man die aus Mineralquellen sich entwickelnde wie in A Fig. 223, oder durch Gährung erhaltene, oder aus kohlensaurem Kalk oder Magnesit durch Schwefelsäure erzeugte Kohlensäure benutzt, oder aber Kohlensäure durch Verbrennen von Coaks erzeugt. Man lässt dieselbe dann in den Gasometer B und vermittelst des Rohres c d in das Waschgefäss C und von diesem durch das Rohr e in die Kammer D leiten, in welcher die Schichten kohlensaures Natron auf Rahmen f, durch Dächer von dünnem Blech geschützt, ausgebreitet sind. Gewöhnlich sind mehrere solcher Kammern mit einander verbunden. Durch die Aufnahme von Kohlensäure verwandelt sich das einfach kohlensaure Natron in doppelt kohlensaures Natron. Jenes hat 10 Aeq. Wasser dieses nur 1. Diese 9 Aeq. Wasser gehen fort, träufeln von einer Schicht auf die andere. Damit das Wasser nicht auf das Salz tropft, sind die Dächer angebracht. Trotzdem enthält das abträufelnde Wasser einfach oder andernthalb kohlensaures Natron aufgelöst, es sammelt sich auf dem Boden und fliesst in den Behälter h. Das mit Kohlensäure gesättigte Salz wird getrocknet. Die Temperatur darf nicht über 40° gehen.

Fig. 223.



Nach einigen Pharmacopöen soll das doppelt kohlensaure Natron in den Apotheken selbst gefertigt werden. Hierzu wird Kohlensäure aus reinem kohlensauren Kalk entwickelt und auf gepulvertes reines krystallisirtes kohlensaures Natron so lange geleitet, bis dieses nach vorherigem Flüssigwerden wieder erstarrt ist. Diese Salzmasse wird dann auf einem Trichter mit Wasser gut ausgewaschen.

Eigenschaften. Doppelt kohlensaures Natron ist ein ganz weises krystallinisches Pulver. Es muss sich in 13 Theilen Wasser klar und farblos auflösen. Die Lösung schmeckt nur mild alkalisch und reagirt ebenso. Schwefelsaure Magnesialösung darf von ihr nicht gefällt werden, auch muss es soweit frei von Chlor und Schwefelsäure als das einfach kohlensaure Natron, und von Metallen ganz frei, sein.

Verwendung. Doppelt kohlensaures Natron wird sehr vielfach verwendet, doch nur allein zum innerlichen Gebrauche. Der Zweck seiner Anwendung ist immer entweder die Entwickelung von Kohlensäure, wie bei den verschiedenen Brausepulvern oder künstlichen Mineralwässern, oder die Säure abstumpfend Eigenschafte und die Bildung von Chlornatrium im Magen. Seiner Milde und der nur geringeren alkalischen Wirkung verdankt es im letzteren Falle seinen Vorzug vor dem einfach kohlensauren Natron.

Natriumoxyd und Schwefelsäure

verbinden sich

1 Aeq. Natriumoxyd und 1 Aeq. Schwefelsäure zu schwefelsaurem Natriumoxyd $NaO.SO_3$.

1 Aeq. Natriumoxyd und 2 Aeq. Schwefelsäure zu saurem schwefelsaurem Natriumoxyd $NaO.2SO_3$.

Schwefelsaures Natriumoxyd.

$NaO.SO_3$.

Synon. Natrum sulphuricum. Sal mirabile Glauberi. Glaubersalz.

Zusammensetzung. 1 Aeq. Natriumoxyd mit 1 Aeq. Schwefelsäure geben schwefelsaures Natriumoxyd $NaO.SO_5$. Dieses mit 10 Aeq. Wasser giebt krystallisirtes schwefelsaures Natriumoxyd $NaO.SO_3 + 10$ aq.

Vorkommen. Als Glauberit wasserfrei, aufgelöst in mehreren Mineralquellen und im Meerwasser.

Darstellung. Alles schwefelsaure Natriumoxyd, das in dem Handel kommt, wird fast nur aus dem Rückstande der Chlorwasserstoffsäurebereitung gewonnen. Der aussèrordentlich grosse Verbrauch desselben hat die früheren Verkehrsverhältnisse hierin ganz umgekehrt. Chlorwasserstoffsäure wird gegenwärtig nur noch als Nebenproduct bei der Gewinnung des schwefelsauren Natriumoxyds erhalten. Dies ist ein grossartiger Fabrikzweig. Chlornatrium wird durch Schwefelsäurehydrat zersetzt. In den grossen Fabriken wendet man hierzu eiserne Destillationsgefässe und nur ein Aeq. Schwefelsäure auf ein Aeq. Chlornatrium an, erhält also einfach schwefelsaures Natriumoxyd. Waren zwei Aeq. Schwefelsäure angewandt und dadurch doppelt schwefelsaures Natriumoxyd erhalten worden, so zersetzt man dies eine Aeq. Schwefelsäure durch kohlensaures Calciumoxyd. Der Rückstand der Retorten wird in heissem Wasser gelöst, mit Kreide abgestumpft und in grossen Pfannen zuerst geklärt, dann in mit Blei ausgeschlagene Krystallisirgefässe gelassen. Hier scheidet sich das schwefelsaure Natriumoxyd in grossen schönen Krystallen ab. Diese werden herausgenommen, abgewaschen, an der Luft getrocknet und rasch in Fässer gepackt.

Eigenschaften. Schwefelsaures Natriumoxyd kommt fast ganz rein im Handel vor. Zur Bereitung des reinen schwefelsauren Natriumoxydes soll es noch umkrystallirt werden.

Die Krystallform ist die schiefe rhombische Säule, die Krystalle sind meist gestreift, durchsichtig, farblos. Der Geschmack ist kühlend bitterlich salzig. In der Kälte bei $\pm 0^0$ lösten 100 Theile Wasser 12 Theile, Wasser von 100^0 263 Theile, dagegen Wasser von 33^0 320 Theile schwefelsaures Natron auf. Bei 33^0 löst sich also mehr davon als in der Siedehitze.

Wasserfreies schwefelsaures Natriumoxyd. An der Luft verlieren die Krystalle einen Theil ihres Krystallwassers, sie fatesciren oder verwittern, d. h. sie bedecken sich zuerst an der Oberfläche mit wasserfreiem schwefelsaurem Natriumoxyd, werden dann ganz trübe und zerfallen dann gänzlich zu einem feinen weissen Pulver. Dies Pulver ist als Natrum sulphuricum siccum seu dilapsum officinell, kann auch durch Schmelzen und Umrühren von Glaubersalz in einer Porzellanschale erhalten werden.

Eigenschaften. Wasserfreies schwefelsaures Natriumoxyd schmilzt bei der Rothglühhitze. Es darf so wie das krystallisirte keine Chlor- und Metallverbindungen enthalten.

Verwendung. Die Verwendung des rohen Glaubersalzes ist ausserordentlich bedeutend. Die Hauptzweige seiner Verwendung sind die Soda- und Glasfabrikation. In Frankreich werden allein jährlich über 100 Millionen Pfund Glaubersalz fabrizirt und verwendet.

Natriumoxyd und unterchlorige Säure

verbinden sich

1 Aeq. Natriumoxyd und 1 Aeq. unterchlorige Säure zu unterchlorigsaurem Natriumoxyd $NaO.ClO$.

Es ist in dem Liquor Labarraque enthalten, und wird dieser bereitet durch Hineinleiten von Chlorgas in eine Lösung von kohlensaurem Natron.

$$2\,NaO.CO_2 + 2Cl = 2\,CO_2 + NaCl + NaO.ClO.$$

Natriumoxyd und unterschweflige Säure

verbinden sich

1 Aeq. Natriumoxyd, 1 Aeq. unterschweflige Säure und 5 Aeq. Wasser zu unterschwefligsaurem Natriumoxyd $NaO.S_2O_2 + 5aq$.

Verwendung. Unterschwefligsaures Natron wird bei dem Bleichprozess benutzt. Die mit Chlor in Berührung gewesenen Stoffe, in welchen die bleichende Wirkung des Chlors sich hinlänglich geäussert hat, werden behufs der Entfernung des noch vorhandenen Chlors mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natriumoxyd behandelt. Es entsteht Chlornatrium und schwefelsaures Natriumoxyd, woher die technische Bezeichnung Antichlor. Auch in der Photographie wird es verwendet; hier aber wegen seines Vermögens Chlor- und Jodsilber zu lösen.

Phosphorsaures Natriumoxyd.

$$2NaO.HO.cPO_5.$$

Synon. Natrum phosphoricum. Phosphas Sodae. Sal mirabile perlatum. Neutrales phosphorsaures Natron.

Zusammensetzung. Die officinelle Phosphorsäure, eine Lösung des dritten Hydrates der Phosphorsäure, ist eine dreibasische Säure. Sie bedarf auf 1 Aeq. Säure 3 Aeq. Base. In den Verbindungen, in welchen 3 Aeq. Base nicht vorhanden sind, tritt stets Wasser als Base mit in die Verbindung ein. Dies geschieht bei einigen Verbindungen zu 2 Aeq. Wasser, in andern nur als 1 Aeq. Wasser. Mit dem Natriumoxyd bildet die Phosphorsäure drei verschiedene Verbindungen: 3 Aeq. Natriumoxyd und 1 Aeq. Phosphorsäure bilden das basisch phosphorsaure Natriumoxyd $3NaO.cPO_5$; 2 Aeq. Natriumoxyd, 1 Aeq. Wasser und 1 Aeq. Phosphorsäure bilden das officinelle neutrale phosphorsaure Natriumoxyd $2NaO.HO.cPO_5$; 1 Aeq. Natriumoxyd, 2 Aeq. Wasser und 1 Aeq. Phosphorsäure bilden das saure phosphorsaure Natriumoxyd $NaO.2HO.cPO_5$. Das officinelle neutrale phosphorsaure Natriumoxyd enthält ausserdem im krystallisirten Zustande 24 Aeq. Krystallwasser und entspricht daher seine Zusammensetzung folgender Formel: $2NaO.HO.cPO_5 + 24aq$.

Darstellung. Neutrales phosphorsaures Natriumoxyd wird aus kohlensaurem Natriumoxyd und Phosphorsäure dargestellt. Einige Pharmacopöen gestatten zu diesem Zweck die Verwendung der aus den Knochen gewonnenen Säure. Die Säure wird verdünnt und mit reinem kohlensaurem Natriumoxyd etwas übergesättigt. Die Lösung wird aufgekocht, filtrirt und sehr langsam abgedampft. Sollte Schwefelsäure in der Phosphorsäure vorhanden gewesen sein, so trennt man das schwefelsaure Natron durch Umkrystalliren. Auch aus der Lösung der sauren phosphorsauren Kalkerde, wie sie bei der Bereitung der Phosphorsäure und des Phorphors erhalten wird, erhält man durch kohlensaures Natron kohlensauren Kalk, der zu Boden fällt, und in Lösung neutrales phosphorsaures Natriumoxyd.

Eigenschaften. Phosphorsaures Natriumoxyd bildet klare farblose Krystalle. Die Krystallform ist die schiefe rhombische Säule. Sie verwittern an der Luft, indem sie ihr Krystallwasser verlieren, schmecken milde kühlend salzig. Vier Theile Wasser lösen bei mittlerer Temperatur 1 Theil des Salzes, von kochendem Wasser lösen 2 Theile 1 Theil Salz. Es darf mit Säuren nicht aufbrausen; reagirt schwach alkalisch und muss von allen Metallverunreinigungen ganz und von schwefelsauren Verbindungen so frei wie möglich sein.

Doppelt borsaures Natriumoxyd.

$NaO.2BoO_3$.

Synon. Borax. Natrum biboracicum. Borax sodae, borsaures Natron.

Zusammensetzung. 1 Aeq. Natriumoxyd vereinigt sich mit 2 Aeq. Borsäure zu doppelt borsaurem Natriumoxyd $= NaO.2BO_3$. Mit 10 Aeq. Wasser bildet sich krystallisirtes doppeltborsaures Natriumoxyd $= NaO.2BO_3$ 10aq.

Vorkommen. Borax findet sich gebildet in einigen Seen und abgelagert in Erdschichten, über denen früher vielleicht Seen gestanden haben. Indien und Thibet liefern solchen natürlichen Borax, der den Namen Tinkal im Handel hat. Der meiste wird aber in Europa aus roher Borsäure, neuerdings auch aus Boraxkalk gefertigt.

Darstellung. Die Darstellung des Borax geschieht im Grossen in den Fabriken Frankreichs aus Borsäure. Neuerdings in England und Deutschland aus Boraxkalk, einer Doppelverbindung von boraxsaurem Calciumoxyd mit borsaurem Natriumoxyd.

Aus Borsäure wird Borax gewonnen, indem man 13 Theile kohlensaures Natron in grossen mit Bleiplatten ausgeschlagenen Bottigen in mit Dampf zum Kochen gebrachten Wasser löst und 12 Theile rohe toscanische Borsäure nach und nach zusetzt. Die Lösung bleibt 10—12 Stunden zum Klären in den Bottigen und wird aus diesen in hölzerne mit Blei ausgeschlagene Krystallisirgefässe gelassen. Die Krystalle werden abtropfen gelassen und verpackt. Sie sind nicht rein, enthalten gewöhnlich etwas schwefelsaures Natron und Schmutz. Borax wird zum Zwecke der Trennung hiervon gereinigt oder raffinirt. Auch diese Operation geschieht in Fabriken. Es ist meist ausreichend, den Borax nur umzukrystallisiren und von den anhängenden schwefelsauren Natron zu trennen; es wird dabei etwas kohlensaures Natron zugesetzt.

Aus Boraxkalk wird der Borax durch Zersetzung des im Boraxkalke enthaltenen borsauren Calciumoxydes vermittels kohlensauren Natrons gewonnen. Es scheidet sich dabei kohlensaures Calciumoxyd aus und borsaures Natron geht in Lösung. Auch hier ist eine wiederholte Krystallisation erforderlich, um den Borax von einem eigenthümlichen Farbstoff zu trennen.

Eigenschaften. Borax krystallisirt je nach seinem Wassergehalte verschieden. Mit 10 Aeq. Krystallwasser krystallisirt er in Prismen; dies ist das gewöhnliche Salz. Mit 5 Aeq. Krystallwasser krystallisirt er in Octaëdern. Der prismatische Borax hat ein spec. Gew. 1,70, der octaëdrische Borax hat ein spec. Gew. 1,81.

Beide Arten Borax geben bei höherer Temperatur ihr Krystallwasser ab. Der gewöhnliche Borax löst sich in 2 Theilen kochenden und in 12 Theilen kalten Wassers auf. Die Lösung reagirt alkalisch. Und dies ist das Eigen-

thümliche des Borax, dass er, obwohl er zwei Aeq. Säure auf 1 Aeq. Base enthält, also ein saures Salz bildet, doch alkalisch reagirt. Es ist die Indifferenz der Borsäure die Ursache hiervon. Borax muss frei von Metallen und von schwefelsaurem Natron sein, und eine klare Lösung in destillirtem Wasser geben.

Verwendung. Seine Verwendung findet er durch seine Schmelzbarkeit, seine Unveränderlichkeit in hohen Temperaturgraden und durch das Vermögen, dabei Metalloxyde zu lösen. Deswegen wird er vielfach zum Löthen der Metalle, als Zusatz zu Schmelzungen, zu Glasflüssen, Schmelzfarben, zu Glasuren, zum Emailliren gusseiserner Geschirre etc. verwendet.

Natrum boracicum ustum. Borax wird in einem Tiegel so lange erhitzt, bis er durch das Abgeben von Krystallwasser zu einer porösen Masse geworden ist.

Chlornatrium.

NaCl.

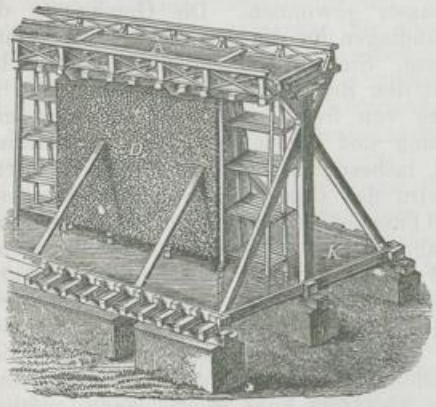
Synon. Natrium chloratum. Natrum muriaticum. Murias sodae. Sal culinare. Kochsalz. Salzsaures Natron. Chlorwasserstoffsaures Natron.

Zusammensetzung. 1 Aeq. Chlor vereinigt sich mit 1 Aeq. Natrium zu Chlornatrium NaCl.

Vorkommen. Chlornatrium ist eine für den menschlichen Organismus sehr wichtige und nothwendige Verbindung. Es ist für den Verdauungsprocess unentbehrlich. Chlornatrium bildet auch einen Bestandtheil vieler Pflanzen. Im Mineralreich kommt es in manchen Gegenden in ungeheurer Ausdehnung vor, so z. B. in Württemberg, besonders aber in Wiliczka und Bochnia in Galizien. Bei dem ausgedehnten Verbrauche des Kochsalzes und der Unentbehrlichkeit desselben für den Menschen könnte man Furcht haben, dass selbst diese ungeheuern Lager erschöpft werden könnten. Es wäre diese Furcht aber müssig, denn man kann beobachten, dass die Mengen des verbrauchten Chlornatriums in den Kreislauf der Stoffe immer wieder zurückkehren. Ihr Sammelplatz ist das Meer. Das Meerwasser enthält Kochsalz als Hauptbestandtheil. Schon gegenwärtig werden Millionen von Centner Kochsalz aus dem Meerwasser gewonnen. Die Gewinnung des Chlornatriums ist eine der Hauptgrundlagen für die gesammte Entwickelung der gewerblichen Verkehrsverhältnisse. Sie wird fast in allen Ländern betrieben; denn keines kann sich für den Besitz eines so wichtigen und so nothwendig erforderlichen Productes von fremden Ländern abhängig machen. Sehr günstig für die Bereitung und Gewinnung des Chlornatriums sind die Verhältnisse in Deutschland, insbesondere Oesterreich und Württemberg. In Wiliczka und Bochnia wird das Chlornatrium bergwerksmässig gewonnen. Dort ist das Lager 1200 Fuss mächtig und in einer Ausdehnung vorhanden, dass das Gewinnen von jährlich über 1 Million Centner gar keine Lücke in diesem unerschöpflichen Vorrathe zu machen scheint. Salzburg, Salzkammergut haben ihre Namen gleichfalls von den dort lagernden Kochsalzflötzen. Auch in Schwäbisch Hall werden die Kochsalzlager bergmännisch bearbeitet. Derartiges Chlornatrium kommt unter der Bezeichnung Steinsalz in den Handel. Im mittleren und südlichen Deutschland wird Chlornatrium aus Salzsoolen bereitet. Oft tiefer als 1000 Fuss in die Erde geführte Bohrlöcher haben hier in grosser Zahl und in oft erstaunlicher Mächtigkeit in dem Erdinnern abgelagerte Chlornatriumlager geoffenbart. Besonders reich ist Württemberg an solchen unterirdischen Schätzen. Man hat berechnet, dass in den Mineralwässern in der Umgegend von Suttgart allein täglich über 600 Centner Salz aus der Erde hervorquellen. Baden und Preussen sind

auch reich an solchen Lagern. Die Gewinnung dieses in den Salzsoolen gelösten Chlornatriums wird in grossen technischen Anstalten, den Salinen, betrieben. Der Zweck derselben ist sehr einfach. Die Salzsoolen bestehen in ihren festen Bestandtheilen nicht blos aus Chlornatrium, sondern auch aus Kalk-, Magnesia-, Kali- und Eisenverbindungen. Ausser Chlor ist Schwefelsäure und Kohlensäure dabei vorhanden. Nächstdem enthalten die Salzsoolen viel Wasser. Niemals ist die Salzsoole eine ganz gesättigte Lösung von Chlornatrium in Wasser. Sehr concentrirte Soolen, z. B. die Lüneburger enthalten 25 pC.; man sagt von einer Salzsoole je nach ihrem procentigen Gehalt an Chlornatrium sie ist so und so viel löthig. Die wenigsten gehen aber bis zu solchem Concentrationsgrade. 16—17 löthige Salzsoolen werden schon als sehr gewinnbringende angesehen, aber noch 2 löthige Soolen werden benutzt. — Man hat mithin bei der Bereitung von Chlornatrium aus Salzsoolen zwei Bedingungen zu erfüllen, man hat das Wasser und die fremden Salze zu entfernen. Beides muss, wenn es zweckentsprechend sein soll, möglichst wenig Kosten verursachen. Man benutzt hierzu die sehr einfache Einrichtung der Gradirwerke. Sie sind schon über 300 Jahre im Gebrauch. Im wesentlichen bestehen sie aus einem unteren und oberen Kasten A und K Fig. 224 von sehr grosser Ausdehnung, die durch Lattenwerk miteinander verbunden sind, welches letztere mit dicht aufeinander gepressten Lagen von dornigen nicht zu starken Aesten (zumeist von Prunus spinosa) ausgefüllt ist. In den oberen Kasten wird die Soole gepumpt. Durch verhältnissmässig angebrachte Oeffnungen und Rinnen tröpfelt die Soole als Regen auf die Dornenhecke D. Bei dem langsamen Herabträufeln kommt sie vielfach mit der Luft in Berührung. Dadurch erreicht man zweierlei. Es verdampft Wasser und es scheiden sich alle schwerlöslichen fremden Salzverbindungen aus. Insbesondere jene, die nur durch Vermittelung der Kohlensäure in der Soole gelöst waren, so die Kalk- und Eisensalze, ganz besonders aber ist es die schwefelsaure Kalkerde, die sich auf den Aesten ablagert. Diese sehen mit der Zeit wie candirt aus und müssen, wenn die Lage des abgeschiedenen Salzes zu stark geworden ist, durch frische ersetzt werden. — Ist die Soole durch die Dornenlage D Fig. 224 herabgeträufelt, so fällt sie in den Kasten K. Sie kömmt hier an Chlornatriumgehalt viel stärker an, als sie in dem Kasten A gewesen ist. Enthielt sie 10 pC., so kommt sie unten mit 14—15 pC. an. Die solcher Art einmal gradirte Soole wird aus dem Kasten K in den Kasten A zurückgepumpt und dies zum zweiten und dritten Male wiederholt, je nach dem der Gehalt der Soole es verlangt. Stärker als zu 20—22 pC. gradirt man die Soole nicht.

Fig. 224.



Ist die Soole concentrirt genug, so wird sie aus dem Soolenkasten K in die Pfannen gepumpt oder fliessen gelassen. Diese sind von entsprechender Ausdehnung und werden mit möglichster Ersparung an Brennmaterial erwärmt. Die Soole wird unter starkem Kochen eingedampft und von der gradirten Soole immer neue Portionen zugelassen. Erscheinen auf

der Oberfläche Salzkrystalle, so wird die Lösung unter starkem Luftstrom bei 68—90 Grad erkaltet. Die bei dieser Temperatur sich ausscheidenden Krystalle werden herausgekrückt, abtröpfeln gelassen und auf Horden getrocknet.

Die in der Soole noch gelöst gewesenen fremdartigen Salze scheiden sich entweder als schwer lösliche Verbindungen, (schwefelsaurer Kalk, kohlensaure Magnesia, kohlensaurer Kalk), als Pfannenstein, beim Sieden in der Pfanne ab, oder sie bleiben als löslicher als das Chlornatrium bei der hohen Temperatur, in welcher dieses herauskrystallisirt, gelöst und bilden die Mutterlaugen. Chlornatrium, Chlorcalcium, Chlorkalium, schwefelsaures Natron und die fast immer vorhandenen Jod und Bromverbindungen bilden diese.

Ausser dieser Hauptproduction von Chlornatrium wird es auch noch aus dem Meerwasser gewonnen. Meerwasser wird zu diesem Behufe an den Küsten in flache Gruben geleitet, und dort an der Sonne langsam verdunsten gelassen. Die nach und nach ausgeschiedenen Salzkrusten werden gesammelt und getrocknet. Seesalz, auf diese Weise gewonnen, enthält immer auch die mit eingedampften und demselben adhärirenden anderweitigen Bestandtheile des Meerwassers, so Chlormagnesium, Chlorcalcium, Chlorkalium, ausserdem Brom- und Jodverbindungen und schwefelsaures Natron. Diese Bestandtheile machen oft 5—10 pC. des Seesalzes aus. In Portugal, Spanien, an den italienischen und österreichischen Küstenlanden wird Seesalz erzeugt, die grösste Menge davon aber an den Südküsten Frankreichs. In Deutschland, ganz Oesterreich eingeschlossen, mögen ungefähr 10 Millionen Ctr. Stein-, Sied- und Seesalz producirt werden. Auch wird ausserdem noch durch englische Schiffe portugiesisches Salz eingeführt.

Verwendung. Die Verbrauchsstätte für diese ungeheuere Mengen ist hauptsächlich die Küche, nächstdem eine Menge Industriezweige, Sodafabriken, Glasfabriken etc.

Ammoniak, Ammonium und Ammoniumoxyd.

$NH_3 = Ak$, $NH_4 = Am$, $NH_4O = AmO$.

Syn. Ammonium, Ammonia, Ammoniacum, Flüchtiges Laugensalz.

Geschichte. Black ermittelte den Unterschied zwischen reinem Ammoniak und dem kohlensauren Salze. Priestley stellte beide zuerst rein dar und erkannte ihre Zusammensetzung.

Zusammensetzung. 3 Aeq. Wasserstoff und 1 Aeq. Stickstoff geben 1 Aeq. Ammoniak $= NH_3 = Ak$. Es bildet sich, wenn Stickstoff und Wasserstoff im Augenblick des Freiwerdens und bei Abwesenheit einer Säure zusammentreffen. Diese Bildung geht z. B. beim Glühen stickstoffhaltiger Körper mit einer starken Base vor sich.

Ist bei dem Bildungsprocesse Wasser und eine freie Säure oder Chlor, Brom vorhanden, so tritt statt des Ammoniaks das Ammonium auf, und ist bei Anwesenheit einer Sauerstoffsäure als Ammoniumoxyd, bei Anwesenheit von Chlor, Jod etc. als Chlor- Jod- Ammonium in der Verbindung. Ammonium denkt man sich zusammengesetzt aus 4 Aeq. Wasserstoff und 1 Aeq. Stickstoff $= NH_4 = Am$. Ammoniumoxyd besteht aus 1 Aeq. Ammonium und 1 Aeq. Sauerstoff $= NH_4O = AmO$. — Ammonium hat man noch nicht isolirt dargestellt.

Leitet man aber in ein Gefäss, in welchem sich Chlorammoniumlösung und Quecksilber befindet in die Chlorammoniumlösung den positiven in das Quecksilber den negativen Pol einer starken galvanischen Batterie, so erhält man in der Lösung Quecksilberchlorid und das Quecksilber bildet mit

dem Ammonium Ammoniumamalgam. Dies Amalgam zerfällt ausserhalb der elektrischen Einflüsse in Quecksilber und Ammoniak. Aus diesem Umstande und obwohl man aus dem Ammoniumamalgam das Ammonium bisher nicht zu isoliren im Stande war, betrachtet man das Ammonium, d. h. die Verbindung von 1 Aeq. Stickstoff und 4 Aeq. Wasserstoff als ein Metall. Es verhält sich in seinen Verbindungen ganz wie ein Alkalimetall. Das Ammoniumoxyd tritt den Alkalien analog auf. Es ist eine starke Base. Bei der Zersetzung seiner Verbindungen zerfällt es in Ammoniak und Wasser.

Vorkommen des Ammoniaks. Ammoniak ist im Haushalte der Natur ein äusserst wichtiger Körper. Es ist eine der hauptsächlichsten Lebensquellen der Pflanzen. Aus ihm schafft die Pflanze, während ihres Vegetationsprocesses, durch Zersetzung die Hauptnahrungsmittel der Thiere und der Menschen, die stickstoffhaltigen Verbindungen der Pflanzen, Eiweiss, Kleber etc.

Durch den animalischen Lebensprocess werden diese stickstoffhaltigen Stoffe wiederum theils unmittelbar zu Ammoniak verwandelt, der dann im Harn, Schweiss und den Excrementen auftritt, so z. B. die ungeheuren Mengen Ammonverbindungen, die in dem Guano durch die Excremente der Wasservögel gebildet werden, theils in die Gebilde der Thiere und des Menschen übergeführt; diese sind im Blut und Fleisch als Albuminin, Fibrin enthalten und werden erst wieder durch die Verwesung in Ammoniak verwandelt. Ammoniak ist auch in geringer Menge in der Luft enthalten, ebenso auch im Regenwasser zumal bei Gewitterregen als salpetersaures Ammon.

Gewinnung der Ammoniakverbindungen. Der Bildungsprocess des Ammoniaks bei der Verwesung und Verbrennung organischer stickstoffhaltiger Bestandtheile wird in sehr grossem Maasse zur Gewinnung reinen Ammoniaks und seiner Verbindungen benutzt. Durch Faulen des Urins, durch Destillation aus den bei der Bereitung von Leuchtgas gewonnenen Gaswassern, durch trockne Destillation aus den stickstoffhaltigen Körpern gewinnt man Ammoniak in grosser Menge, entweder als Chlorammon als kohlensaures oder schwefelsaures Ammon, oder auch als reines in Wasser gelöstes Ammoniak. In jenen Verbindungen kommt Ammonium in den Handel. Die Lösung des Ammoniaks in Wasser, wie sie im Handel jetzt vorkömmt, ist, bis auf eine Spur von kohlensaurem Ammon, ganz rein. Dieserhalb betrachten denn auch einige Pharmacopöen dieselbe als chemisches Fabrikat, das der Apotheker kaufen darf.

Ammoniaklösung.

Syn. Liquor Ammonii seu Ammoniaci caustici. Ammonia pura liquida. Aetzammoniakflüssigkeit etc. Spiritus salis ammoniaci causticus. Salmiakgeist.

Zusammensetzung. Es ist eine Lösung des Ammoniaks in Wasser. Ammoniakgas wird von Wasser in grossen Mengen verschluckt. Ein Volumen Wasser kann bis 500 Volumina Ammoniakgas aufnehmen. Das Wasser wird in dem Maasse als es Ammoniakgas aufnimmt leichter. Das spec. Gew. der Aetzammoniaklösung ist daher auch der Maasstab für ihren Gehalt an Ammoniak. Ammoniaklösung, die vollkommen mit Ammoniakgas gesättigt ist, hat ein spec. Gew. von 0,85. Das spec. Gew. der officinellen Ammoniaklösung ist im Mittel 0,96.

Darstellung. Die Darstellung des Ammoniaks, behufs der Verwen-

dung zur Ammoniaklösung, geschieht durch Zersetzung des Chlorammonium mit Calciumoxyd. Es entsteht Chlorcalcium, Wasser und Ammoniak.

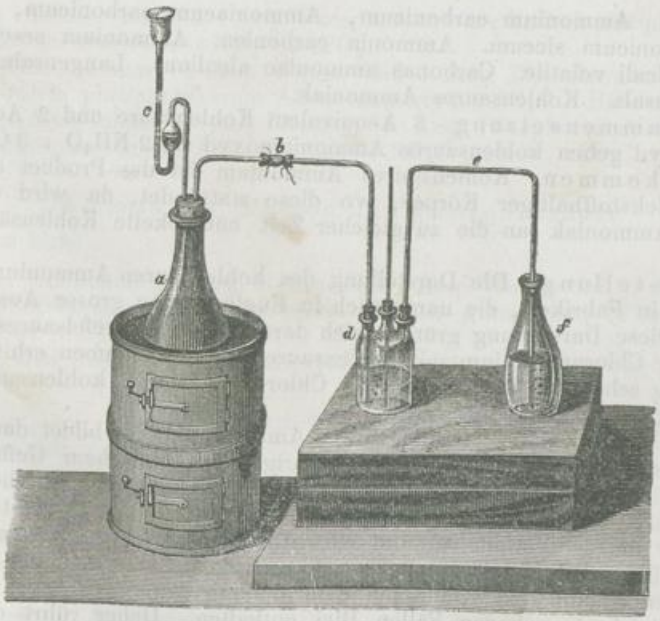
Chlorammonium	und	Calciumoxyd
$ClNH_4$		CaO
	bilden	
Chlorcalcium	$CaCl$	
Wasser	HO	
Ammoniak	NH_3.	

Darstellung. Zur Darstellung wählt man gewöhnlich Glasgefässe. Die Schwierigkeit der Darstellung liegt nur in dem vollkommenen Verschluss der Fugen. Ist diese geschehen, dann geht die Darstellung der Lösung sehr einfach vor sich. Man hat zu diesem Behufe auch eiserne Gefässe mit eingeschraubtem Entbindungsrohre vorgeschlagen.

Eines gläsernen Kolben kann man sich indessen mit demselben Erfolge bedienen, wenn man nur als Verschlussmittel einen genau passenden Kork und darüber einen Kautschucdeckel verwendet.

4 Theile, nach anderen Ph. 5 Theile Calciumoxyd werden mit Wasser zu Calciumoxydhydrat verwandelt und hierzu 4 Theile Chlorammonium gemischt, in einen Kolben a geschüttet, dazu noch 10 Theile Wasser durch den Trichter c gegossen, umgerührt, der Apparat geschlossen und das Gas durch gelind gesteigertes Erwärmen entwickelt. Dieses wird, nachdem es durch das Verbindungsrohr c in der Flasche d gewaschen, vermittelst des Rohres e in eine mit 8 Theilen destilirtem Wasser angefüllte Flasche f geleitet.

Fig. 225.



Eigenschaften des Ammoniaks und der Ammoniaklösung. Ammoniak ist bei gewöhnlichem Luftdruck und mittlerer Temperatur ein farbloses Gas. Es riecht sehr stark, reizt die Schleimhäute sehr energisch und hat einen stark laugenhaften Geschmack. Es wirkt stark alkalisch, bläut Lackmuspapier und bildet unter den gegebenen Bedingungen, mit Säuren Salze. Unter starkem Druck oder bis zu — 45° C. erkaltet, bildet es eine farblose Flüssigkeit, die bei noch höheren Kältegraden erstarrt. Ammoniak wirkt eingeathmet als Gift. Leitet man trocknes Ammoniak durch glühende Röhren, so zerfällt es in Stickstoff und Wasserstoff.

Aetzammoniakflüssigkeit ist eine wasserhelle Flüssigkeit, welche in dem Verhältnisse zu dem Gehalt an Ammoniak die Eigenschaften dieses besitzt. Es riecht und wirkt stark alkalisch, schmeckt ätzend, corrodirt die Schleimhäute und wirkt in grösseren Quantitäten genossen als Gift. Sie darf nicht brenzlich riechen, soll frei von kohlensaurem, schwefelsaurem und Chlor-Ammonium sein, und abgedampft ohne jeden Rückstand sich verflüchtigen. Sie enthält in 100 Theilen 10 Theile wasserfreies Ammoniak.

Liquor ammonii caustici Dzondii. Ammoniakgas wird auch von Weingeist absorbirt. Die Lösung von Ammoniak in höchst rectificirtem Weingeist ist Liquor seu spiritus ammonii caustici Dzondii.

Ammonium und Salpetersäure

verbinden sich

1 Aeq. Ammonium und 1 Aeq. Salpetersäure zu salpetersaurem Ammoniumoxyd $NH_4O \,.\, NO_5$.

Kohlensaures Ammoniumoxyd.

$$2\,NH_4O \,.\, 3\,CO_2.$$

Syn. Ammonium carbonicum, Ammoniacum carbonicum, Ammonium carbonicum siccum. Ammonia carbonica. Ammonium sesquicarbonicum. Alcali volatile. Carbonas ammoniae alcalinus. Laugensalz. Flüchtig Laugensalz. Kohlensaures Ammoniak.

Zusammensetzung. 3 Aequivalent Kohlensäure und 2 Aeq. Ammoniumoxyd geben kohlensaures Ammoniumoxyd $= 2\,NH_4O \,.\, 3\,CO_2$.

Vorkommen. Kohlensaures Ammonium ist das Product der Zersetzung stickstoffhaltiger Körper, wo diese stattfindet, da wird das sich bildende Ammoniak an die zu gleicher Zeit entwickelte Kohlensäure gebunden.

Darstellung. Die Darstellung des kohlensauren Ammoniumoxydes geschieht in Fabriken, die namentlich in England eine grosse Ausdehnung haben. Diese Darstellung gründet sich darauf, dass schwefelsaures Ammonium oder Chlorammonium mit kohlensaurem Kalk zusammen erhitzt durch Zersetzung schwefelsauren Kalk oder Chlorcalcium und kohlensaures Ammoniumoxyd geben.

Eigenschaften. Kohlensaures Ammoniumoxyd bildet durchscheinende weisse feste Salzmassen von fasrig krystallinischem Gefüge. Es löst sich in 3 Theilen Wasser. Die Krystallform ist der rhombische Octaëder. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig, dabei entweicht Ammoniak eher aus der Verbindung und ein an Kohlensäure reicheres Salz bleibt zurück. Bei erhöhterer Temperatur ist auch dieses ganz flüchtig. Es soll keine Metalle und kein Ammoniumchlorid enthalten. Das aus England hatte vielleicht in seltenen Fällen Blei enthalten. Daher rührt der Usus

kohlensaures Ammoniumoxyd für leicht mit Blei verunreinigt zu halten. Es geschieht dies ganz ohne Grund.

Brenzliches kohlensaures Ammoniumoxyd. Bei Erzeugung des kohlensauren Ammoniumoxydes durch Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen werden zu gleicher Zeit auch grosse Mengen brenzlicher Producte erzeugt. Diese adhäriren der Lösung des kohlensauren Ammoniumoxydes und auch dem gewonnenen festen Salze. Es ist dies ein Gemisch von kohlensaurem Ammoniumoxyd mit brenzlich ätherischem Thieröle, man hat es brenzliches kohlensaures Ammoniumoxyd, Ammonium carbonicum pyro-oleosum etc. genannt.

Da indess dieser Gehalt an ätherischem Thieröle von der Art der Darstellung abhieng, nicht immer ein constanter war, andererseits eben das ätherische Oel eine Hauptursache der Wirkung des brenzlichen kohlensauren Ammoniumoxydes ist, so wird vorgeschrieben, dieses aus reinem kohlensauren Ammoniumoxyde und ätherischem Thieröle in bestimmten Verhältnissen zu mischen.

Verwendung. In der Technik wird kohlensaurer Ammoniumoxyd zum Backen vielfach verwandt. Es wird durch die Säure des Teiges zersetzt. Kohlensäure entwickelt, das Entweichen dieser macht den Teig steigen, und das Backwerk porös.

Ammonium und Schwefelsäure

verbinden sich:

1 Aeq. Ammonium und 1 Aeq. Schwefelsäure zu schwefelsaurem Ammoniumoxyd $NH_4O . SO_3$.

Ammonium und Phosphorsäure

verbinden sich:

3 Aeq. Ammonium und 1 Aeq. Phosphorsäure zu basisch phosphorsaurem Ammoniumoxyd $3NH_4O . cPO_5$.

2 Aeq. Ammonium, 1 Aeq. Wasser und 1 Aeq. Phosphorsäure zu neutralem phosphorsaurem Ammoniumoxyd $2NH_4O . HO . cPO_5$.

1 Aeq. Ammonium, 2 Aeq. Wasser, 1 Aeq. Phosphorsäure zu saurem phosphorsaurem Ammoniumoxyd $NH_4O . 2HO . cPO_5$.

Ammonium, Natron und Phosphorsäure

verbinden sich:

1 Aeq. Ammonium, 1 Aeq. Natron und 1 Aeq. Wasser mit 1 Aeq. Phosphorsäure zu phosphorsaurem Natron-Ammonium (Phosphorsalz) $NaO . NH_4O . HO . cPO_5$.

Bei den Reagentien wird die Rede von dieser Verbindung sein.

Ammonium und Arsensäure

verbinden sich:

3 Aeq. Ammonium, 1 Aeq. Arsensäure zu basisch arsensaurem Ammoniumoxyd $3NH_4O . AsO_5$.

2 Aeq. Ammonium, 1 Aeq. Wasser, 1 Aeq. Arsensäure zu neutralem arsensaurem Ammoniumoxyd $2NH_4O . HO . AsO_5$.

1 Aeq. Ammonium, 2 Aeq. Wasser, 1 Aeq. Arsensäure zu saurem arsensaurem Ammoniumoxyd $NH_4O . 2HO . AsO_5$.

Ammonium und Schwefel

verbinden sich:

1 Aeq. Ammonium, 1 Aeq. Schwefel zu Ammoniumsulphuret NH_4S.
1 „ „ 2 „ „ zu Ammoniumbisulphuret NH_4S_2.
1 „ „ 3 „ „ zu Ammoniumtersulphuret NH_4S_3.
1 „ „ 4 „ „ zu Ammoniumtetrasulphuret NH_4S_4.
1 „ „ 5 „ „ zu Ammoniumquinquiessulphuret NH_4S_5.
1 „ „ 7 „ „ zu Ammoniumseptiessulphuret NH_4S_7.

Ammoniumsulphuret und Schwefelwasserstoff

verbinden sich:

1 Aeq. Ammoniumsulphuret und 1 Aeq. Schwefelwasserstoff zu Schwefelwasserstoff — Schwefelammonium NH_4S . HS.

Bei den Reagentien wird die Rede von dieser Verbindung sein.

Chlorammonium.

NH_4Cl = AmCl.

Syn. Ammoniacum hydrochloratum. Ammonium chloratum. Ammonium muriaticum. Sal ammoniacum. Chlorammonium, Salmiak, salzsaures Ammoniak.

Zusammensetzung. 1 Aeq. Chlor und 1 Aeq. Ammonium NH_4, bestehend aus 1 Aeq. Stickstoff und 4 Aeq. Wasserstoff, bilden Chlorammonium NH_4Cl.

Bereitung. Chlorammonium ist schon seit langer Zeit ein Theil des Arzneischatzes. Es wurde früher einzig aus Aegypten bezogen, wo es wahrscheinlich seit Jahrtausenden aus dem Russ der dort gebrauchten schmalen hölzernen Schornsteine gewonnen wurde. Gegenwärtig hat diese Bereitung nur noch eine historische Bedeutung. Kein Fellah macht mehr aus Kameelmist Salmiak. Die Darstellung des Chlorammoniums wird gegenwärtig ausschliesslich durch Zersetzung von schwefelsauren oder kohlensauren Ammoniumoxyd vermittelst Kochsalz, bei letzteren auch durch rohe Chlorwasserstoffsäure vorgenommen. Schwefelsaures und kohlensaures Ammonium werden auf zweierlei Arten erhalten, entweder bei der Verbrennung animalischer stickstoffhaltiger Stoffe, aus Gasfabriken oder durch Faulen des Urines. In jedem Falle wird kohlensaures Ammoniumoxyd gebildet. Weil dieses aber nicht beständig ist, sich an der Luft und beim Concentriren der Lösungen verflüchtigt, so verwendet man rohe verdünnte Schwefelsäure zur Zersetzung des kohlensauren Ammoniumoxydes und zur Bildung des viel constanteren schwefelsauren Ammoniumoxydes. Die Zersetzung selbst geschieht dann durch Chlornatrium entweder auf nassem Wege oder durch Sublimation. Schwefelsaures Ammonium und Chlornatrium geben schwefelsaures Natron und Chlorammonium. Dies ist im Allgemeinen der Vorgang, der für eine grosse Anzahl technischen Betriebszweige, aus denen als Haupt- oder Nebenproduct Chlorammonium hervorgeht, der maassgebende ist.

Der Vorgang dieser Bereitung selbst ist vielfach verschieden. Er richtet sich immer nach der Quelle, aus welcher die ammoniakhaltigen Lösungen gewonnen werden, und nach den rohen Materialien, die für den

Fabrikanten am billigsten zu erlangen sind. Grösstentheils wird Salmiak aus den Gaswässern und aus den bei der Verbrennung animalischer stickstoffhaltiger Stoffe erhaltenen ammoniakalischen Destillationsproducten gewonnen. In diesem Falle wird von den meisten Fabrikanten verdünnte Schwefelsäure zum Auffangen des Ammoniaks oder zum Zersetzen des gebildeten kohlensauren Ammoniumoxydes angewandt. Die rohen Ammoniakwasser werden von den Gasfabriken, Knochenkohlenfabrikanten nach ihrem procentigen Gehalte an schwefelsauren Ammonium verkauft. Diese Lösungen werden dann abgedampft und durch Behandlung mit Kohle von den brenzlichen Antheilen befreit. Dies geschieht vollständig. Hierauf oder zu gleicher Zeit wird ihre Zersetzung durch Chlornatrium erzielt und Ammoniumchlorid aus der Lösung krystallisirt. Als krystallisirter Salmiak kommt er dann in den Handel oder er wird sublimirt, entweder aus dem krystallisirten Salmiak oder unmittelbar aus dem rohen schwefelsauren Ammoniumoxyd vermittelst Chlornatrium und zwar in eisernen, auf dem oberen Theil mit einem thönernen gewölbten Deckel versehenen Gefässen. Schwefelsaures Natron bleibt als Rückstand, Chlorammonium sublimirt zuerst als krystallinischer Anflug, der aber bei höherer Temperatur zu einer dicken, krystallinischen, strahligen, Masse zusammengeht, die die Form des Obertheiles der Sublimationsgefässe annimmt.

Für den pharmaceutischen Gebrauch wird erfordert, dass das Chlorammon genügend rein sei, und die passende Form für die Dispensation habe. Zu solchem Zwecke wird es umkrystallisirt. Chlorammonium wird in siedend heissem Wasser gelöst, der Lösung, wenn sie Spuren von Eisen enthalten sollte, etwas Ammoniak zugesetzt, noch heiss filtrirt und die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle auf Leinwand gesammelt, gepresst und getrocknet. Aus der Mutterlauge wird durch Eindampfen und Krystallisiren wiederholt Chlorammonium gewonnen.

Eigenschaften. Chlorammonium als rohes sublimirtes Product stellt weisse halbrunde Kuchen von krystallinisch salzartig-fasrigem Gefüge vor. Als reines pharmaceutisches Präparat stellt es ein rein weisses krystallinisches Pulver vor. Als solches muss es ganz frei von Eisen und anderen Metallen, ebenso von Brom und Schwefelsäure sein. Brom wird durch Schütteln des Salmiaks mit Chlorwasser erkannt. Brom wird durch freies Chlor ausgeschieden und färbt die Lösung gelb. Die Krystallform des Chlorammoniums ist der Octaëder, in äusserst zarten federartigen Krystallen aneinander gereiht. Chlorammonium ist bei höheren Temperaturgraden ganz und unzersetzt flüchtig. Es ist geruchlos, schmeckt stechend salzig, löst sich in gleichem Gewicht kochendem und in 3 Theilen kaltem Wasser, auch in verdünntem Weingeist auf.

Verwendung. Chlorammonium ist eines der vielfältigst angewendeten Arzneimittel. In der Technik wird es zum Löthen von Metallen und in der Färberei gebraucht.

Ammonium und Jod

verbinden sich:

1 Aeq. Ammonium und 1 Aeq. Jod zu Jodammonium NH_4J.

Baryum.

$Ba = 68,5$.

Syn. Baryum.

Davy hat es im Jahre 1808 entdeckt.

Vorkommen. Das Vorkommen des Baryum ist auf einige wenige Verbindungen beschränkt, von denen Schwerspath, schwefelsaures Baryumoxyd und Wytherith, kohlensaures Baryumoxyd die wichtigsten sind.

Darstellung. Baryummetall stellt man dar durch Glühen von Baryterde in einem eisernen Rohre, durch welches man Kaliumdämpfe hindurch leitet. Kalium entzieht der Baryterde den Sauerstoff, und reducirt diese zu Baryummetall. Aus der zusammengesinterten zerriebenen Masse wird Baryum durch Quecksilber zu einem Baryumamalgame aufgenommen. Von dem Amalgam wird das Quecksilber durch Erhitzen abgeschieden, Baryummetall bleibt zurück.

Eigenschaften. Baryum ist ein silberweisses Metall, schmilzt in starker Rothglühhitze, verflüchtigt sich darin nicht. Das spec. Gew. 4,4. Es zerlegt das Wasser, oxydirt sich darin, ebenso an der Luft. Seine Verbindungen, besonders der Schwerspath haben eine grosse Dichtigkeit, daher der Name, βαρύς schwer.

Baryum und Sauerstoff.

verbinden sich:

1 Aeq. Baryum und 1 Aeq. Sauerstoff zu Baryumoxyd BaO.
1 „ „ „ 2 „ „ zu Baryumsuperoxyd BaO_2.

Bariumoxydhydrat.

BaO . HO.

Syn. Baryta caustica. Aetzbaryt. Barythydrat. Baryterdehydrat.

Zusammensetzung. 1 Aeq. Baryumoxyd giebt mit 1 Aeq. Wasser Baryumoxydhydrat.

Darstellung. Baryumoxyd, Baryterde, stellt man dar durch Glühen von kohlensaurer Baryterde. Es entweicht dabei Kohlensäure und Baryumoxyd bleibt zurück. Baryumoxydhydrat gewinnt man, wenn man zu einer Auflösung von Schwefelbaryum so lange Kupferoxyd setzt, bis eine herausgenommene Probe die Lösung eines Bleisalzes nicht mehr schwarz färbt. Eine Lösung von Schwefelbaryum wird durch Kupferoxyd so zersetzt, dass Schwefel an das Metall des Kupferoxydes tritt und Schwefelmetall bildet, das Baryum aber sich des Sauerstoffes bemächtigt, mit diesem Baryumoxyd und mit 1 Aeq. Wasser Baryumoxydhydrat bildet.

$$BaS + HO + CuO = BaO . HO + CuS.$$

Ist die Zersetzung noch nicht vollständig geschehen, ist mithin ein Theil Schwefelbaryum noch unzersetzt, so wird, wenn man zu einer herausgenommenen Probe essigsaures Bleioxyd setzt dieses durch Schwefelbaryum als Schwefelblei schwarz gefällt.

Eigenschaften. Baryterdehydrat ist ein weisses geruchloses Pulver. Es schmeckt und reagirt alkalisch, löst sich in 20 Theilen kalten und 2 Theilen heissen Wassers. Barytwasser. An der Luft zieht es Kohlensäure an. Hat man zur Darstellung eine concentrirte Lösung von Schwefelbaryum verwendet, so krystallisirt Baryterdehydrat mit 10 Aeq. Wasser als BaO . HO + 9 aq. Erhitzt verlieren diese Krystalle Wasser und es bleibt BaO . HO zurück.

Verwendung. Baryumoxydhydrat - Lösung wird als Reagens verwendet.

Salpetersaures Baryumoxyd.

$BaO . NO_5$.

Synon. Baryta nitrica. Salpetersaure Baryterde.

Zusamensetzung. 1 Aeq. Baryumoxyd und 1 Aeq. Salpetersäure bilden salpetersaures Baryumoxyd $BaO . NO_5$.

Darstellung. Schwefelbaryum mit verdünnter Salpetersäure giebt salpetersaures Baryumoxyd und Schwefelwasserstoff. Es wird Wasser zerlegt. Der Sauerstoff tritt an das Baryum, bildet Baryumoxyd und dieses mit Salpetersäure salpetersaures Baryumoxyd, während der Wasserstoff des Wassers an den Schwefel tritt und Schwefelwasserstoff bildet.

Salpetersaures Baryumoxyd kann man auch durch Zersetzung von kohlensaurem Baryumoxyd mit Salpetersäure gewinnen.

Eigenschaften. Salpetersaures Baryumoxyd krystallisirt in farblosen durchsichtigen Krystallen. Die Krystallform ist das Octaëder. Sie enthalten Krystallwasser. Sie sind in 8 Theilen kalten und 3 Theilen heissen Wasser löslich.

Verwendung. Salpetersaure Baryterde wird als Reagens verwendet, ausserdem in der Pyrotechnik zur Erzeugung von schönem Grünfeuer benützt.

Kohlensaures Baryumoxyd.

$BaO . CO_2$.

Synon. Baryta carbonica. Kohlensaure Baryterde. Kohlensaurer Baryt.

Zusammensetzung. 1 Aeq. Baryumoxyd und 1 Aeq. Kohlensäure bilden kohlensaures Baryumoxyd $BaO . CO_2$.

Vorkommen. Kohlensaure Baryterde kömmt als Witherit krystallisirt vor.

Darstellung. Kohlensaures Baryumoxyd stellt man durch Fällung einer Chlorbaryumlösung mit kohlensaurem Natron dar. Es entsteht Chlornatrium und kohlensaures Baryumoxyd, welches letztere einen feinen weissen Niederschlag giebt, der gut ausgewaschen werden muss.

Eigenschaften. Kohlensaures Baryumoxyd ist ein weisses geruchloses Pulver. Das spec. Gew. = 4,3. Es ist in 2300 heissem und 4300 kaltem Wasser, in kohlensaurem Wasser leichter löslich.

Schwefelsaures Baryumoxyd.

$BaO . SO_3$.

Synon. Baryta sulphurica. Spathum ponderosum. Schwerspath.

Zusammensetzung. 1 Aeq. Baryumoxyd und 1 Aeq. Schwefelsäure geben schwefelsaures Baryumoxyd $BaO . SO_3$.

Vorkommen. Schwerspath kommt im Mineralreich häufig vor. Wo er auftritt, geschieht es in Gängen, die zuweilen bis 10 Fuss breit sind, immer eine grosse Längenausdehnung haben und tief in die Erde hineinreichen. Er kommt grösstentheils in derben übereinander geschobenen Massen vor, krystallinisch oder faserig, zuweilen krystallisirt in grossen durchsichtigen farblosen Krystallen.

Darstellung. Um reines schwefelsaures Baryumoxyd darzustellen, vermischt man ein lösliches Barytsalz mit Schwefelsäure oder einem schwe-

felsaurem Salze. Es fällt unlösliches schwefelsaures Baryumoxyd zu Boden, welches man auswäscht. Zur Verwendung in der Technik ist Schwerspath, wie er in der Natur vorkömmt, hinlänglich rein. Auch wird nur solcher von den Pharmacopöen vorgeschrieben.

Eigenschaften. Schwefelsaures Baryumoxyd stellt ein weisses, geruch- und geschmackloses Pulver dar. Das spec. Gew. 4,4. Es ist in Wasser und verdünnten Säuren vollkommen unlöslich. Durch diese Eigenschaften wird es für den analytischen Nachweis der Schwefelsäure sehr wichtig. In concentrirter Schwefelsäure ist schwefelsaures Baryumoxyd löslich, beim Erkalten krystallisirt schwefelsaures Baryumoxyd heraus. Bei der Weissglühhitze schmilzt es.

Verwendung. Schwerspath ist die Quelle zur Darstellung der Baryterdesalze. Der reinste natürliche Schwerspath wird fein gemahlen als Mahlerfarbe, Blanc fixe, verwendet, auch wohl dem kohlensauren Bleioxyd fälschlich beigemischt.

Baryum und Schwefel.

verbinden sich

1 Aeq. Baryum und 1 Aeq. Schwefel zu einfach Schwefelbaryum, Baryumsulphuret BaS.

1 Aeq. Baryum und 5 Aeq. Schwefel zu fünffach Schwefelbaryum BaS_5.

Schwefelbaryum.

BaS.

Synon. Baryum sulphuratum.

Darstellung. Schwefelbaryum ist an und für sich nicht officinell, muss aber stets zur Herstellung von Chlorbaryum bereitet werden. 4 Thl. fein gemahlener käuflicher Schwerspath, schwefelsaures Baryumoxyd, werden mit 1 Thl. Kohle oder mit 2 Thl. Mehl oder Harz innig gemengt und, in Tiegel fest gestampft, heftig geglüht. Man formt wohl auch vermittelst Wasser, Mehl und Schwerspath Kugeln und schichtet diese auf dem Feuerheerd zwischen Kohlen. Nothwendig ist eine anhaltende und sehr hohe Glühhitze. In dieser wird durch den Einfluss der vorhandenen, oder der aus dem Mehl sich bildenden Kohle, die Schwefelsäure zu Schwefel und das Baryumoxyd zu Baryum desoxydirt. Es bildet sich Kohlenoxyd und aus Baryum und Schwefel Schwefelbaryum

$$BaO.SO_3 + 4C = BaS + 4CO.$$

Eigenschaften. Die geglühte Masse wird in Wasser gelöst, die Lösung enthält Schwefelbaryum. Aus der filtrirten Lösung krystallisirt Schwefelbaryum in durchsichtigen Krystallen, die sich in 24 Thl. kalten Wasser lösen. Schwefelbaryum schmeckt und reagirt alkalisch, giebt mit Säuren Schwefelwasserstoff und geht an der Luft in kohlensaures Baryumoxyd über.

Verwendung. Schwefelbaryum wird zur Darstellung der Barytsalze verwendet.

Chlorbaryum.

BaCl.

Synon. Baryum chloratum. Baryta chlorata. Baryta muriatica. Terra ponderosa salita.

Zusammensetzung. 1 Aeq. Baryum und 1 Aeq. Chlor bilden Chlorbaryum = BaCl mit 2 Aequival. Wasser krystallisirtes Chlorbaryum BaCl + 2aq.

Darstellung. Die Bereitung von Chlorbaryum geschieht aus Schwefelbaryum, das man in Chlorwasserstoffsäure löst. Chlorwasserstoffsäure und Schwefelbaryum geben Chlorbaryum und Schwefelwasserstoff. Chlor tritt an das Baryum, der ausgeschiedene Schwefel an den Wasserstoff BaS + HCl = BaCl + SH.

Schwefelbaryum wird mit der vierfachen Menge Wasser vermischt und in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst. Einen kleinen Theil Schwefelbaryum behält man ungelöst zurück. Die Lösung wird filtrirt, der Rückstand gut ausgewaschen, die Lösung eingedampft und der concentrirten Lösung eine filtrirte Auflösung des zurückgehaltenen Schwefelbaryum zugesetzt. Die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird eingedampft und geglüht, dann aufgelöst, mit Chlorwasserstoffsäure etwas sauer gemacht, filtrirt, krystallisirt und die Krystalle gut getrocknet aufbewahrt. Der Zusatz von Schwefelbaryumlösung zu der Lösung von Chlorbaryum hat den Zweck, die in der Lösung gewöhnlich noch vorhandenen Metalloxyde als Schwefelmetalle zu fällen. In der Lösung ist Chlorwasserstoffsäure vorherrschend; hierdurch wird wie oben auch aus dem Schwefelbaryum Chlorbaryum und Schwefelwasserstoff gebildet. Die vorherrschend gewesene Chlorwasserstoffsäure wird dadurch abgestumpft und die gelöst gewesenen fremden Metalle durch den entstandenen Schwefelwasserstoff als Schwefelmetalle gefällt.

Eigenschaften. Chlorbaryum bildet weisse farblose durchsichtige Krystalle. Die Grundform ist die grade rhombische Säule, deren Seitenkanten abgestumpft sind. Ihrer flachen Form wegen erscheinen sie als Tafeln. Es ist in $2^1/_2$ Theilen kalten und $1^1/_2$ Theilen heissen Wassers, in 400 Theilen Alcohol löslich. Chlorbaryum muss von Chlorstrontium, Chlorcalcium und metallischen Verunreinigungen frei sein.

Verwendung. Chlorbaryum ist ein wichtiges Reagens. In der Pyrotechnik wird es zur Darstellung grüner Flammen benutzt. Die Lösung in Alcohol brennt grün.

Strontium.

Sr = 43,8.

Vorkommen. Strontium kommt im Mineralreich als Coelestin, schwefelsaures Strontiumoxyd, als Strontianit, kohlensaures Strontiumoxyd vor. Ihren Namen haben Strontianit und Strontium von dem Dorfe Strontion in England, wo der erstere zuerst gefunden worden ist, erhalten.

Darstellung. Strontiummetall wird dargestellt, indem man in einem eisernen Rohre Strontianerde glüht und durch die glühende Röhre Kaliumdämpfe leitet. Die zurückbleibende Masse wird zerrieben, das Strontiummetall mit Quecksilber amalgamirt und von dem Amalgam das Quecksilber abdestillirt.

Eigenschaften. Strontiummetall ist ein silberweisses glänzendes Metall, schmilzt in der Rothglühhitze. Es lässt sich nicht verflüchtigen. Es zerlegt das Wasser und bildet Strontianerde.

Die Verbindungen des Strontiums sind denen des Baryums ganz analog zusammengesetzt, werden eben so bereitet und haben mit ihnen nahezu übereinstimmende Eigenschaften. Jeder Baryumverbindung entspricht eine Strontiumverbindung.

Strontium und Sauerstoff verbinden sich:
1 Aeq. Strontium und 1 Aeq. Sauerstoff zu Strontiumoxyd SrO.
1 „ „ „ 2 „ „ zu Strontiumhyperoxyd SrO_2.

Strontiumoxydhydrat.

SrO.HO.

Zusammensetzung. 1 Aeq. Strontiumoxyd und 1 Aeq. Wasser bilden Strontiumoxydhydrat SrO.HO.

Salpetersaures Strontiumoxyd.

$SrO.NO_5$.

Synon. Strontium nitricum. Strontiana nitrica. Salpetersaures Strontian. Salpetersaure Strontianerde.

Zusammensetzung. 1 Aeq. Strontiumoxyd und 1 Aeq. Salpetersäure geben salpetersaures Strontiumoxyd $SrO.NO_5$.

Darstellung. Dargestellt wird salpetersaures Strontiumoxyd wie salpetersaures Baryumoxyd aus Schwefelstrontium oder kohlensaurem Strontiumoxyd und Salpetersäure.

Eigenschaften. Salpetersaures Strontiumoxyd krystallisirt in farblosen Krystallen. Die Grundform ist das Octaëder. Es ist in fünf Theilen kalten Wassers löslich, wird an der Luft feucht und verbrennt, mit brennbaren Körpern gemischt, mit dunkelrother Flamme.

Verwendung. Salpetersaure Strontianerde wird in der Pyrotechnik zur Darstellung rother Flammen benutzt. Zu diesem Behufe muss es ausgetrocknet, fein zerrieben, und mit Feuerwerkskörpern oder auch mit zerriebenem weissem Schellack gemischt werden.

Kohlensaures Strontiumoxyd.

$SrO.CO_2$.

Zusammensetzung. 1 Aeq. Strontiumoxyd und 1 Aeq. Kohlensäure bilden kohlensaures Strontiumoxyd $SrO.CO_2$.

Schwefelsaures Strontiumoxyd.

$SrO.SO_3$.

Zusammensetzung. 1 Aeq. Strontiumoxyd und 1 Aeq. Schwefelsäure giebt schwefelsaures Strontiumoxyd $SrO.SO_3$.

Schwefelstrontium.

1 Aeq. Strontium und 1 Aeq. Schwefel giebt Schwefelstrontium, oder Strontiumsulphuret SrS.

Chlorstrontium.

Sr.Cl.

Synon. Strontium chloratum, Strontium muriaticum. Salzsaure Strontianerde. Salzsaures Strontian.

Darstellung. Chlorstrontium wird wie Chlorbaryum aus Schwefelstrontium vermittelst Chlorwasserstoffsäure gewonnen.

Eigenschaften. Chlorstrontium krystallisirt aus der heissen concentrirten Lösung mit 6 Aeq. Wasser. Es ist in Wasser leicht und in 19 Theilen kochendem wasserfreiem Alcohol löslich. Da Chlorbaryum in Alcohol nur in sehr geringem Maasse löslich ist, so benutzt man diese Eigenschaft des Chlorstrontiums, um es von Chlorbaryum zu trennen. Die Krystalle von Chlorstrontium zerfliessen an der Luft.

Verwendung. Die weingeistige Lösung von Chlorstrontium brennt mit schön rother Flamme. Es findet dieserhalb zuweilen Anwendung.

Calcium.

Ca = 20.

Entdeckt durch Davy im Jahre 1808.

Vorkommen. Calcium kommt in seinen Verbindungen besonders als kohlensaures Calciumoxyd (Kalkerde, Kalkstein, Marmor, Kreide), dann als schwefelsaures Calciumoxyd, (Gyps), sehr verbreitet in der Natur vor. Auch im Pflanzenreich und Thierreich spielt Kalkerde eine wichtige Mittlerrolle. Kalkerdesalze sind wichtige und nothwendige Bestandtheile eines ertragreichen Pflanzencultur-Bodens und phosphorsaure Kalkerde ist unentbehrlich für den animalischen Organismus.

Darstellung. Die Darstellung des Calciums ist der des Baryums gleich. Es wird reines Calciumoxyd wie Baryumoxyd in einem Flintenlauf stark geglüht und in die glühende Masse ein anhaltender Strom Kaliumdämpfe geleitet. Calcium wird aus seiner Verbindung mit Sauerstoff durch Kalium ausgeschieden. Calcium ist nicht flüchtig und bleibt in der zusammengesinterten Masse als Metall eingeschlossen. Aus derselben wird es durch den Amalgamationsprozess mit Quecksilber aufgenommen und von diesem durch Destillation getrennt.

Eigenschaften. Auch in seinen Eigenschaften unterscheidet sich Calcium von Baryum wenig. Es hat dieselbe Festigkeit, oxydirt sich an der Luft leichter und ist ein gelblichweisses hämmerbares Metall. Spec. Gew. 1,57. Es ist beständig in trockner, oxydirbar in feuchter Luft, zersetzt bei gewöhnlicher Temperatur das Wasser, wird von Säuren gelöst und schmilzt in der Rothglühhitze. An der Luft erhitzt, verbrennt es zu Kalkerde.

Calciumoxyd und Sauerstoff

verbinden sich:

1 Aeq. Calcium und 1 Aeq. Sauerstoff zu Calciumoxyd CaO.
1 „ „ „ 2 „ „ zu Calciumsuperoxyd CaO_2.

Calciumoxyd.

CaO.

Syn. Calcium oxydatum. Calcaria usta, viva, pura, caustica. Calx. Aetzkalk, Kalkerde. Gebrannter Kalk.

Zusammensetzung. 1 Aeq. Calcium und 1 Aeq. Sauerstoff geben Calciumoxyd CaO; mit 1 Aeq. Wasser verbunden giebt es Calciumoxydhydrat CaO.HO.

Das Vorkommen ist bei Calcium erwähnt.

Darstellung. Reines Calciumoxyd stellt man sich durch Glühen von reinem kohlensauren Calciumoxyd, dem Marmor dar. Die Kohlensäure entweicht in der Hitze und Calciumoxyd bleibt zurück. Man hat nur so lange zu glühen, als ein Stückchen der glühenden Masse herausgenommen, mit Säuren nicht mehr aufbraust. Im Grossen wird gebrannte Kalkerde durch Glühen des Kalksteines in besonderen Oefen, den Kalköfen, dargestellt.

Die Kalköfen sind Schachtöfen von sehr verschiedener Form. Die zumeist in Gebrauch begriffenen gleichen Fig. 226. Sie sind aus Backsteinen gebaut, gewöhnlich an einen Hügel gelehnt, so dass man sie bequem von Oben durch die Gicht a beschicken kann. Der ovale Brennraum ist aus feuerstem Backstein gebildet. Wird Kohle als Feuerungsmaterial verwendet, so ist ein Rost vorhanden, bei Anwendung von Holz fehlt derselbe. Soll der Ofen in Gang gebracht werden, so wird über dem Feuerungsraum durch grössere Kalksteine ein Gewölbe c c c gebildet und dann der Brennraum allmählig mit kleineren Kalksteinen angefüllt, so aber, dass immer durch die ganze Masse hinlänglicher Zwischenraum vorhanden ist. Anfangs wird nur gelind geheitzt, ist aber der Ofen gehörig erwärmt, so wird allmälig stärker und so lange gefeuert, bis die oberen, an der Gicht befindlichen Steine keine Kohlensäure mehr zeigen. d ist die Feuerungsöffnung, b der dazu führende Kanal. Der Ofen wird nun erkalten gelassen und der gebrannte Kalk bei b herausgenommen.

Fig. 226.

Begreiflicherweise kostet dies eine grosse Menge Feuerungsmaterial, das nur dazu verwendet wird, um den Ofen selbst zu erhitzen und das durch das nothwendige Erkalten des Ofens verloren geht. Bei den Kalköfen neuerer Construction hat man diese Verluste dadurch vermieden, dass man durch die getroffenen Einrichtungen im Stande ist, den Ofen ununterbrochen zu benutzen. In diesen Oefen sind die Feuerräume von konischer Form. Die Wände der Oefen sind von Quadern, der Feuerraum von den besten feuerfesten Steinen gemauert. Am Grunde des Schachtofens steht ein Kegel aus Granit, oder aus den besten Chamottsteinen gemauert. Am Grunde ist eine Oeffnung, woraus der Arbeiter den fertig gebrannten Kalk herauskrückt. Um den Kegel wird Stroh und Holz und auf dieses Steinkohlen geschichtet, auf die Steinkohlen wirft man eine Schicht in gleichmässige Stücke gebrochener Kalksteine, auf diese eine Lage Kohlen und auf diese wiederum Kalksteine. Es wird nun der Ofen angeheitzt. Das Feuer verbreitet sich durch den ganzen Feuerungsraum. Sind die Kohlen verbrannt, so sinkt die Masse zusammen. Der fertig gebrannte Kalk wird aus der untern Oeffnung herausgekrückt und auf die glühende Masse von Oben herab wiederum neue Schichten von Steinkohle und Kalkstein geworfen.

Eigenschaften. Reines Calciumoxyd ist eine ganz weisse Masse von 2,3 specif. Gewicht, welche schwer schmelzbar ist, sich in geringer Menge in Wasser löst und begierig Kohlensäure und Wasser an sich zieht. In Salpetersäure muss es sich ohne Rückstand lösen. Ein Rückstand deutet auf Kieselsäure. Mit Ammoniak versetzt, soll sich die Lösung nicht trüben,

eine Trübung giebt Thonerde oder Eisenoxyd an. Dies alles gilt nur von reinem Calciumoxyd. Gewöhnlicher, gebrannter Kalk enthält die genannten Stoffe immer, ausserdem immer noch Magnesia. Die Pharmacopoeen gestatten indess zur officinellen Verwendung überall gewöhnlichen gebrannten Kalk.

Calciumoxydhydrat.

Syn. Calcium oxydatum hydratum. Calcaria hydrata.

Zusammensetzung. Ein Aeq. Calciumoxyd und 1 Aeq. Wasser = CaO.HO.

Darstellung. Besprengt man frisch gebrannten Kalk mit Wasser, so beobachtet man eine sehr bedeutende Erhitzung. Dieses rührt daher, dass eine chemische Vereinigung des Wassers mit dem Calciumoxyd entsteht, ebenso wie bei der Vermischung von Schwefelsäure und Wasser; bei einer solchen wird, insofern hier Wasser aus dem flüssigen in den festen Zustand übergeht, die gebundene Wärme des Wassers frei. Die Stücke des gebrannten Kalks erhalten Risse, diese erweitern sich unter Geräusch und Knistern, es strömen heisse Wasserdämpfe aus ihnen, endlich zerfallen die Stücke ganz zu feinem Pulver. Dies ist Calciumoxydhydrat.

Eigenschaften, Calciumoxydhydrat ist ein rein weisses Pulver, zieht an der Luft Kohlensäure an, mit mehr Wasser bildet es eine milchige Flüssigkeit, Kalkmilch, mit etwas mehr als der 700fachen Menge Wassers vermischt, löst es sich auf.

Kalkwasser. Aqua calcis, aqua calcariae. Es ist die Lösung von Calciumoxyd in Wasser.

Darstellung. Calciumoxyd wird mit der hinreichenden Menge Wasser übergossen, damit es Calciumoxydhydrat bildet. Dieses wird mit der 40fachen Menge Wasser unter Umrühren vermischt und absetzen gelassen. Ist es vollständig klar —nach 12 Stunden—, so ist es auch zum Gebrauche geeignet.

Der Vorgang ist eine Lösung des Calciumoxydhydrates in dem Verhältniss, als sie überhaupt möglich ist. Man kann daher auch den Rückstand wiederholt benützen.

Eigenschaften. Kalkwasser enthält etwas mehr als $^1/_{700}$ Calciumoxyd, muss eine alkalische Reaction zeigen, frei von Trübung sein. Beim Hineinblasen und beim Erwärmen muss es trübe werden. Im ersteren Falle wird kohlensaurer Kalk durch die Kohlensäure der ausgeathmeten Luft gebildet, und seiner geringen Löslichkeit wegen ausgeschieden. Im zweiten Falle entsteht die Färbung dadurch, dass Calciumoxydhydrat im warmen Wasser weniger löslich ist als im kalten.

Verwendung der gebrannten Kalkerde. Die technische Verwendung der gebrannten Kalkerde ist eine der wichtigsten Industriezweige. Sie bildet seit Jahrtausenden eine der Grundlagen der Cultur der Völker. Ihr wichtigster und Hauptverbrauch ist der Mörtel. Bringt man gebrannten Kalk und Wasser in Berührung, so entsteht daraus Kalkerdehydrat. Dieses hat die Fähigkeit, noch mehr Wasser aufzunehmen und bildet damit die Kalkmilch. Kalkerdehydrat wird an der Luft durch Aufnahme der in der Luft stets vorhandenen Kohlensäure zu kohlensaurer Kalkerde. Vermischt man Kalkmilch mit der entsprechenden Menge Sand, so entsteht daraus Mörtel. Wird dieser der Luft ausgesetzt, so umschliessen die sich bildenden feinen Theilchen von kohlensaurer Kalkerde den Sand, es entsteht hierdurch und durch Bildung von kieselsaurer Kalkerde, sowie unter Abgabe von Wasser nach und

nach eine unter sich adhärirende steinharte Masse. Geschieht dieser Vorgang zwischen Bausteinen, Quadern, Backsteinen etc., so adhärirt die Masse nicht nur unter sich, sondern ebenso auch an den Steinen. Darauf gründet sich die Verwendung des Mörtels. In Rücksicht auf Festigkeit zeichnet sich besonders der Mörtel aus, den die Römer verwendeten und jener, mit dem die Bausteine der gothischen Baudenkmale gefügt worden sind. —

Calciumoxyd und Salpetersäure

verbinden sich:

1 Aeq. Calciumoxyd und 1 Aeq. Salpetersäure zu salpetersaurem Calciumoxyd $CaO . NO_5$.

Schwefelsaures Calciumoxyd.

$CaO . SO_3$.

Syn. Calcaria sulphurica, Gypsum, Gyps.

Zusammensetzung. Calciumoxyd und Schwefelsäure verbinden sich: 1 Aeq. Calciumoxyd und 1 Aeq. Schwefelsäure zu schwefelsaurem Calciumoxyd, Gyps, $CaO . SO_3$, mit 2 Aeq. Wasser $CaO . SO_3 + 2aq$.

Vorkommen. Gyps kommt vielfach in der Natur vor, besonders mit Chlornatrium zusammen. In Galizien, Sachsen, Schlesien, Böhmen, ebenso in England und Frankreich in ausgedehnten Lagern, theils krystallisirt, theils als Faser- oder Körner-Gyps. Der wasserhaltige Gyps ist das bekannte Marienglas, glacies Mariae. Alabaster ist auch wasserhaltiger Gyps.

Darstellung. Für alle Erfordernisse der Technik ist Gyps, wie er auf seinen natürlichen Fundorten gefunden wird, hinreichend rein. Als Reagens z. B. zum Gypswasser stellt man chemisch reinen Gyps durch Fällung eines reinen Kalksalzes vermittelst Schwefelsäure und Auswaschen dar.

Eigenschaften. Der wasserhaltige Gyps bildet farblose Krystalle. Sie enthalten 2 Aeq. Krystallwasser. Gewöhnlich ist Gyps stellenweise oder durchgehend durch fremde Beimengungen gefärbt. Der wasserhaltende Gyps hat ein spec. Gew. von 2,3, wasserfreier Gyps 2,9. In hohen Temperaturgraden verliert der wasserhaltige Gyps den Wassergehalt. Gebrannt, gepulvert und mit Wasser angerührt, bildet er dann, indem er von Neuem Wasser anzieht, einen steifen Brei, der allmälig fest wird. Gyps ist schwer, aber nicht vollkommen unlöslich in Wasser. 1000 Th. Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur $2^1/_2$ Th. Gyps. Dies ist die Ursache, dass alle Brunnenwässer Gyps gelöst enthalten, wenn sie Gypslager berühren oder Salze führen, aus denen sich Gyps bilden kann.

Verwendung. Die Anwendung des Gypses in der pharmaceutischen Technik und Chemie ist beschränkt. Rein dient er als Reagens. Die grösste Verwendung findet er als Düngmittel und als Material zur Formirung von plastischen Gebilden, die Jedermann als Gypsfiguren kennt. Als Düngmittel hat er die Bestimmung, das im Boden vorhandene oder im Dünger mitgebrachte flüchtige kohlensaure Ammonium, das sich leicht als solches verflüchtigt, in das schwerer flüchtige schwefelsaure Ammonium zu verwandeln. Gyps (schwefelsaures Calciumoxyd) und kohlensaures Ammonium geben durch Wechselzersetzung schwefelsaures Ammonium und kohlensaure Kalkerde. —

Zur Darstellung der Gypsfiguren wird Gyps gebrannt, gemahlen und

mit Wasser angerührt in die Formen gegossen, darin erhärtet und die Formen dann auseinander genommen.

Kohlensaures Calciumoxyd.

$CaO . CO_2$.

Syn. Calcaria carbonica; creta. Kohlensaurer Kalk, kohlensaure Kalkerde.

Zusammensetzung. 1 Aeq. Calciumoxyd und 1 Aeq. Kohlensäure geben kohlensaures Calciumoxyd.

Vorkommen. Kohlensaure Kalkerde kommt in der Natur krytallisirt, im Doppelspath und Kalspath, körnig krystallinisch im Marmor, amorph als Kreide, derb und mit fremden Bestandtheilen wie Thonerde-, Bittererde-, Eisenoxyd-, Manganverbindungen in den verschiedenen Kalksteinen vor. Aus vielen Quellen und Wässern bilden sich noch heutigen Tages Ablagerungen von kohlensaurem Kalk, die Kalktuffe und Kalksinter. Auch findet sich kohlensaurer Kalk in den Concrementen der Thiere, z. B. in den Schalen der Austern, den Krebssteinen etc.

Darstellung. Chemisch reinen kohlensauren Kalk, kohlensaures Calciumoxyd, stellt man sich dar durch Fällung eines reinen Kalksalzes, z. B. Chlorcalcium mit reiner kohlensaurer Natronlösung. Es bildet sich Chlornatrium und kohlensaures Calciumoxyd.

Dem chemisch reinen kohlensaurem Calciumoxyd steht der Marmor am nächsten. Weniger rein ist die Kreide und die Austerschalen. Kalkstein enthält immer kieselsaure Thonerde und grösstentheils Eisenoxyd-, Magnesiumoxyd, und oft Manganoxyd-Verbindungen.

Eigenschaften. Reines kohlensaures Calciumoxyd ist ein rein weisses, geschmack- und geruchloses Pulver. In reinem Wasser ist es fast unlöslich löslich in kohlensäurehaltigem Wasser. Geglüht verliert kohlensaures Calciumoxyd die Kohlensäure und wird zu Calciumoxyd.

Verwendung. Die grösste technische Verwendung findet kohlensaure Kalkerde zur Darstellung des gebrannten Kalkes.

Unterchlorigsaures Calciumoxyd.

$CaO . ClO$.

Syn. Calcaria hypochlorosa. Chlorkalk.

Zusammensetzung. 1 Aeq. unterchlorige Säure giebt mit 1 Aeq. Calciumoxyd unterchlorigsaures Calciumoxyd = $CaO . ClO$. Dieses bildet mit Chlorcalcium und mehr oder weniger Calciumoxyhydrat und kohlensaurem Calciumoxyd den Chlorkalk.

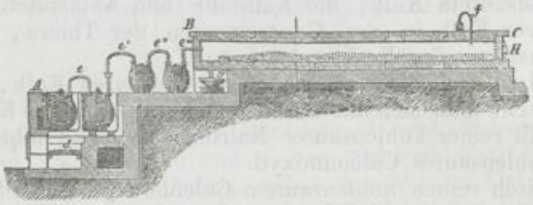
Darstellung. Die Darstellung des reinen unterchlorigsauren Calciumoxydes erreicht man, indem man reines Calciumoxydhydrat in unterchloriger Säure löst, filtrirt und krystallisirt.

Unterchlorigsaurer Kalk findet für sich gar keine Verwendung, er ist aber ein Bestandtheil des Chlorkalkes oder Bleichkalkes. Die Verwendung dieses beruht auf der Eigenschaft der unterchlorigsauren Verbindungen zu zerfallen. Schon durch die Kohlensäure der Luft, noch rascher bei Anwesenheit einer freien Säure, z. B. Schwefelsäure, zerfällt die unterchlorige Säure des unterchlorigsauren Kalkes in Chlor und Sauerstoff. Letzterer bemächtigt sich, wenn er, wie bei dem Chlorkalk noch Calciumchlorid findet, auch des Calciums; aus dem Calciumchlorid bildet sich Calciumoxyd, das an die vorhandene freie Säure tritt, und Chlor wird frei.

Darstellung des Chlorkalkes. Die Darstellung beruht darauf, dass gasförmiges Chlor in Berührung mit Calciumoxydhydrat mit diesem eines Theiles Calciumchlorid bildet, anderen Theiles der Sauerstoff des zu Calciumchlorid verwandelten Calciumoxydes mit dem Chlor unterchlorige Säure bildet und diese an einen Theil Calciumoxyd tritt. Der Umstand, dass Calciumoxydhydrat zwar als feines Pulver, doch aber in festem Zustande verwendet wird, eine vollständige und überall gleichmässige Berührung von Chlor und Calciumoxydhydrat nicht gut möglich ist, hat zur Folge, dass in dem Chlorkalk immer noch Antheile unzersetzten Calciumoxydhydrats vorhanden sind.

Die Bereitung von Chlorkalk geschieht lediglich in Fabriken. Aus grossen gläsernen Ballons, die in Kesseln von Gusseisen stehen A Fig. 227, wird aus Manganhyperoxyd und Chlorwasserstoffsäure Chlor entwickelt. Die Ballons sind mit Braunstein in Stücken angefüllt. Darauf wird Chlorwasserstoffsäure ge-

Fig. 227.



gossen und die Deckel rasch geschlossen und gut lutirt. Die Chlorentwickelung wird von da aus durch Wärme unterstützt. Das entwickelte Chlor wird durch bleierne Röhren e e′ e″, durch Waschgefässe in den Absorptionsapparat B C geleitet. Dieser besteht je nach dem Umfange, in welchem die Fabrik angelegt ist, aus drei bis 4 Fuss hohen, eben so breiten und 12—14 Fuss langen, von Ofenkacheln oder gebrannten Steinen mit Asphaltkitt zusammengefügten rechtwinkligen Kästen, oder es sind gemauerte Gewölbe, die innen gleichfalls mit Asphaltkitt, der von Chlor wenig angegriffen wird, überzogen sind. Dieser Absorptionsapparat wird vor dem Beginn der Chlorentwickelung zum 5. Theil seiner Höhe mit pulverförmigem Calciumoxydhydrat angefüllt. Dieses wird durch Besprengen frisch gebrannten Calciumoxydes mit Wasser gewonnen. Bei g verdichtet sich Wasser und die etwa übergegangene Chlorwasserstoffsäure und fliessen in das unterstehende Gefäss. Durch eine Oeffnung H wird das Calciumhydrat mit einem Rollwagen in den Apparat geschoben. Die Thür wird geschlossen und nach Verbindung mit dem Chlorentwickelungsapparat vermittelst eines Rührers, der in luftdichtem Verschluss in den Apparat hineinreicht, das Pulver wiederholt umgekrückt. Sobald kein Chlor mehr absorbirt wird, ist die Operation beendigt. Der Chlorkalk wird herausgekrückt und der Kasten gleich von Neuem gefüllt.

Die Menge von Chlor, die von dem Kalkerdehydrat aufgenommen wird, ist nicht immer gleich. Zumeist wird nur die Hälfte des angewandten Kalkerdehydrates durch das Chlor verändert, so dass darin 1 Aeq. Calciumchlorid, 1 Aeq. unterchlorigsaures Calciumoxyd und 2 Aeq. unverändertes Calciumoxydhydrat enthalten wären. Oder in Beziehung auf die Menge des aufgenommenen Chlors 2 Aeq. Chlor auf 4 Aeq. Calciumoxydhydrat. In 100 Theilen entspricht dies 67,6 Kalkerdehydrat und 32,4 Chlor.

Eigenschaften des Chlorkalkes. Chlorkalk soll ein weisses, fast trockenes, oder wenig klumpiges Pulver sein, welches sich in der zehn-

fachen Menge Wasser dem grössten Theile nach lösen, nach Chlor riechen und durch Aufgiessen von Säuren reichlich Chlor entwickeln muss. Chlorkalk darf nicht unter 20 pC. Chlor enthalten. In der Technik ist die Probe auf den Chlorgehalt des Chlorkalkes sehr wichtig, denn nur dieser Gehalt ist der wirksame und der eigentliche Gegenstand, den man kauft. Die bayerische Pharmacopoe schreibt folgende Prüfung des Chlorkalkes auf seinen relativen Chlorgehalt vor. 1 Drachme Chlorkalk wird mit einer Auflösung von $1^1/_2$ Drachme schwefelsaurem Eisenoxydul in 2 Unzen Wasser angerührt und hierauf Chlorwasserstoffsäure im Uebermaass hinzugesetzt. In einer davon abfiltrirten Probe darf kein Eisenoxydul resp. Chlorür vorhanden sein. Die Erklärung hiefür liegt darin, dass das durch Chlorwasserstoffsäure aus der gewogenen Menge von 20 procenthaltigem Chlorkalk erzeugte Chlor eben ausreichend ist, alles in der gewogenen Menge von schwefelsaurem Eisenoxydul vorhandene Eisenoxydul in Eisenoxyd resp. Eisenchlorid zu verwandeln. Ist nun weniger Chlor in dem Chlorkalk vorhanden, so geschieht diese Umwandlung des Eisenoxyduls in Eisenoxyd resp. Eisenchlorid nicht vollständig und in der abfiltrirten Lösung wird Eisenoxydul resp. Eisenchlorür zu entdecken sein.

Verwendung. In der Technik wird Chlorkalk zum Bleichen von Garn, Flachs, Leinwand, zur Zerstörung von üblen Gerüchen, Ansteckungsstoffen etc., zur Desinficirung von Latrinen etc. benützt.

Calciumoxyd und Phosphorsäure

verbinden sich:

3 Aeq. Calciumoxyd, 1 Aeq. Phosphorsäure zu basisch phosphorsaurem Calciumoxyd $3CaO.cPO_5$.

2 Aeq. Calciumoxyd, 1 Aeq. Wasser, 1 Aeq. Phosphorsäure zu neutralem phosphorsaurem Calciumoxyd $2CaO.HO.cPO_5$.

1 Aeq. Calciumoxyd, 2 Aeq. Wasser, 1 Aeq. Phosphorsäure zu saurem phosphorsaurem Calciumoxyd $CaO.2HO.cPO_5$.

Basisch phosphorsaures Calciumoxyd.

$3CaO.cPO_5$.

Syn. Cornu cervi ustum album. Knochenerde.

Darstellung. Will man reines basisch phosphorsaures Calciumoxyd darstellen, so fällt man eine Lösung von saurem phosphorsaurem Calciumoxyd mit reinem Ammoniak und wäscht den Niederschlag gut aus.

Die Darstellung der Knochenerde ist ein grosser Fabrikzweig. Zum Brennen der Knochen dienen Schachtöfen, wie jene, die man zum Kalkbrennen verwendet, nur ist die Gicht nicht offen, sondern mit einem Deckel verschlossen, durch welchen die stinkenden Gase, die sich durch die Verkohlung der organischen Substanz der Knochen erzeugen, in einen Schornstein geführt werden. Ist der Ofen heiss genug, so verbrennen diese Gase gleichfalls und vermehren dadurch die Temperatur des Ofens. Die fertig gebrannten Knochen, die daran erkannt werden, dass in ihnen alle aus der organischen Substanz der Knochen gebildete Kohle verbrannt ist und die Stücke vollkommen weiss sind, werden aus am Grunde des Ofens befindlichen Schürlöchern entfernt und durch die Gicht oben neue ungebrannte Knochen aufgeschüttet, die dann in ihrer organischen Substanz ihr Feuerungsmaterial mitbringen.

Das Produkt, die weissgebrannten Knochen, betragen etwa 50 p. C. der frischen trocknen Knochen. Sie werden unter Mühlsteinen gemahlen und kommen als Knochenasche oder Knochenerde in den Handel. Reine Knochenerde enthält ungefähr 80 pC. phosphorsaures Calciumoxyd, 18—20 pC. kohlensaures Calciumoxyd.

Verwendung. Die Verwendung der Knochenerde ist eine sehr ausgebreitete in der Landwirthschaft. Leider gehen davon tausende von Centnern aus Deutschland nach England und Frankreich. Alle die darin enthaltene, für die Cultur und die Entwickelung so werthvolle, namentlich für den Getreidebau so nothwendige Phosphorsäure geht damit Deutschland verloren. Phosphorsaure Kalkerde dient auch zur Darstellung des Phosphors.

Neutrales phosphorsaures Calciumoxyd.

$2CaO . HO . cPO_5$.

Synon. Calcaria phosphorica.

Darstellung. Eine Lösung von Chlorcalcium wird mit einer Lösung von neutralem phosphorsaurem Natron gefällt, der Niederschlag ausgewaschen und getrocknet. $Ca\,Cl + 2NaO . HO . cPO_5$ giebt Chlornatrium $Na\,Cl$ und neutrales phosphorsaures Calciumoxyd $2CaO . HO . cPO_5$.

Eigenschaften. Neutrales phosphorsaures Calciumoxyd stellt ein weisses geruchloses in Wasser fast unlösliches Pulver dar. In Säuren ist es löslich, indem es saures phosphorsaures Calciumoxyd bildet und das 1 Aeq. Calciumoxyd an die angewendete Säure tritt. Aus der Lösung fällt Ammoniak basisch phosphorsaures Calciumoxyd.

Calcium und Schwefel.

verbinden sich:

1	Aeq.	Calcium	und	1	Aeq.	Schwefel	zu	Calciumsulphuret CaS
1	„	„	„	2	„	„	„	Calciumbisulphuret CaS_2
1	„	„	„	5	„	„	„	Calciumpentasulphuret CaS_5.

Schwefelcalcium.

Synon. Calcaria sulphurata. Calcium sulphuratum. Kalkschwefelleber.

Darstellung und Zusammensetzung. In den deutschen Pharmacopöen werden zur Bereitung des Schwefelcalciums zwei Bereitungsmethoden befolgt, nach welcher das Präparat eine wesentlich verschiedene Zusammensetzung enthält.

Die eine Art der Darstellung beruht auf der Zersetzung des schwefelsauren Calciumoxydes (Gyps) durch Kohle in hoher Temperatur. Gyps wird fein gemahlen, mit einem Viertheil seines Gewichtes fein gepulverter Kohle innig gemengt, in Thoncylinder eingestampft und dann einer mehrere Tage anhaltenden sehr hohen Temperatur ausgesetzt. Am besten geschieht dies im Töpferofen. Das Calciumoxyd verschafft man sich hierzu am besten durch Glühen von fein vertheilten Calciumoxydhydrat.

Durch die Kohle werden bei sehr hoher Temperatur sowohl Calciumoxyd als Schwefelsäure zersetzt. Unter Entwickelung von Kohlenoxydgas und Kohlensäure wird Schwefelsäure zu schwefliger Säure und dann zu Schwefel, Calciumoxyd zu Calcium reduzirt. Schwefel und Calcium verbinden sich dann mit einander. Die daraus hervorgehende Schwefelcal-

ciumverbindung besteht zum grössten Theile aus dem einfachen Calciumsulphuret CaS.

Wird ein Gemenge von gleichen Theilen gebrannter Kalkerde, Calciumoxydhydrat und Schwefel geglüht (östr. bayr. württemb. hamburg. Pharmac.), so wird bei der Temperatur bei der die Glühung vor sich geht, Calciumoxyd theilweise zerlegt. Der Sauerstoff desselben verwandelt einen Theil des Schwefel zu Schwefelsäure, welche sich mit dem unzersetzten Calciumoxyd zu schwefelsaurem Calciumoxyd verbindet, während der unveränderte Schwefel an das Calcium tritt und Schwefelcalcium bildet. Das so gebildete Schwefelcalcium ist das Calciumpentasulphuret CaS_5.

In ihren Eigenschaften weichen daher die beiden Präparate von einander ab. Das erstere enthält gewöhnlich noch unzersetzte Kohle und unzersetztes schwefelsaures Calciumoxyd. Es ist ein grauweisses Pulver, das an der Luft Kohlensäure aufnimmt und Schwefelwasserstoff abgiebt. Letzteres ist gleichfalls bei Berührung mit Säuren der Fall.

Das zweite Präparat stellt ein weissgelbliches, an und für sich geruchloses, an der Luft durch Aufnahme von Kohlensäure, Schwefelwasserstoff abgebendes Pulver vor. Dem Lichte ausgesetzt hat es das Vermögen dieses aufzusaugen und im Dunkeln zu leuchten, d. h. als Pyrophor zu wirken. Durch Säuren wird Schwefelwasserstoff entwickelt.

Verwendung. Kalkschwefelleber wird zu Bädern verwendet.

Chlorcalcium.

CaCl.

Synon. Calcium chloratum. Chloretum calcicum. Calcaria muriatica, Salzsaure Kalkerde.

Zusammensetzung. 1 Aeq. Calcium und 1 Aeq. Chlor geben Chlorcalcium.

Vorkommen. Chlorcalcium kommt im Meerwasser und in vielen Salzsoolen vor. Auch ist Chlorcalcium ein Bestandtheil der pflanzlichen und animalischen Säfte.

Darstellung. Reine kohlensaure Kalkerde wird in reiner Chlorwasserstoffsäure gelöst und bis zur Trockne abgedampft. Aus den Rückständen solcher Fabrikzweige wo Chlorwasserstoffsäure mit Kalkerde in Berührung kommt, z. B. der Bereitung der Kohlensäure aus kohlensaurer Kalkerde wird gleichfalls Chlorcalcium gewonnen. Rein wird es aus diesen Rückständen aber nicht, auch wenn man dieselben zuvor mit überschüssiger kohlensaurer Kalkerde digerirt. Es enthält immer Eisenchlorür oder Eisenchlorid. Will man reines Chlorcalcium erhalten, so muss man die bis zur Trockne abgedampfte Masse glühen, den Rückstand in wenig Wasser lösen, die Lösung filtriren und bis zur Trockne abdampfen.

Eigenschaften. Chlorcalcium stellt eine weisse krystallinische Masse dar. Krystallisirt enthält es 6 Aeq. Wasser. Die Krystallform ist die regelmässige 6 seitige Säule. Die Krystalle schmelzen bei geringer Wärme und verlieren dabei ihr Krystallwasser. Das zur Trockne abgedampfte Chlorcalcium löst sich sehr leicht in Wasser, zieht aus der Luft Feuchtigkeit an und zerfliesst darin. Auch in Weingeist ist Chlorcalcium löslich. Von fremden Metallverbindungen muss es gänzlich frei sein.

Technische Verwendung. Chlorcalcium wird in der Chemie sehr häufig verwendet, um Gase wasserfrei zu erhalten. Zu solchem Behufe führt man dieselben durch Glasröhren, welche man mit Stückchen frisch geschmolzenen Chlorcalciums angefüllt hat. Solche Röhren bezeichnet man

kurz mit dem Ausdruck Chlorcalciumröhren. Auch zur Entwässerung von Flüssigkeiten z. B. des Aethers, Alcohols, des Chloroform wird Chlorcalcium verwendet.

Magnesium.

Mg = 12.

Synon. Talcium.

Durch Davy im Jahre 1808 entdeckt.

Vorkommen. Magnesium kommt in seinen Verbindungen im Dolomit, Magnesit, in Salzsoolen, im Meerwasser und in vielen Mineralwässern vor.

Darstellung. Dargestellt wird das Metall am geeignetsten aus seiner Verbindung mit Chlor. Chlormagnesium wird geschmolzen, um es von allen adhärirendem Wasser zu befreien. Frisch geschmolzenes Chlormagnesium wird in einer starken an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre über eine Lage Natriummetall gebreitet und zuerst wenig, dann stark über einer Berzelius'schen Spirituslampe erhitzt. Die in dem Rohre gebliebene graue compacte Masse wird herausgenommen, mit destillirtem Wasser ausgewaschen und das in kleinen Kügelchen erhaltne Magnesiummetall unter Kochsalz zusammengeschmolzen.

Der Vorgang ist durch die energischere Verwandtschaft des Chlors zum Natrium, und durch die daraus erfolgende Verbindung von Chlornatrium und Abscheidung des Magnesium-Metalles aus dem Chlormagnesium zu erklären.

Eigenschaften. Magnesiummetall ist glänzend silberweiss. Bis zur Rothglühhitze gebracht schmilzt es, in Weissglühhitze ist es flüchtig; es ist hämmerbar, oxydirt sich an der Luft, zersetzt Wasser langsam und ist schwer löslich in Schwefelsäure und Salpetersäure. Mit Sauerstoff, Schwefel, Chlor, Brom und Jod verbindet es sich unter Feuererscheinung. Das spec. Gew. 1,7. Magnesiumdraht verbrennt, angezündet, mit prächtig weissblauer Flamme.

Magnesiumoxyd.

MgO.

Synon. Magnesia usta, calcinata, Magnesium oxydatum. Magnesia, Bittererde, Talkerde, gebrannte Magnesia.

Zusammensetzung. 1 Aeq. Magnesium verbindet sich mit 1. Aeq. Sauerstoff zu Magnesiumoxyd MgO.

Vorkommen. Magnesia wird für sich nicht gefunden, ist aber an Säuren, besonders an Kohlensäure, Schwefelsäure, Kieselsäure gebunden ziemlich häufig. Kohlensaure Magnesia ist im Magnesit und Dolomit, schwefelsaure Magnesia in vielen Salzsoolen und Mineralwässern, besonders den Bitterwässern; kieselsaure Magnesia ist im Talk, Serpentin, Aspest, der Hornblende etc.; Chlormagnesium im Meerwasser und in Salzsoolen enthalten.

Darstellung. Zur Darstellung der Magnesia bedient man sich der kohlensauren Magnesia. Diese verliert noch leichter als die kohlensaure Kalkerde ihren Kohlensäuregehalt durch Glühen.

Kohlensaure Magnesia in Stücken wird möglichst fest in einen Schmelztiegel oder in einen thönernen Cylinder gestampft und geglüht bis eine herausgenommene Probe mit etwas Wasser und dann mit einer Säure übergossen sich ohne Brausen löst. Die geglühte Masse wird rasch zerrieben und in gut verschlossene Gläser gebracht.

Der Vorgang ist eine einfache Trennung der Kohlensäure und des Wassers von der Magnesia.

Eigenschaften. Magnesia ist ein ganz weisses trockenes Pulver; ist es röthlich gefärbt, so enthält es Manganoxyd; ohne Geruch, von eigenthümlich widerlicher, alkalisch-bitterlicher Einwirkung auf die Geschmacksorgane. In Wasser ist sie fast unlöslich, im heissen unlöslicher als im kalten. Sie muss sich ohne Aufbrausen in Säuren lösen, keine Kalkerde, Kieselsäure und keine Metalle enthalten.

Verwendung. Magnesia hat keine technische Verwendung, ausgenommen den Gebrauch derselben zur Anfertigung von künstlichen Mineralwässern. Wo sie aber als solche nothwendig ist, wird sie immer erst aus der schwefelsauren Magnesia oder aus Chlormagnesium dargestellt.

Magnesiumoxyd und Salpetersäure.

1 Aeq. Magnesiumoxyd und 1 Aeq. Salpetersäure geben salpetersaures Magnesiumoxyd $MgO.NO_5$.

Magnesiumoxyd und Kohlensäure

verbinden sich 1 Aeq. Magnesiumoxyd und 1 Aeq. Kohlensäure zu neutralem kohlensaurem Magnesiumoxyd.

5 Aeq. Magnesiumoxyd und 4 Aeq. Kohlensäure mit 5 Aeq. Wasser geben kohlensaures Magnesiumoxydhydrat, welches als magnesia carbonica oder magnesia alba officinell ist.

1 Aeq. Magnesiumoxyd, 1 Aeq. Wasser und 2 Aeq. Kohlensäure geben saures kohlensaures Magnesiumoxyd $MgO.CO_2 + HO.CO_2$.

Kohlensaures Magnesiumoxydhydrat.

$$4(MgO.CO_2) + (MgO.HO) + 4aq.$$

Synon. Magnesia carbonica, Magnesia alba. Magnesia hydricocarbonica. Kohlensaure Magnesia, Magnesia.

Zusammensetzung. 5 Aeq. Magnesiumoxyd, 4 Aeq. Kohlensäure und 5 Aeq. Wasser geben kohlensaures Magnesiumoxyd und Magnesiumoxydhydrat in folgender Zusammensetzung $4(MgO.CO_2) + (MgO.HO) + 4aq$.

Vorkommen. Kohlensaure Magnesia kommt in der Natur als Magnesit vor. Magnesit ist eine feste derbe Masse. Mit kohlensaurem Kalk bildet kohlensaure Magnesia den Dolomit.

Darstellung. Die im Handel vorkommende und in den Apotheken verwendete kohlensaure Magnesia wird in grosssartigen Fabrikanlagen gewonnen. Zuweilen benutzt man für die Darstellung Mineralquellen. Grösstentheils aber wendet man die schwefelsaure Magnesia an. Schwefelsaure Magnesia zerfällt mit kohlensauren Alkalien in schwefelsaure Alkalien und kohlensaure Magnesia. $5(MgO.SO_3) + 5(KaO.CO_2) + HO = 4(MgO.CO_2) + (MgO.HO) + 4aq + CO_2 + 5(KaO.SO_3)$.

Gewöhnlich verwendet man zur Darstellung kohlensaures Natron. Der gebildete Niederschlag wäschst sich besser aus und kohlensaures Natron ist auch billiger. Nur muss man dabei einen kleinen Ueberschuss von schwefelsaurer Magnesia nehmen. Im andern Falle erhält man ein schwer lösliches Doppelsalz. Die Lösungen werden kochend gemischt, der erhaltene Niederschlag wird kochend ausgewaschen auf Spitzbeutel und dann in vierkantige Körke, welche mit Leinwand überzogen sind, oder auch in Kästen, die aus porösen Steinen geformt sind, gebracht, halb ausgetrocknet herausgenommen, in viereckige Stücke geschnitten und bei 50—60° getrocknet.

Eigenschaften. Das officinelle kohlensaure Magnesesiahydrat stellt sehr lockere, leichte, lose zusammenhängende Stücke vor. Es ist nur wenig in Wasser löslich; in kaltem Wasser leichter als in heissem. Sehr leicht ist es in kohlensäurehaltigem Wasser löslich, wobei saure kohlensaure Magnesia gebildet wird; eben so leicht in Säuren. Es verliert dabei seine Kohlensäure unter Aufbrausen. Durch Glühen verliert es gleichfalls Kohlensäure und zugleich seinen Wassergehalt. Es muss frei von Kalkerde und andern Salzen auch von Mangan- und Eisen-Verbindungen sein.

Schwefelsaures Magnesiumoxyd.

$MgO . SO_3$.

Synon. Magnesia sulphurica. Sal amarum. Magnesia vitriolata. Schwefelsaure Magnesia. Schwefelsaure Bittererde. Bittersalz.

Zusammensetzung. 1 Aeq. Magnesiumoxyd, 1 Aeq. Schwefelsäure geben schwefelsaures Magnesiumoxyd $= MgO . SO_3$. Mit 7 Aeq. Wasser krystallisirtes schwefelsaures Magnesiumoxyd $= MgO . SO_3 + 7aq$.

Vorkommen. Es kommt in mehreren Mineralquellen vor; in manchen ist es ein vorherrschender Bestandtheil und diese heissen dann Bitterwässer, so das Püllnaer, Saidschützer, Friedrichshaller, Epsomer etc. Auch im Meerwasser, in Salzsoolen kommt es vor, hier ist aber Magnesium zumeist an Chlor gebunden.

Darstellung. Die Gewinnung des schwefelsauren Magnesiumoxydes ist ein Fabrikzweig. Es wird aus Salzsoolen, bei der Gewinnung des Siedsalzes, aus dem Meerwasser und aus dem Magnesit und Dolomit gewonnen. Den Dolomit, kohlensaures Magnesiumoxyd und kohlensaures Calciumoxyd glüht man, rührt ihn mit Wasser an, hierdurch vertheilt er sich fein und sättigt man ihn dann mit Schwefelsäure. Auch bei der Erzeugung von Kohlensäure in Mineralwasseranstalten wird schwefelsaures Magnesiumoxyd gewonnen. Hierzu wendet man zumeist Magnesit (kohlensaures Magnesiumoxyd mit Magnesiumoxydhydrat) an. In Salinen wird schwefelsaures Magnesiumoxyd erhalten, indem man für das Ausscheiden der fremden Bestandtheile der Salzsoolen überhaupt in sehr sinnreicher Art die verschiedenen Löslichkeitsgrade der Salze anwendet. Wird schwefelsaures Magnesiumoxyd und Chlornatrium in Lösung bei 50^0 erhitzt, so sondert sich Chlornatrium aus und schwefelsaures Magnesiumoxyd bleibt gelöst. Bei $12^1/_2{}^0$ krystallisirt aus derselben Lösung schwefelsaures Natriumoxyd und Chlormagnesium bleibt in der Lösung. Man trennt hier und auch bei der Gewinnung des schwefelsauren Magnesiumoxyds aus dem Meewasser dieses von dem Chlornatrium dadurch, dass man die Lösungen bei 50^0 erhitzt, woselbst sich fortdauernd Chlornatrium ausscheidet. Die auf verschiedene Weise erhaltenen Auflösungen des schwefelsauren Magnesiumoxydes dampft man ein; ehe die Krystallhaut erscheint, lässt man die Lösung in der Pfanne klären und dann in grosse Krystallisirbottige fliessen. So krystallisirt erhält das Salz 7 Aeq. Wasser. Enthielten die Salzlaugen Eisen, so entfernt man dies durch eine geringe Quantität eines unterchlorigsauren Salzes. Das Salz kommt im Handel fast ganz rein vor.

Für den pharmaceutischen Gebrauch soll das schwefelsaure Magnesiumoxyd noch umkrystallisirt werden. Aus den spiessigen kleinen Krystallen des im Handel vorkommenden Salzes, das durch gestörte Krystallisation absichtlich in solche Form gebracht worden ist, erhält man dadurch dasselbe in viel ansehnlicheren Krystallen.

Schwefelsaures Magnesiumoxyd mit 6 Aeq. Wasser krystallisirt in rhombischen Säulen. Es ist farblos, der Geschmack ist salzig bitterlich. Bei 0^0 lösen 100 Theile Wasser 25 Theile auf, bei mittlerer Temperatur 33.

Das mit 7 Aeq. Wasser verbundene Salz giebt bei höherer Temperatur 1 Aeq. Wasser ab, bei erhöhter, 238°, auch noch 5 andere Aeq., so dass nur 1 Aeq. zurückbleibt, welches hartnäckig fest gehalten wird. Mit schwefelsaurem Kaliumoxyd und Ammoniumoxyd bildet schwefelsaures Magnesiumoxyd Doppelsalze. Reines schwefelsaures Magnesiumoxyd muss frei von Chlor, von Eisen und von schwefelsaurem Natriumoxyd sein. Es darf Lacmuspapier nicht verändern, es muss sich ohne Rückstand in 2 Theilen destillirten Wassers lösen und an der Luft nicht stark verwittern.

Magnesia sulphurica sicca ist schwefelsaures Magnesiumoxyd mit 1 Aeq. Wasser $MgO . SO_3 + aq$.

Magnesiumoxyd und Phosphorsäure.

2 Aeq. Magnesiumoxyd, 1 Aeq. Wasser und 1 Aeq. Phosphorsäure geben neutrales phosphorsaures Magnesiumoxyd $2MgO . HO . cPO_5$.

Aluminium.

$Al = 13,7$.

Syn. Thonerdemetall.

Entdeckt ist das Metall der Thonerde durch Wöhler im Jahr 1827.

Vorkommen. Das Oxyd des Aluminium, die Thonerde, ist sehr verbreitet. Mit Kieselsäure verbunden, bildet sie als Doppelverbindung mit einem kieselsauren Alkali den Feldspath, einen der Hauptbestandtheile der Urgebirge. Durch seine Zersetzung, Lösung und Trennung der kieselsauren Alcaliverbindung hat sich die kieselsaure Thonerde, der Thon, gebildet, der gleichfalls in beträchtlichen Lagen und Schichten, oder unter die Bestandtheile der Dammerde gemischt, einen grossen Theil der Erdoberfläche einnimmt. Im organischen Reiche scheint die Thonerde zu keiner Rolle bestimmt zu sein.

Darstellung. Die Darstellung des Aluminiums ist zuerst von Wöhler geschehen. Früher hatte man vergeblich versucht, analog wie bei anderen Erden das reine Oxyd des Aluminium, die Thonerde, durch unmittelbaren Einfluss von Kaliummetall zu zerlegen. Wöhler benützte zu solchem Zwecke die Verbindung des Aluminium mit Chlor. Geschmolzenes Chloraluminium wird in einem Tiegel, als Schicht über einer Lage Kaliummetall, mit diesem geschmolzen. Die geschmolzene Masse wird ausgewaschen und die Metallkügelchen zusammengeschmolzen. So ist bereits im Jahre 1845 von Wöhler metallisches Aluminium in nicht unbeträchtlichen Mengen dargestellt worden. Sainte-Claire-Deville hat der Academie der Wissenschaften zu Paris 1854 von ihm dargestelltes Aluminium überreicht. Die Darstellungsmethode Deville's war die von Wöhler angegebene, nur dass Deville Natrium verwendete. H. Rose stellte Aluminium aus Kryolith (Fluoraluminium und Fluornatrium), vermittelst Natriummetall dar. Gegenwärtig ist die Darstellung an vielen Orten aufgenommen worden. In Paris in der von Deville angelegten Fabrik wird es aus einer Doppelverbindung des Chloraluminium mit Chlornatrium, vermittelst Natriummetall bereitet.

Eigenschaften. Deville hat bei der Uebergabe des von ihm dargestellten Metalles in der Academie der Wissenschaften in Paris dem Alumunium eine grosse Rolle unter den Metallen und einen dem Eisen gleichen Einfluss auf die Entwickelung und Wohlhabenheit der Nationen zugesprochen. Die Acclamation mit der die berühmteste wissenschaftliche Körper-

schaft der Welt diese Nachricht empfangen, die Bereitwilligkeit, mit welcher man Deville grosse Summen zur Darstellung im Grossen bewilligte, hat diese Erwartungen auf die ganze gebildete Welt übertragen. Diese haben sich inzwischen nicht bestätigt. Die Kostspieligkeit der Darstellung hat bis jetzt den erwarteten grossartigen Nutzen noch ganz ausgeschlossen, und auch die nach und nach besser beobachteten Eigenschaften stimmen mit den ursprünglich von Deville angegebenen nicht ganz überein.

Die Eigenschaften des Aluminiums unterscheiden dasselbe nicht wesentlich von den Metallen der anderen Erden. Es ist weiss, hat einen nicht sehr lebhaften Glanz, oxydirt sich nicht an der Luft und hat ein spec. Gew. von 2,56. Wasser wird durch dasselbe zerlegt. Kochende Salpetersäure oxydirt es. In verdünnter Schwefelsäure, in Chlorwasserstoffsäure, auch in Essigsäure, so wie von den ätzenden Alkalien wird es gelöst. Aluminium schmilzt schwerer als Zink und leichter als Silber bei 700° C. Es leitet Wärme und Elektrizität sehr gut. Es lässt sich feilen und sehr gut zu dünnen Drähten und Blechen verarbeiten. Mit mehreren Metallen giebt es Legierungen, von denen besonders die mit dem Kupfer sich dadurch auszeichnet, dass sie die an einem Metall schätzbaren Eigenschaften der Unveränderlichkeit in höherem Grade besitzt als das reine Aluminium.

Verwendung. Man fertigt aus Aluminium allerlei Geräthe, die aber bis jetzt mehr um der Neuheit des Materiales als um ihrer praktischen Brauchbarkeit willen gekauft werden. In der That weiss man in Paris nicht, was man aus dem gefertigten Aluminium machen soll. Zu Essgeräthschaften eignet es sich nicht, zu chemischen Utensilien auch nicht, zu musikalischen Instrumenten auch nicht, theils weil es entweder zu theuer ist, theils weil es angegriffen wird. Man hat versucht es zu Uhrrädern zu verwenden und setzt jetzt alle Hoffnung auf die Eigenschaften der Legirungen, welche man im Begriff ist genauer zu beobachten.

Aluminiumoxyd.

Al_2O_3.

Syn. Argilla, Thonerde, Alaunerde.

Vorkommen. Wie vorhin erwähnt, ist die Thonerde als Bestandtheil der Gesteine und als aus denselben ausgeschiedene kieselsaure Thonerde eine der am weitesten auf der Erdoberfläche verbreiteten Verbindungen. Reine Thonerde findet man krystallisirt im Saphir und Rubin. Thonerdehydrat kommt als Diaspor vor.

Darstellung. Reines Thonerdehydrat stellt man dar aus reinem Alaun durch Fällung der Lösung mit kohlensaurer Natronlösung, Auswaschen des Niederschlages und Austrocknen desselben.

Alaun besteht aus schwefelsaurem Kali und schwefelsaurer Thonerde. Mit kohlensaurem Natron in Berührung wird die schwefelsaure Thonerde zersetzt, es bildet sich schwefelsaures Natron und Thonerde fällt zu Boden. Kohlensäure aber entweicht, Thonerde geht mit der Kohlensäure keine Verbindung ein.

Eigenschaften. Thonerde ist ein weisses Pulver, welches stark an der Zunge haftet, fettig anzufühlen ist, keinen Geschmack und Geruch besitzt und in verdünnten Säuren und Wasser nicht löslich ist. Kalihydrat muss sie vollständig auflösen. Concentrirte Säuren lösen sie auf. Thonerde ist sehr schwer schmelzbar. Nur in den höchsten Temperaturgraden mit starken Batterieen oder im Knallgebläse vermag man sie zu schmelzen. Ihrem chemischen Verhalten nach ist Thonerde bald Base bald Säure.

Schwefelsaures Aluminiumoxyd.

$Al_2O_3 . 3SO_3$.

Syn. Schwefelsaure Thonerde.

Zusammensetzung. 1 Aeq. Aluminiumoxyd und 3 Aeq. Schwefelsäure geben neutrales schwefelsaures Aluminiumoxyd $Al_2O_3 . 3SO_3$. Mit 18 Aeq. Wasser bilden sie krystallisirtes schwefelsaures Aluminiumoxyd $Al_2O_3 . 3SO_3 + 18$ aq. 2 Aeq. Aluminiumoxyd und 3 Aeq. Schwefelsäure geben zweifach basisches schwefelsaures Aluminiumoxyd $2Al_2O_3 . 3SO_3$. 1 Aeq. Aluminiumoxyd und 1 Aeq. Schwefelsäure geben dreifach basisches schwefelsaures Aluminiumoxyd $Al_2O_3 . SO_3$.

Darstellung. Man erhält schwefelsaures Aluminiumoxyd durch Auflösen von reiner Thonerde in Schwefelsäure, Abdampfen und Krystallisiren der Lösung.

Eigenschaften. Schwefelsaures Aluminiumoxyd krystallisirt in kleinen farblosen geruchlosen sauren Krystallen, die sich leicht in Wasser auflösen.

Verwendung. Schwefelsaures Aluminiumoxyd ist nicht officinell. Es wird aber vielfach in der Färberei verwendet. Zu solchem Behufe kommt es in derben Massen zu Kuchen geformt unter der Bezeichnung concentrirter Alaun aus Alaunfabriken in den Handel. Von grösserem Interesse sind die Doppelsalze, welche die neutrale schwefelsaure Thonerde mit schwefelsaurem Kali, Natron und Ammoniak bildet und welche unter der Bezeichnung Alaun eine sehr ausgebreitete Verwendung finden.

Schwefelsaures Aluminium-Kaliumoxyd.

$KaO . SO_3 + Al_2O_3 . 3SO_3$.

Syn. Alumen, Kali-aluminico-sulphuricum, Alaun.

Zusammensetzung. 1 Aeq. neutral. schwefelsaures Aluminiumoxyd, 1 Aeq. schwefelsaures Kaliumoxyd geben schwefelsaures Aluminium-Kaliumoxyd (Alaun) $KaO . SO_3 + Al_2O_3 . 3SO_3$; mit 24 Aeq. Wasser bildet es den krystallisirten Alaun $KaO . SO_3 + Al_2O_3 . 3SO_3 + 24$ aq.

Darstellnng. Die Darstellung des Alauns wird in grossartigen Fabriken — Alaunsiedereien — betrieben. Sie beruht auf der Zersetzung von Thon durch Schwefelsäure und Zusatz von schwefelsaurem Kali, oder auf Zersetzung der Alaunerze und des Alaunschiefers. Auch wird ein geringer Antheil Alaun aus Alaunstein, basisch schwefelsaure Thonerde, gewonnen. Der grösste Theil des Alauns wird aus dem Alaunerze gewonnen. Alaunerz ist zusammengesetzt aus Thon, Braunkohle und Schwefelkies. Diese werden in mächtigen Mengen der Einwirkung der Luft ausgesetzt. Durch die Einwirkung dieser wird aus dem Schwefel des Schwefelkieses (doppelt Schwefeleisen) Schwefelsäure gebildet. Diese verbindet sich eines Theiles mit dem aus dem Schwefeleisen gleichfalls durch Oxydation entstandenen Eisenoxydul zu schwefelsaurem Eisenoxydul, anderen Theiles zersetzt sie den Thon (kieselsaure Thonerde) und bildet schwefelsaure Thonerde. Dieser Process geht unter starker Erwärmung der Masse, die oft bis zur Entzündung geht, vor sich. Ist derselbe bis zu dem gewünschten Grade vorgeschritten, so werden die Massen in staffelförmig über einander stehenden Kasten ausgelaugt. Die ausgelaugten Erze werden nochmals der Luft ausgesetzt. Die Lösung wird in grossen bleiernen Pfannen abgedampft. Wenn das spec. Gew. der Lösung 1,40 beträgt, bringt

man in dieselbe die Verbindungen, welche die erforderlichen Mengen Kali enthalten. Hierzu wendet man alle möglichen Rückstände an, insbesondere die Rückstände der Salpeterraffinirung, die hauptsächlich aus Chlorkalium bestehen, Seifensiederreste, Salzsoolenmutterlaugen, Rückstände der Salpetersäurefabrikation etc. Die erhaltene Lösung wird zuerst durch Klärung in grossen Kästen von dem gebildeten basisch schwefelsaurem Eisenoxyd getrennt, sodann in andere Kästen gelassen, in welchen sie fortwährend gerührt wird. Die gebildete Verbindung von schwefelsaurer Thonerde und schwefelsaurem Kali setzt sich darin als feines Krystallmehl, Alaunmehl, zu Boden. Dieses wird gewaschen, in kochendem Wasser gelöst, absetzen gelassen und in grosse Fässer zum Krystallisiren geleitet.

Aus dem Alaunschiefer bereitet man Alaun durch Rösten. Alaunschiefer ist wie Alaunerz zusammengesetzt, aber er ist dicht und fest. Zum Behufe seiner nachherigen Zersetzungsprocesse muss er erst geröstet werden. Die nachherige Bereitung des Alauns aus demselben ist der obigen ganz ähnlich.

Eigenschaften. Alaun krystallisirt in grossen, durchsichtigen Octaëdern. Das spec. Gew. 1,7. Er ist in 10 Theilen Wasser bei mittlerer Temperatur, in $^1/_3$ Gewichtstheilen siedenden Wassers löslich. Der Alaun schmeckt sauer, zusammenziehend, reagirt auf Lacmuspapier sauer. Beim Erhitzen schmilzt er in seinem Krystallwasser. Von diesem giebt er nach und nach ab. Dabei bläht er sich stark auf und wird zu einer porösen, ganz weissen Masse von wasserfreiem oder gebrannten Alaun, Alumen ustum, Alumen calcinatum, Alumen spongiosum.

Verwendung. Alaun wird in sehr ausgedehntem Maasse in der Färberei verwendet. Thonerde hat eine grosse Verwandtschaft zu der Pflanzenfaser. Bringt man diese in eine Lösung von Thonerde, so geht die letztere eine innige Verbindung mit der Faser ein. Setzt man zu der Thonerdelösung Lösungen von Farbstoffen, oder bringt man die frisch mit Thonerde imprägnirten Gewebe in farbige Lösungen, so nimmt die Thonerde den Farbstoff mit in die Verbindung mit der Pflanzenfaser auf. Hierauf beruht zum grossen Theil die Färberei der Leinwand- und Baumwollengewebe. Alaun ist aber diejenige Thonerdeverbindung, welche dieselbe in der zum Gebrauche am geeignetsten und zugleich am billigsten herstellbaren Zusammensetzung enthält. Alaun hat daher für seine Verwendung keine Concurrenz zu fürchten.

Natron und Ammonium-Alaun. Dem Kalialaun wird in neuerer Zeit der Natron- und besonders der Ammoniumalaun im Handel substituirt.

Natronalaun oder schwefelsaure Thonerde — Natron ist zusammengesetzt aus $NaO.SO_3 + Al_2O_3.3SO_3 + 24$ aq.

Ammoniumalaun oder schwefelsaure Thonerde — Ammoniak ist zusammengesetzt $NH_4.SO_3 + Al_2O_3.3SO_3 + 24$ aq.

Die Darstellung derselben ist ganz analog der des Kalialauns. Natron und Ammoniumalaun sind dem Kalialaun isomorph. In der Technik erfüllt besonders Ammoniumalaun ganz den Zweck des Kalialauns. Dies hat zur Folge gehabt, dass man gegenwärtig nur noch schwierig reinen Kalialaun erhält.

Ammoniumalaun erkennt man durch den Ammoniakgeruch beim Kochen mit Kalihydratlösung.

Kieselsaures Aluminiumoxyd.

Synon. Thon. Kaolin. Bolus etc.

Vorkommen. Kieselsaure Thonerde hat eine sehr grosse Verbrei-

tung. Granit, Glimmer, Feldspath, Granat, Bolus etc. bestehen hauptsächlich daraus.

Verwendung. Die Verbindung der Thonerde mit Kieselsäure — der Thon — hat in der grossen Mannigfaltigkeit seiner Zusammensetzung und Mischung und durch die dadurch erhaltenen Eigenschaften für den Menschen grossen Werth. Einen — vielleicht den grössten — erhält er durch sein Vermögen, das Wasser an sich zu ziehen und zurückzuhalten. Dies Vermögen macht ihn im Verein und in richtigen Verhältnissen mit dem Humus zu einem überaus wichtigen Mittler für die Ernährung der Pflanze. In dieser Mischung mit Humus und Sand stellt er den zur Cultur der Pflanze, zum Ackerbau, also zu unserer Ernährung nothwendig erforderlichen Boden dar.

Töpfergeschirr, Fayenze, Prozellan, Mauersteine. Wird Thon mit Wasser in Berührung gebracht, so wird eine knetbare Masse daraus, die, wenn sie nach und nach das Wasser verliert, in der ihr gegebenen Form verbleibt. Der Thon ist bildsam. Trocknet man diese Masse stärker und erhitzt sie dann bis zum Glühen, so wird daraus nach gewissen Verhältnissen ihrer Zusammensetzung eine mehr oder weniger feste Masse, die bei entsprechender Behandlung für Flüssigkeiten undurchdringlich ist, auch der Einwirkung der Atmosphäre widersteht, und bisweilen so hart wird, dass sie am Stahle Funken gibt. Dieser Eigenschaft verdankt die Thonerde schon seit Jahrtausenden ihre vielfachste Verwendung zur Fertigung von allerlei Utensilien, Hausgeräthen, Bildnereien und den mannigfachsten Gegenständen. Darauf beruht die Darstellung unserer Mauersteine, unserer Ofenkacheln, Töpfergeschirre, Fayence- und Steingutwaaren und auch des vorzüglichsten dieser Bildungsmassen — des Porzellanes.

Porzellanerde. Sie besteht aus fast eisen- und kalkfreier kieselsaurer Thonerde. Porzellanerde ist immer nur auf den primitiven Lagerstätten des Feldspathes gebildet. Sehr häufig findet man, dass sie noch das Geschiebe und die Formationen des Feldspathes beibehalten hat.

Entdeckt wurde die Porzellanerde und deren Eigenschaften in Europa durch den Apotheker Böttcher aus Berlin im Jahre 1701. Derselbe versuchte in Meissen daraus Gold zu machen. Gold allerdings hat er daraus nicht gemacht, aber er hat durch die Entdeckung des Porzellanes für Sachsen und diejenigen Länder, welche Lager von Porzellanerde besitzen, eine wahre Goldgrube geschaffen. Böttcher selbst hat seine Entdeckung nur zu beklagen gehabt; denn der Kurfürst von Sachsen hat ihn trotz königlicher Verheissungen, nachdem die Erfolge der Entdeckung alle Erwartungen übertrafen, bis an sein Lebensende einschliessen lassen, damit er das Geheimniss der Entdeckung nicht verrathe. Nicht in so auffallender Weise, aber doch sehr häufig ist dem Apotheker die Anerkennung dessen, was er geschaffen hat, versagt geblieben. Die Darstellung einer grossen Menge chemischer Verbindungen haben in der Gegenwart ungeheure Dimensionen angenommen und doch sind dieselben erst in ihrer ersten Entwickelung begriffen. Die Bereitung von Alkohol, Seife, Pottasche, Glaubersalz, Soda, Schwefelsäure, Salzsäure, einer grossen Menge Metalle und Metalloxyde geben heute Millionen von Menschen ihr Brod, sie verbreiten Cultur und Entwicklung über die Erde. Aber von den Millionen, welchen jene Erfindungen zu Gute kommen, denkt heute kaum Jemand daran, dass die meisten jener Entdeckungen in dem Laboratorium des Apothekers ihren Ausgangspunkt hatten. —

Die Porzellanerde hat die Eigenschaft in Verbindung mit Kali, welches man derselben in Form von unzersetztem Feldspath als kieselsaures Ka-

liumoxyd zusetzt, bei sehr hoher Temperatur einen halb weichen Teig zu bilden, welcher erkaltet eine durchscheinende, steinharte und in den meisten Medien unlösliche und unangreifbare, von Wasser und Luft unveränderte Masse, von schöner weisser Farbe darstellt. Diese seine wesentlichsten Eigenschaften stellen das Porzellan so hoch. Die Gegenstände werden aus der Erde zuerst theils aus freier Hand, theils auf der Töpferscheibe geformt, an der Luft getrocknet, vorgewärmt und dann in besondern Muffeln Fig. 228. im Porzellanofen gebrannt. So dargestellt ist ihre Masse noch porös. Darauf werden die Gegenstände glasirt. Die Glasur besteht aus Porzellanerde, welcher mehr Feldspath zugesetzt ist. Die Gegenstände werden in eine breiige Vertheilung der Glasurmasse in Wasser getaucht oder damit bestrichen, getrocknet und nochmals in der stärksten Weissglühhitze des Porzellanofens gebrannt.

Fig. 228.

Chrom.

$Cr = 96{,}28$.

Synon. Chromum.

Entdeckt ist Chrom von Vauquelin worden im Jahre 1797.

Vorkommen. Chrom kommt nur selten vor. Es ist das von der Natur verwendete Färbemittel für einige Edelsteine, z. B. den Smaragd. Für die Darstellung der Chromverbindungen ist nur ein Mineral von Wichtigkeit, der Chromeisenstein, eine Verbindung von Chromoxyd und Eisenoxydul. Chromeisenstein wird in Schottland, Nordamerika und in der Türkei gefunden.

Darstellung. Chrom wird durch Zersetzung des Chromchlorids vermittelst Kalium gewonnen.

Eigenschaften. Chrom ist von weissgrauer Farbe, spröde, das spec. Gew. 7,3. Chrom wird von Säuren nur schwer angegriffen. Es ist unlöslich in Salpetersäure und in Chlorwasserstoffsäure und in Schwefelsäure nur schwer löslich. Die Verbindungen des Chroms sind sämmtlich schön gefärbt. Von dieser Eigenschaft hat Vauquelin den Namen des Chroms hergeleitet (τὸ χρῶμα die Farbe).

Chrom und Sauerstoff

verbinden sich:

1	Aeq.	Chrom	und	1	Aeq.	Sauerstoff	zu	Chromoxydul CrO.
2	„	„	„	3	„	„	„	Chromoxyd Cr_2O_3.
1	„	„	„	2	„	„	„	Chromhyperoxyd CrO_2.
1	„	„	„	3	„	„	„	Chromsäure CrO_3.
2	„	„	„	7	„	„	„	Ueberchromsäure Cr_2O_7.

Chromsäure.

CrO_3.

Synon. Acidum chromicum.

Darstellung. Die Chromsäure wird durch Zersetzung des sauren chromsauren Kali vermittelst Schwefelsäure dargestellt. Saures chromsau-

res Kali wird in der zehnfachen Menge heissen Wassers gelöst der erkalteten Lösung unter Umrühren das anderthalbfache Volumen englischer Schwefelsäure zugesetzt und zur Krystallisation hingestellt. Die entstandenen Krystalle von Chromsäure werden gesammelt, abgespült und auf Thonplatten getrocknet.

Aus dem sauren chromsauren Kali wird die Chromsäure durch die Schwefelsäure unter Bildung von saurem schwefelsaurem Kali ausgeschieden.

Eigenschaften. Die Chromsäure bildet nadelförmige rothe Krystalle. Sie ist in Wasser leicht löslich, wirkt ätzend und in hohem Grade oxydirend auf alle organischen Körper. Sie wird dabei zu Chromoxyd reducirt. Mit den Basen bildet sie die chromsauren Salze.

Verwendung. Chromsäure hat durch ihr grosses Färbungsvermögen und durch die schönen Farben ihrer Verbindungen eine ausgebreitete Anwendung in der Färberei gefunden. Chromgelb ist eine sehr vielfach gebrauchte Farbe, sie besteht aus neutralem chromsauren Bleioxyd. Chromorange ist basisch chromsaures Bleioxyd. Chromgrün ist eine Mischung von Chromgelb und Berlinerblau.

Chromsäure und Kaliumoxyd

verbinden sich:

1	Aeq.	Kaliumoxyd	und	1	Aeq.	Chromsäure	zu neutralem chromsaurem Kaliumoxyd $KaO.CrO_3$.
1	„	„	„	2	„	„	„ doppelt chromsaurem Kaliumoxyd $KaO.2CrO_3$.
1	„	„	„	3	„	„	„ dreifach chromsaurem Kaliumoxyd $KaO.3CrO_3$.

Neutrales chromsaures Kaliumoxyd.

$KaO.CrO_3$.

Synon. Kali chromicum flavum. Kali chromicum neutrale.

Zusammensetzung. 1 Aeq. Kaliumoxyd und 1 Aeq. Chromsäure bilden neutrales chromsaures Kaliumoxyd $KaO.CrO_3$.

Darstellung. Neutrales chromsaures Kali wird durch Neutralisation des sauren chromsauren Kali vermittelst kohlensauren Kali und durch Krystallisation dargestellt. 1 Theil reines kohlensaures Kali wird in 4 Theilen heissem destillirten Wasser aufgelöst und der Lösung 2 Theile saures chromsaures Kali hinzugefügt, die Flüssigkeit filtrirt und unter allmäliger Verdunstung zur Krystallisation gebracht.

Eigenschaften. Neutrales chromsaures Kali krystallisirt in citronengelben kleinen Krystallen. Die Grundform ist die doppelsechsseitige Pyramide. Es ist in 2 Theilen kalten und der Hälfte heissen Wasser löslich. Mit Säuren in Berührung zerfällt es in saures chromsaures Kali. Durch organische Körper wird die darin enthaltene Chromsäure zu Chromoxyd reducirt. Verunreinigt kommt es zuweilen mit grossen Mengen schwefelsaurem Kali vor, mit dem es isomorph ist. Man erkennt die Verunreinigung durch Chlorwasserstoffsäure und Chlorbaryum. Ein entstehender in Chlorwasserstoffsäure unlöslicher Niederschlag zeigt Schwefelsäure an.

Doppelt chromsaures Kaliumoxyd.

$KaO.2CrO_3$.

Synon. Kali bichromicum. Saures chromsaures Kali. Rothes chromsaures Kali.

Zusammensetzung. 1 Aeq. Kaliumoxyd und 2 Aeq. Chromsäure geben doppelt chromsaures Kaliumoxyd $KaO.2CrO_3$.

Darstellung. Die Darstellung des doppelt chromsauren Kali bildet einen besonders in Nordamerika und England lebhaft betriebenen Fabrikzweig. Chromeisenstein wird zermalen durch ein feines Sieb geschlagen, mit der Hälfte oder einem Dritttheil Salpeter gemengt und unter starkem Umrühren dem Flammenfeuer ausgesetzt. Nach geschehener Zersetzung wird die Masse aus dem Ofen herausgenommen, mit Wasser ausgelaugt, die Lauge rasch verdunstet und das sich ausscheidende neutrale chromsaure Kali von Zeit zu Zeit mit Löffeln herausgenommen. Es wird dies dann nochmals gelöst und durch Zusatz einer Säure zu doppelt chromsauren Kali umgebildet. Diese Darstellung des sauren chromsauren Kali mittelst Salpeter ist indess zu theuer. Um den Salpeter zu sparen, glüht man den Chromeisenstein mit wenig oder gar keinem Salpeter und setzt dann entsprechend Pottasche zu. Ein Zusatz von Kalk befördert die Umsetzung. Hier bewirkt der Sauerstoff der Luft die Oxydation.

Chromeisenstein besteht aus Eisenoxydul und Chromoxyd. Durch den Sauerstoff der Luft oder der sich zersetzenden Salpetersäure wird Eisenoxydul zu Eisenoxyd und Chromoxyd zu Chromsäure oxydirt. Die gebildete Chromsäure tritt dann an das Kali des Salpeters oder der Pottasche und bildet chromsaures Kali. Dieses wird beim Auslaugen gelöst, während Eisenoxyd und die dem Chromeisenstein eingemengten Unreinigkeiteten ungelöst zurückbleiben.

Eigenschaften. Doppelt chromsaures Kali bildet grosse gelbrothe Krystalle. Die Grundform ist die vierseitige Säule. Es löst sich in 10 Theilen kalten Wassers, ist in Weingeist unlöslich.

Neutrales und doppelt chromsaures Kali wirken als heftige Gifte.

Verwendung. Das saure chromsaure Kali wird sehr vielfach in der Färberei verwendet.

Chrom und Chlor

verbinden sich

1 Aeq. Chrom und 1 Aeq. Chlor zu Chromchlorür $CrCl$.
2 „ „ „ 3 „ „ „ Chromchlorid Cr_2Cl_3.

Mangan.

$Mn = 27,6$.

Syn. Manganesium. Manganium. Braunsteinmetall.

Entdeckt ist Mangan im Jahre 1770 von Kaim und Winterl; später ist es von Gahn dargestellt worden.

Vorkommen. Mangan kommt in Verbindung mit Sauerstoff in mehreren Erzen vor. Graumanganerz, krystallisirt Pyrolusit, ist das wichtigste. Mangan kommt auch als kohlensaures Manganoxydul in vielen Mineralwässern, ausserdem als ein Bestandtheil des menschlichen Blutes und der Pflanzen vor.

Darstellung. Die Darstellung des reinen Metalles geschieht am zweckmässigsten aus kohlensaurem Manganoxydul. Dieses wird mit Kohle

gemengt und bedeckt in einem Graphittiegel in starker Rothglühhitze geglüht. Es wird dann nochmals mit kohlensaurem Manganoxydul zusammengeschmolzen, um es vom Kiesel und Eisen zu trennen.

Kohlensaures Manganoxydul verliert in der Hitze die Kohlensäure, und das Manganoxydul wird durch die vorhandene Kohle reducirt.

Eigenschaften. Manganmetall ist dem Eisen sehr ähnlich, aber weniger glänzend und fest. Sein Bruch ist feinkörnig, es ist sehr spröde, wird an der Luft rasch oxydirt und zerlegt sehr bald das Wasser und die Säuren. Sein spec. Gew. = 8,0.

Mangan und Sauerstoff

verbinden sich

1	Aeq.	Mangan	und	1	Aeq.	Sauerstoff	zu	Manganoxydul MnO.
2	„	„	„	3	„	„	„	Manganoxyd Mn_2O_3.
1	„	„	„	2	„	„	„	Manganhyperoxyd MnO_2.
1	„	„	„	3	„	„	„	Mangansäure MnO_3.
2	„	„	„	7	„	„	„	Uebermangansäure Mn_2O_7.

Manganoxydul.

MnO.

Darstellung. Reines kohlensaures Manganoxydul wird geglüht. Die Kohlensäure entweicht.

Eigenschaften. Manganoxydul ist eine starke Base. Für sich stellt es ein leicht oxydirbares, in Wasser unlösliches, grau-grünes Pulver dar.

Manganoxyd.

Mn_2O_3.

Darstellung. Manganoxyd fällt man aus den Lösungen seiner Salze als Manganoxydhydrat und stellt Manganoxyd durch schwaches Glühen jenes bei Luftabschluss dar.

Eigenschaften. Manganoxyd ist eine sehr schwache Base. Die Verbindungen desselben zerfallen sehr leicht in Manganoxydoxydul oder in Manganoxydul. Es stellt ein dunkelbraunes Pulver dar, das sich in Säuren leicht löst, in Wasser unlöslich ist.

Manganhyperoxyd.

MnO_2.

Synon. Manganum hyperoxydatum, Manganhyperoxyd, Braunstein.

Zusammensetzung. 1 Aeq. Mangan und 2 Aeq. Sauerstoff geben Manganhyperoxyd MnO_2.

Vorkommen. Manganhyperoxyd kommt in der Natur in derben Massen und krystallisirt vor. Im ersteren Falle heisst er Graumanganerz oder Braunstein, im zweiten Pyrolusit. Stets ist in dem natürlichen Manganhyperoxyd auch Eisen, Kalkerde und Thonerde enthalten.

Die Eigenschaften der Erze sind in der Mineralogie abgehandelt.

Die Verwendung des Manganhyperoxydes beruht auf der Abgabe von Sauerstoff, wenn es geglüht oder veranlasst wird eine chemische Ver-

bindung einzugehen. Reines Manganhyperoxyd giebt bei erhöhter Temperatur im Verhältniss zu ihrer Steigerung von seinem Sauerstoffgehalte bis zu einem Dritttheil ab. Manganhyperoxyd MnO_2 wird dadurch zu Manganoxydoxydul Mn_2O_3MnO. Mit Schwefelsäure übergossen und erhitzt giebt Manganhyperoxyd die Hälfte seines Sauerstoffgehaltes ab und wird zu schwefelsaurem Manganoxydul.

Braunsteinprobe. Je nach der frei werdenden Sauerstoffmenge richtet sich der Werth des Braunsteins, denn nur im Verhältniss zu ihm wird z. B. aus der Chlorwasserstoffsäure oder dem Chlornatrium Chlor frei. Dem zu Folge ist es erforderlich die Sauerstoffmenge zu kennen, die ein Braunstein enthält. Die einfachste Methode ist die von H. Rose angegebene, die Verwendung des freiwerdenden Sauerstoffes zur Bildung von Kohlensäure aus Oxalsäure. Oxalsäure besteht aus 2 Aeq. Kohlenstoff und 3 Aeq. Sauerstoff, Kohlensäure aus 1 Aeq. Kohlenstoff und 2 Aeq. Sauerstoff, oder aus 2 Aeq. Kohlenstoff und 4 Aeq. Sauerstoff. Tritt zur Oxalsäure 1 Aeq. Sauerstoff, so bildet sich Kohlensäure. Umgekehrt erfährt man, wenn man eine gewisse gewogene Menge von Kohlensäure kennt, die sich aus Oxalsäure entwickelt hat, wieviel Sauerstoff hierzu erforderlich war. Zu solchem Zwecke wiegt man eine kleine Menge des zu prüfenden Braunsteins ab, übergiesst ihn mit concentrirter Schwefelsäure, und setzt zu dem Gemisch eine genau gewogene Menge Oxalsäure. Das Gefäss muss gleichfalls mit seinem ganzen Inhalt genau gewogen sein. Man schüttelt nun bis die schwarze Farbe des Manganhyperoxydes geschwunden und alle Kohlensäure entwichen ist. Der Verlust an Gewicht des ganzen kleinen Apparates giebt die Gewichtsmenge der entwichenen Kohlensäure an. Aus der Gewichtsmenge dieser berechnet man leicht die Menge des verfügbaren Sauerstoffes, welchen die untersuchte Menge Braunstein enthielt.

Mangansäure.

MnO_3.

Darstellung. Mangansäure bildet sich wenn Manganhyperoxyd in Verbindung mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien unter Abschluss der Luft geglüht wird. Die Mangansäure erscheint dann an die Alkalien gebunden als mangansaures Salz.

Eigenschaften. Die mangansauren Salze sind intensiv grün gefärbt. Sie sind theils leicht, theils sehr schwer löslich in Wasser. Die ersteren zersetzen sich in Berührung mit der Luft in übermangansaure Salze und in Manganhyperoxyd. Dies geschieht unter sehr auffallender Farbenveränderung. Die ursprünglich dunkelgrüne Lösung wird heller und nach und nach schön carmoisinfarben. Man hat dieserhalb die mangansauren Alkalien auch mineralisches Chamäleon genannt.

Uebermangansäure.

Mn_2C_7.

Darstellung. Mangansäure ist ihrer leichten Zersetzung wegen nur sehr unvollkommen bekannt. Man stellt sie in wässriger Lösung aus einem übermangansauren Salze durch Abscheidung vermittelst einer stärkeren Säure dar.

Eigenschaften. In wässriger Lösung besitzt sie eine rothe Färbung. Sie zerfällt darin sehr rasch in Manganhyperoxyd und Sauerstoff und wirkt durch Abgabe von Sauerstoff sehr stark oxydirend. Ihre Salze geben mit Wasser gleichfalls eine schön rothe Lösung. Sie werden leicht

entfärbt, durch Schwefelsäure heftig zersetzt, detoniren mit brennbaren Körpern zusammengerieben und sind den überchlorsauren Salzen isomorph.

Manganoxydul und Kohlensäure

verbinden sich

1 Aeq. Manganoxydul und 1 Aeq. Kohlensäure zu kohlensaurem Manganoxydul $MnO.CO_2$.

Manganoxydul und Schwefelsäure

verbinden sich

1 Aeq. Manganoxydul und 1 Aeq. Schwefelsäure zu schwefelsaurem Manganoxydul $MnO.SO_3$.

Darstellung. Schwefelsaures Manganoxydul stellt man durch Kochen von Manganhyperoxyd vermittelst Schwefelsäure, Abdampfen der Lösung, Glühen des Rückstandes, Auflösen und Krystallisiren dar.

Manganhyperoxyd enthält stets etwas Eisen, dieses wird durch Behandlung mit Schwefelsäure mit aufgenommen. Es ist in der Lösung schwefelsaures Manganoxydul und schwefelsaures Eisenoxydul enthalten. Durch Glühen, wenn es nicht zu weit fortgesetzt wird, bleibt schwefelsaures Manganoxydul unzerlegt, schwefelsaures Eisenoxydul wird aber zerlegt. Es bleibt Eisenoxyd nach Lösung der geglühten Masse ungelöst zurück.

Eigenschaften. Schwefelsaures Manganoxydul bildet blassrothe durchsichtige Krystalle, die je nach den bei der Krystallisation angewendeten Temperaturgraden eine verschiedene Form und einen verschiedenen Wassergehalt haben. Sie krystallisiren mit 4, 5 und 7 Aeq. Wasser. Die Grundform der Krystalle ist das rhombische und das rhomboidale Prisma. Mit schwefelsauren Alkalien bildet es Doppelsalze.

Manganoxyd und Schwefelsäure.

verbinden sich

1 Aeq. Manganoxyd und 3 Aeq. Schwefelsäure zu schwefelsaurem Manganoxyd $Mn_2O_3.3SO_3$.

Mangan und Schwefel.

verbinden sich:

1 Aeq. Mangan und 1 Aeq. Schwefel zu Mangansulphuret MnS.
1 „ „ „ 2 „ „ „ Manganbisulphuret MnS_2.

Mangan und Chlor

verbinden sich:

1 Aeq. Mangan und 1 Aeq. Chlor zu Manganchlorür $MnCl$.
2 „ „ „ 3 „ „ „ Manganchlorid Mn_2Cl_3.
2 „ „ „ 7 „ „ „ Mangansuperchlorid Mn_2Cl_7.

Eisen.

$Fe = 28$.

Synon. Ferrum, Mars.

Geschichte. Das Eisen ist später in den Gebrauch der Völker ge-

treten als das Kupfer. Die alten Culturvölker benutzten zu den Zwecken, zu welchen jetzt das Eisen unentbehrlich ist, die Bronçe, eine Legirung von Kupfer und Zinn. Wo das Eisen zuerst dargestellt und in den Gebrauch gezogen worden ist, kann mit Sicherheit nicht mehr angegeben werden. Mit dem Bekanntwerden seiner Darstellung, seiner mächtigen Quellen und seiner vorzüglichen Eigenschaften im Dienste der Cultur und Entwickelung der Menschheit ist es rasch das am meisten verwendete Metall geworden.

Vorkommen. Eisen ist sehr verbreitet. Im Mineralreich als gediegenes Eisen in Blättchen dem Quarz eingesprengt in Nordamerika und im Ural, dann als Meteoreisen, Magneteisenstein, Rotheisenstein, Brauneisenstein, Ocker, Rasen- und Wiesenerz. Das Nähere darüber in der Mineralogie. Auch ist Eisen in sehr vielen Mineralwässern, ferner aufgelöst im Blutfarbestoffe und in fast allen Pflanzenaschen enthalten.

Darstellung. Dargestellt wird das metallische Eisen im Grossen aus seinen Verbindungen mit Sauerstoff. In Schweden wird es aus dem Magneteisenstein, einer Verbindung von Eisenoxyd mit Eisenoxydul dargestellt. Das schwedische Eisen ist das vorzüglichste. In England wird das Eisen aus Thoneisenstein gewonnen. Thoneisenstein besteht aus kohlensaurem Eisenoxydul, Eisenoxydhydrat und Thonerde. In Sachsen wird Eisen aus Rotheisenstein, mehr oder weniger reinem Eisenoxyd und in Schlesien aus Brauneisenstein (Eisenoxydhydrat) gewonnen.

Im Wesentlichen besteht der Vorgang der Eisengewinnung darin, dass man die Eisenoxyde in sehr hoher Temperatur mit Kohle und einem Körper, der die flüssige Berührung der Eisenerze und Kohle vermittelt, Zuschlag genannt, gewöhnlich Kalkerde, zusammenschmilzt. Die Kohle entzieht in dieser Temperatur den Eisenoxyden den Sauerstoff und stellt aus ihnen mehr oder weniger reines Eisenmetall dar.

Der Prozess wird in einem, zu diesem Zweck besonders construirten, äusserst festen und der Hitze widerstehenden Ofen — dem Hochofen — vorgenommen. Fig. 229. stellt den Durchschnitt eines solchen Hochofens vor.

Fig. 229.

a bildet den Schacht, nach Innen ist er mit einer Schicht von feuerfestesten Steinen ausgefüllt, die äussere Wand des Ofens ist der Rauschacht. Starke eiserne Reifen umspannen den Ofen. Durch die obere Oeffnung, die Gicht, werden die Erze und die Kohle in Schichten aufgegeben. Zwischen dem Kernschachte a und dem Rauschachte befindet sich ringsherum eine offene Schicht, die den Zweck hat den Kernschacht sich bei starker Gluht entsprechend ausdehnen zu lassen. Sie ist mit groben Stücken, feuerbeständigen Materiales ausgefüllt. Der Kernschacht hat nach der Gicht zu einen eisernen Aufsatz. Die nach abwärts gehende Beugung des Kernschachtes b heisst die Rast. Unterhalb der Rast liegt das Gestell c. Hier geht der eigentliche Schmelzprozess vor, e ist der Heerd. Das Gestell hat die grösste Hitze auszuhalten. Man fügt es aus den besten Chamottesteinen. Es besteht aus dem Bodenstein, dem Rückstein, dem Tümpelstein f und dem Wallstein g. Ueber dem Wallstein liegt eine eiserne Platte, bei d reicht das Gebläse in den Schmelzraum. Der offene Raum i zwischen dem Wallstein und dem Schmelzraum ist nur klein. Er wird mit einem Gemenge aus Kohle und schwer schmelzbarem Thone (Gestübe) geschlossen. Hier ist auch eine lange aufrecht stehende Platte, die

sogenannte Schlackenleiste h, über welcher die Oeffnung für die abfliessende geschmolzene Schlacke ist, während die Oeffnung für das abfliessende geschmolzene Eisen tiefer liegt. A ist die Arbeitseite, B die Rückseite des Ofens.

Der Schmelzprozess wird durch eine entsprechende Erwärmung des Ofens eingeleitet. Hierbei wirken Gebläse von erhitzter Luft mit, welche den Zweck haben durch die rascher einströmende Luft die Verbrennung des Feuermateriales zu beschleunigen und daher die sich entwickelnde Temperatur zu erhöhen.

Ist der Ofen gehörig erhitzt, so kommt der Wallstein an seinen Ort, und es wird mit der Aufgabe des Erzes und der Kohle begonnen. Hierbei verwendet man zuerst viel Kohle und wenig Erz. Ist die erforderliche Temperatur erreicht, so nimmt man allmählig weniger Kohle und endlich, wenn der Schmelzprocess im Gange ist nur die für das vorhandene Erz erforderliche Mischung von Erz, Kohle und Zuschlag. In dem Verhältniss als unten Kohle verbrennt, Eisen und auch die aus den vorhandenen leichter flüssigen Gemengtheilen sich bildende Schlacke in den geschmolzenen Zustand übergeht, sinkt die in dem Hohofen befindliche Masse zusammen. In dem Maasse als dies geschieht, wird in bestimmten Zeiträumen von oben durch die Gicht die erforderliche genau abgemessene Menge von Erz, Zuschlag und Kohle, die Kohlen zuerst und dann das Erz und den Zuschlag in den Schmelzraum geschüttet und gleichmässig verbreitet. Das flüssige Eisen sammelt sich auf dem Bodensteine und reicht immer höher an dem Wallsteine hinauf. Man richtet den Prozess so ein, dass in zwölf Stunden die geschmolzene Eisenmasse bis zum oberen Raum des Wallsteines steht. Es wird dann das Gebläse abgesperrt, das Gestübe mit einer eisernen Stange zertrümmert und es fliesst das geschmolzene Roheisen heraus. Dieses wird entweder sogleich in Formen gelassen, oder wenn es ferner verarbeitet werden soll in blosse Rinnen gelassen, die dann, Gänse benannt, als Roheisen in den Handel kommen.

Der chemische Vorgang bei dem Schmelzprocesse ist in Kurzem folgender: Die durch das Gebläse in das Gestell tretende heisse mit Wasserdampf geschwängerte Luft trifft auf die glühende Kohle. Sie bildet damit Kohlensäure. Die entstandene Kohlensäure wird durch die darüber liegende glühende Kohle gleich zu Kohlenoxydgas desoxydirt. Der mit der Luft eingetretene Wasserdampf wird gleichfalls durch die glühende Kohle zersetzt, er bildet mit dieser Kohlenoxydgas und Wasserstoffgas. Solcherart wird gleich innerhalb des Einströmungsortes die eingeströmte mit Wasserdampf geschwängerte Luft und die vorhandene Kohle so zersetzt, dass aus ihnen Wasserstoffgas, Stickstoffgas, Kohlenoxydgas gebildet werden. Diese Gase steigen in die Höhe und treffen hier die niedersinkenden Schichten von Eisenoxyd. Sie entziehen ihnen den Sauerstoff, Wasserstoff bildet damit Wasser, und Kohlenoxyd Kohlensäure. Eisen wird regulinisch. Sinken die Schichten noch tiefer, so geht auch die Kohlensäure der kohlensauren Kalkerde des Zuschlages fort. So gelangt regulinisches Eisen, Kohle, Kalkerde und Kieselsäure entweder als Bestandtheil der Erze oder des Zuschlages in den Schmelzraum innerhalb der Gestelle. Hier steigert sich die Temperatur bis zur Weissglühhitze. Es verbindet sich die Kieselsäure mit der Kalkerde und anderen vorhandenen Basen zu Silikaten (Schlacke) und Eisen und Kohle verbinden sich zu geschmolzenem Kohleneisen (Roheisen). Letzteres sammelt sich seiner spec. Schwere wegen unten, die Schlacke oben auf. Sie werden jedes für sich besonders abgelassen.

Der Betrieb eines Hohofens geschieht unausgesetzt oft jahrelang.

Eigenschaften des Roheisens. So gewonnen heisst das Eisen

Roheisen. Es enthält als steten Bestandtheil Kohle, nahe an 5 pC. Ausserdem ist darin Kiesel, Thonerdemetall, Mangan, zuweilen, wenn es aus Wiesenerz bereitet worden ist, Phosphor. Dieser Gehalt an den angeführten Verbindungen macht es leicht flüssig, aber sehr hart und spröde.

Schmiedeeisen. Eine Eigenschaft des reinen Eisens ist die Fähigkeit sich bei Weissglühhitze zusammenschweissen, zusammenhämmern zu lassen. Diese Eigenschaft besitzt Roheisen nicht. Für viele Zwecke ist sie aber unentbehrlich. Die Körper, die dem Roheisen diese Eigenschaft nehmen, müssen also entfernt werden. Dies erreicht man durch Erhitzen des Eisens unter Zutritt der Luft, und durch andauerndes Umkrücken der zusammengebackenen Eisenmasse (Puddeln). Kohle wird hierdurch oxydirt und die anderweitigen Bestandtheile durch Hämmern und Walzen entfernt. So behandelt behält das Eisen nur wenig Kohle. Der Schmied setzt auf dem Ambos die eben beschriebene Arbeit fort und befreit es von den noch anhängenden Gemengtheilen in höherem Grade. Stabeisen schmilzt erst bei 1600°. Es zeichnet sich durch seine Zähigheit aus. Draht ist bestes Schmiedeeisen das mit grosser Gewalt durch die Oeffnungen eines Drahtzuges gezogen wird.

Stahl ist eine Verbindung von Eisen mit Kohle. Er unterscheidet sich vom Roheisen dadurch, dass er weniger Kohle und sonst reines Eisen enthält. Sein Kohlenstoffgehalt geht bis zu 2%. Er ist viel härter als Schmiedeeisen. Stahl wird magnetisch und behält die magnetische Eigenschaft. Er schmilzt bei 1200—1400°. Er ritzt Glas. Seiner Härte verdankt er seine grosse Anwendung zu den mannigfachsten Instrumenten und Werkzeugen. Uhrfedern, Feilen, Messer, Scheeren, Nadeln, Sägen sind aus Stahl oder mit Stahl überzogen. Sie werden gehärtet dadurch, dass man sie rasch erkaltet.

Chemisch reines Eisen stellt man sich dar, dass man möglichst reinen Eisendraht mit Eisenoxyd in Weissglühhitze schmilzt oder durch Reduction von reinem Eisenoxyd in einem Wasserstoffstrome (Ferrum hydrogenio reductum).

Eigenschaften. Chemisch reines Eisen hat eine schöne weisse Farbe, starken Metallglanz und ein spec. Gew. von 7,8. Es ist sehr dehnbar, sehr fest und zähe, folgt dem Magneten, wird aber nicht dauernd magnetisch. Es schmilzt erst bei sehr hoher Temperatur bei 1500°—1600° C. Langsam erkaltet geht es in einen krystallisirten Zustand über. Die Grundform der Krystalle bildet der Würfel. An der Luft überzieht es sich mit einer Oxydhydratschicht, dem Rost. Es wird von luftfreiem Wasser nicht oxydirt, ist leicht löslich in verdünnter Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure.

Eisen und Sauerstoff

verbinden sich

1	Aeq.	Eisen	und	1	Aeq.	Sauerstoff	zu	Eisenoxydul FeO.
2	„	„	„	3	„	„	„	Eisenoxyd Fe_2O_3.
3	„	„	„	4	„	„	„	Eisenoxydoxydul Fe_3O_4 oder $FeOFe_2O_3$.
1	„	„	„	3	„	„	„	Eisensäure FeO_3.

Eisenoxydul.

FeO.

Darstellung. Eisenoxydul erhält man als Eisenoxydulhydrat durch

Fällung einer Eisenoxydulsalzlösung oder der Eisenchlorürlösung vermittelst einer Lösung ätzender Alkalien.

Eigenschaften. Eisenoxydul verändert sich seiner grossen Verwandschaft zum Sauerstoff wegen sehr rasch. Wo es in Berührung mit der Luft tritt, verändert es sich darin gleich zu Eisenoxyd. Es ist eine starke Base. Die Salze des Eisenoxyduls und das Eisenchlorür haben eine grünliche Farbe.

Eisenoxyduloxyd.

$FeOFe_2O_3$.

Synon. Ferrum oxydulato-oxydatum. Aethiops martialis.

Vorkommen. Magneteisenstein. Auch im Hammerschlag ist es vorhanden. Wird glühendes Eisen durch Wasserdämpfe überstrichen, so erzeugt es sich gleichfalls.

Darstellung. Zweckmässig wird es dargestellt, nach der Oestr. Württ. Ph. etc. durch eine Erzeugung von schwefelsaurem Eisenoxyd und schwefelsaurem Eisenoxydul und Fällung durch Ammoniak. 4 Thl. schwefelsaures Eisenoxydul werden in einer geringen Menge schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst, und der kochenden Lösung tropfenweise Salpetersäure so lange zugesetzt, bis das Eisenoxydul vollständig in Eisenoxyd verwandelt ist. Die Lösung wird verdünnt, mit einer Lösung von 2 Thl. schwefelsauren Eisenoxydul gemischt, mit Ammoniak gefällt und in einem eisernen Kessel aufgekocht.

Schwefelsaures Eisenoxydul wird durch Zusatz von Salpetersäure auf Kosten des Sauerstoffes dieser in schwefelsaures Eisenoxyd verwandelt. Die geschehene vollständige Oxydation erkennt man daran, dass in einem kleinen Theile der Lösung ein Zusatz von Ammoniak einen rothbraunen Niederschlag erzeugt. Zu diesem schwefelsaurem Eisenoxyd wird nun schwefelsaures Eisenoxydul soviel zugesetzt, dass der Eisenoxydulgehalt dieses und der Eisenoxydgehalt jenes genau die gewünschte Verbindung herstellen. Nur sind Eisenoxyd und Eisenoxydul noch an Schwefelsäure gebunden. Die Schwefelsäure entfernt man durch eine stärkere Base, z. B. Ammoniak. So erhält man schwefelsaures Ammonium und Eisenoxyduloxyd wird gefällt. Dies erscheint mit Wasser verbunden in einem gallertartigen Zustande der durch Kochen in ein schwarzes Pulver übergeht.

Nach andern Pharmacopöen wird es durch Glühen eines Gemenges von Eisenoxyd und Oel erhalten. Eisenoxyd wird durch die sich bildende Kohle reducirt. In dem Präparate ist immer auch noch Kohle enthalten.

Eigenschaften. Reines Eisenoxyduloxyd stellt ein schwarzes in Wasser unlösliches Pulver dar. In Säuren hat es sich ohne Rückstand zu lösen. Ist es durch Glühen mit organischen Körpern entstanden, so bleibt immer Kohle ungelöst zurück. Es darf keine fremden Metalle enthalten und wird in reinem Zustande vom Magnete angezogen.

Eisenoxyd.

Fe_2O_3.

Synon. Ferrum oxydatum. Crocus martis adstringens.

Vorkommen. Eisenoxyd kommt in vielfachen Verbindungen vor, oft so rein, dass z. B. die Oesterreichische Pharmacopöe die Verwendung eines natürlichen Eisenoydes gestattet.

Darstellung. Man stellt reines Eisenoxyd durch Glühen von rei-

nem Eisenoxydhydrat dar. Auch durch Glühen von salpetersaurem Eisenoxyd, durch Verpuffen von Eisenpulver mit Salpeter, Auswaschen des Rückstandes wird Eisenoxyd erzeugt.

Eigenschaften. Eisenoxyd bildet auf derartige Weise dargestellt ein rothes Pulver ohne Geruch und ohne Geschmack, in Wasser ist es unlöslich, in Säuren, wenn es anhaltend geglüht worden ist, schwer löslich.

Verwendung. Das Eisenoxyd dient zur Darstellung des metallischen Eisens. Ausserdem ist seine Verwendung beschränkt. Feine Stahlwaaren werden damit polirt, auch wird es als Malerfarbe verwendet. In medizinischer Beziehung scheint es indifferent.

Kohlensaures Eisenoxydul.

$FeO . CO_2$.

Zusammensetzung. 1 Aeq. Eisenoxydul und 1 Aeq. Kohlensäure geben kohlensaures Eisenoxydul $FeO . CO_2$.

Vorkommen. Kohlensaures Eisenoxydul ist aufgelöst in vielen Mineralwässern. Krystallisirt kommt es im Spatheisenstein vor.

Darstellung. Reines kohlensaures Eisenoxydul stellt man aus schwefelsaurem Eisenoxydul durch Fällung mit kohlensaurem Natron dar. Um den entstehenden weissen Niederschlag als kohlensaures Eisenoxydul zu erhalten, wäre es nöthig denselben vor jeder Einwirkung der Luft zu schützen. Das zu der Lösung erforderliche Wasser muss luftfrei sein und auch während der Vermischung, Fällung, während des Auswaschens und des raschen Trocknens die Luft möglichst abgehalten werden. Trotzdem erhält man kein weisses Pulver, welches kohlensaures Eisenoxydul eigentlich darstellt, sondern immer ein mehr oder weniger grünliches oder bräunliches Pulver, welches zum Theil sich zu Eisenoxyd verändert hat.

Eigenschaften. Rein stellt kohlensaures Eisenoxydul ein weisses Pulver dar. Es oxydirt sich sehr rasch an der Luft und verliert dabei Kohlensäure. Es löst sich leicht in kohlensäurehaltigem Wasser auf. Dabei bildet sich saures kohlensaures Eisenoxydul. Säuren lösen es unter Aufbrausen.

Ferrum carbonicum saccharatum. Die Schwierigkeit kohlensaures Eisenoxydul unzersetzt zu erhalten, umgeht man zum Theil dadurch, dass man den heiss gefällten Niederschlag schnell mit heissem Wasser auswäscht, auspresst, den Rückstand mit dem gleichen Gewicht Zucker verreibt, bei gelinder Wärme trocknet und zerreibt und in geschlossenen Gefässen aufbewahrt. Es muss sich ohne Rürkstand in Säuren lösen.

Schwefelsaures Eisenoxydul.

$FeO . SO_3$.

Synon. Ferrum sulphuricum. Vitriolum martis. Ferrum sulphuricum oxydulatum. Eisenvitriol. Kupferwasser.

Zusammensetzung. 1 Aeq. Schwefelsäure und 1 Aeq. Eisenoxydul geben schwefelsaures Eisenoxydul $= FeO . SO_3$, mit 7 Aeq. Wasser krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul $= FeO . SO_3 + 7\,aq$.

Vorkommen. Schwefelsaures Eisenoxydul findet sich gebildet in der Natur. In Gruben wo Schwefelkies blos liegt, bildet es sich durch langsame Zersetzung desselben und erscheint dann zuweilen in der Krystallform jenes, in Würfeln.

Darstellung. Das rohe schwefelsaure Eisenoxydul gewinnt man

in grossen Fabrikanlagen aus den Schwefelkiesen oder aus den Schwefeleisen enthaltenden Schlacken und Erzen. Diese werden, wenn es nöthig ist geröstet, wenn möglich auf Gewinnung von Schwefel verarbeitet, sonst nur einige Zeit der Luft ausgesetzt, mit Wasser ausgelaugt, die gebildete freie Säure durch hinein gelegtes Eisen aufgenommen und eingedampft. Die Darstellung beruht darauf, dass Schwefeleisen in Berührung mit der Luft in Schwefelsäure und Eisenoxydul zerfällt. Dies rohe Salz ist immer aber unrein, es enthält, wenn die Aufnahme der Schwefelsäure durch metallisches Eisen nicht geschehen war, freie Schwefelsäure, ausserdem fremde Metalle, insbesondere fast immer Kupfer und Mangan.

Für den pharmaceutischen Gebrauch soll reines schwefelsaures Eisenoxydul durch Auflösen von möglichst reinem metallischem Eisen in verdünnter Schwefelsäure dargestellt werden. Zu solchem Behufe wählt man am zweckmässigsten Eisendraht oder Nägel, wendet auch immer Verhältnisse an, nach denen noch Eisen ungelöst zurück bleibt, dampft die Lösung ein und setzt der gesättigten Lösung vor der Krystallisation eine kleine Quantität verdünnter Schwefelsäure hinzu.

Wenn Eisen mit Schwefelsäure und Wasser in Berührung kommt, so wird Wasser zerlegt, der Sauerstoff desselben geht an das Eisen, bildet Eisenoxydul, welches sich mit der Schwefelsäure zu schwefelsaurem Eisenoxydul verbindet und Wasserstoff wird frei.

Eigenschaften. Schwefelsaures Eisenoxydul oxydirt sich sehr rasch an der Luft zu schwefelsaurem Eisenoxyd. Es ist daher erforderlich die erhaltenen Krystalle vor dieser Oxydation zu schützen, welches entweder durch rasches Trocknen derselben oder durch Bewahren unter Alcohol oder auch durch Hineingiessen der concentrirten Lösung in Alcohol und rasches Sammeln und Trocknen des erhaltenen krystallinischen Niederschlages geschieht. Es krystallisirt in hellen durchsichtigen blass grünlich blauen Krystallen. Die Grundform ist das rhomboidale Prisma. Die Krystalle lösen sich leicht in Wasser (2 Th. kalten $^3/_4$ heissen Wassers), sind in Weingeist unlöslich. Die Lösung reagirt neutral, wenn sie oxydfrei, sauer wenn sie oxydhaltig ist. An trockner Luft verwittern die Krystalle, sie verlieren dabei das Krystallwasser und zerfallen in ein weisses Pulver, Ferrum sulphuricum calcinatum. Ueber 100° C. erhitzt, behalten sie nur 1 Aeq. Wasser, dieses verlieren sie erst bei 300° C. Es muss frei von Kupfer sein.

Verwendung. Eisenvitriol wird als Färbemittel verwendet. Mit gerbstoffhaltigen Farbstoffen wird eine tiefschwarze oder blauschwarze Farbe erzeugt. Die Dinte ist eine solche Verbindung. Auch wird schwefelsaures Eisenoxydul vielfach zu Desinfection verwendet. Excremente, der Inhalt von Cloaken, Senkgruben werden geruchlos durch schwefelsaures Eisenoxydul, indem dadurch das in jenen enthaltene Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium zersetzt und Schwefeleisen und schwefelsaures Ammonium gebildet wird.

Phosphorsaures Eisenoxyduloxyd.

$$2\,(3\,FeO\,.\,cPO_5) + (3Fe_2O_3\,.\,2\,cPO_5) + 16\,HO.$$

Synon. Ferrum phosphoricum oxydulatum. Phosphas ferrosus.

Zusammensetung. 3 Aeq. Eisenoxydul und 1 Aeq. Phosphorsäure geben phosphorsaures Eisenoxydul $3\,FeO\,.\,cPO_5$. Diese Verbindung ist indess nicht constant. Sie ändert sich innerhalb der Bereitung und besteht dann aus 2 Aeq. phosphorsaurem Eisenoxydul, 1 Aeq. phosphorsau-

rem Eisenoxyd und 16 Aeq. Wasser. 2 ($3\,FeO.cPO_5$ + ($3\,Fe_2O_3 2cPO_5$ + 16 HO.

Darstellung. Phosphorsaures Eisenoxyduloxyd wird dargestellt aus schwefelsaurem Eisenoxydul, 3 Th. in 18 Th. Wasser gelöst, und durch Fällung mit phosphorsaurem Natron so lange noch ein Niederschlag entsteht. Es bildet sich phosphorsaures Eisenoxyduloxyd als Niederschlag und schwefelsaures Natron bleibt gelöst. Beim Zusammenmischen entsteht phosphorsaures Eisenoxydul. Der Niederschlag ist dann weiss. Es ist dasselbe aber nicht beständig, ändert sich vielmehr schon inmitten der Bildung und geht in die oben angegebene Verbindung, phosphorsaures Eisenoxyduloxyd über. In dieser Verbindung kommt es zuweilen in natürlichem Zustande in ausgetrockneten Sümpfen und Morästen vor. Es bildet dann erbsen- oder haselnussgrosse Stücke von tiefblauer Farbe, die von dem Moorboden umgeben sind.

Arsensaures Eisenoxydul.

$2\,FeO.AsO_5 + 12$ aq.

Synon. Ferrum arsenicicum.

Zusammensetzung. 1 Aeq. Arsensäure verbindet sich mit 2 Aeq. Eisenoxydul zu arsensaurem Eisenoxydul $= 2\,FeO.AsO_5 + 12$ aq. Es ist dies aber keine konstante Verbindung, sondern ändert sich in $2\,FO.AsO_5.2F_2O_3 + AsO_5 + 12\,HO$.

Darstellung. Arsensaures Eisenoxydul wird aus den Verbindungen der arsensauren Alkalien, die durch Oxydation der arsenigen Säure vermittelst Salpeter erhalten werden, und aus Eisenoxydulsalzen oder Eisenchlorür durch chemische Wechselwirkung erhalten; es bilden sich die entsprechenden Salze der Alkalien mit den an das Eisenoxydul gebunden gewesenen Säuren und Arsensäure und Eisenoxydul treten zu arsensaurem Eisenoxydul zusammen.

Arsenige Säure und gereinigtes salpetersaures Kali werden zu Pulver gerieben, innig mit einander gemengt, in einem bedeckten hessischen Schmelztigel so lange geschmolzen, bis keine salpetrigen Dämpfe sich entwickeln und die Masse rothglühend ruhig fliesst. Die geschmolzene erkaltete Masse wird in heissem Wasser aufgelöst, filtrirt und mit einer frisch bereiteten Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul vermischt, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Dieser wird auf ein Filtrum gebracht, mit kaltem Wasser gut gewaschen und im Schatten bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Eigenschaften. Arsensaures Eisenoxydul ist ein grau grünes, in der Wärme bräunlich werdendes Pulver. In Wasser ist arsensaures Eisenoxydul unlöslich. Chlorwasserstoffsäure löst es mit goldgelber Farbe. Auf glühende Kohlen geworfen verbreitet es nach Knoblauch riechende Arsendämpfe.

Eisenoxydhydrat.

$Fe_2O_3.3\,HO$.

Synon. Ferrum oxydatum fuscum. Ferrum hydricum. Ferrum oxydato-hydricum. Hydras ferricus. Crocus martis aperitivus.

Zusammensetzung. 1 Aeq. Eisenoxyd und 3 Aeq. Wasser geben Eisenoxydhydrat. $Fe_2O_3.3\,HO$.

Vorkommen. Eisenoxydhydrat kommt in der Natur als Brauneisenstein in ausgedehnten Lagern vor.

Darstellung. Reines Eisenoxydhydrat stellt man dar durch Fällung einer verdünnten Eisenchloridlösung mit Ammoniakflüssigkeit, Auswaschen und Trocknen des Niederschlages. Aus Eisenchlorid, Wasser und Ammoniak wird Eisenoxydhydrat und Chlorammonium.

Die Darstellungsweise eines unter diesem Namen gleichfalls officinellen Präparates ist folgende: 12 Th. reines, schwefelsaures Eisenoxydul sollen in 72 Th. warmen destillirten Wasser gelöst und mit 14 Th. kohlensauren Natrons, welches in der 4 fachen Menge Wasser gelöst worden ist, gefällt werden. Der entstehende Niederschlag wird zuerst mit siedendem gemeinem Wasser, dann mit destillirtem Wasser ausgewaschen, ausgepresst und bei gelinder Wärme getrocknet. Die Schwefelsäure tritt an das Natron und bildet schwefelsaures Natron. Die Kohlensäure tritt an das Eisenoxydul. Schon aber während der Operation entweicht ein Theil der Kohlensäure. Der Niederschlag besteht aus kohlensaurem Eisenoxydul und Eisenoxydulhydrat. So zusammengesetzt sieht der Niederschlag anfangs weiss aus. Allmälig wird er bläulich, dann schmutzig grün und endlich braun. Sowohl das Eisenoxydulhydrat als das kohlensaure Eisenoxydul ändern sich beide durch Aufnahme von Sauerstoff, letzteres noch durch Abgabe von Kohlensäure zum grössten Theil in Eisenoxydhydrat um.

Eigenschaften. Reines Eisenoxydhydrat ist ein röthlich braunes Pulver, ohne Geschmack und Geruch, das sich ohne Aufbrausen in Säuren löst. Das durch Fällen mit kohlensaurem Natron bereitete Eisenoxydhydrat ist ein röthlich oder gelblich braunes Pulver, gleichfalls geruch- und geschmacklos, in Säuren unter Aufbrausen löslich. Es enthält noch mehr oder weniger kohlensaures Eisenoxydul und wohl auch noch kohlensaures Natron, wenn es nicht vollständig ausgewaschen worden ist. Es muss sich ohne Rückstand in Säuren lösen, beim Auskochen mit destillirtem Wasser und Abdampfen dieses keinen erheblichen Rückstand lassen und nicht durch fremde Metalle verunreinigt sein.

Ferrum oxydatum hydricum in aqua; ferrum hydricum in aqua. Antidotum arsenici albi.

Bunsen und Bertholet empfahlen als Gegengift gegen arsenige Säure Eisenoxydhydrat. Ist arsenige Säure noch nicht zu lange genossen und trifft das frische Eisenoxydhydrat mit derselben in Substanz oder mit ihrer Lösung zusammen, so bildet sich arsenigsaures Eisenoxyd. Dies ist eine unlösliche und dieserhalb in ihrer Wirkung auf den Körper fast indifferente Verbindung.

Darstellung. Aus einer bestimmten Menge Eisenchlorid vermittelst Aetzammoniak gefälltes, ausgewaschenes und abgepresstes Eisenoxydhydrat wird in einem gewissen Verhältniss mit destillirtem Wasser vermischt.

Eigenschaften. Das in Wasser suspendirte Eisenoxydhydrat muss einen dicken gelatinösen Brei bilden. Das Eisenoxyd darf nicht, wie dies bei längerer Aufbewahrung der Fall ist, schon in den krystallinischen Zustand übergegangen sein, weil es in diesem sich viel schwieriger mit der arsenigen Säure verbindet.

Eisenoxyd und Schwefelsäure

verbinden sich

1 Aeq. Eisenoxyd und 3 Aeq. Schwefelsäure zu neutralem schwefelsaurem Eisenoxyd $Fe_2O_3 . 3SO_3$.

1 Aeq. Eisenoxyd und 2 Aeq. Schwefelsäure zu zweidrittel schwefelsaurem Eisenoxyd $Fe_2O_3 . 2SO_3$.

1 Aeq. Eisenoxyd und 1 Aeq. Schwefelsäure zu drittelschwefelsaurem Eisenoxyd $Fe_2O_3 . SO_3$.

Phosphorsaures Eisenoxyd.

$Fe_2O_3 . cPO_5 + 4HO.$

Synon. Phosphas ferricus. Ferrum phosphoricum oxydatum.

Zusammensetzung. 1 Aeq. Eisenoxyd, 1 Aeq. c Phosphorsäure und 4 Aeq. Wasser geben phosphorsaures Eisenoxyd $Fe_2O_3 . cPO_5 + 4HO$.

Vorkommen. Phosphorsaures Eisenoxyd begleitet das Wiesenerz und den Raseneisenstein auf ihren ausgebreiteten Lagern. Es ist die Ursache, dass das aus denselben gewonnene metallische Eisen stets Phosphoreisen enthält.

Darstellung. Man erhält phosphorsaures Eisenoxyd durch Fällung einer verdünnten Eisenchloridlösung mit phosphorsaurem Natron. Der Niederschlag wird ausgewaschen, auf einem leinenen Seihetuche gesammelt, abgepresst und rasch in warmer Luft auf unglasirten Thonplatten getrocknet.

Eigenschaften. Phosphorsaures Eisenoxyd ist ein weisses, geruchloses und geschmackloses Pulver. Es ist in Wasser fast unlöslich. Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure, Phosphorsäure lösen es leicht und ohne Rückstand.

Eisen und Chlor

verbinden sich:

1 Aeq. Eisen und 1 Aeq. Chlor zu Eisenchlorür FeCl.
2 „ „ „ 3 „ „ „ Eisenchlorid Fe_2Cl_3.

Eisenchlorür.

FeCl.

Synon. Ferrum chloratum. Ferrum muriaticum oxydulatum. Einfach-Chloreisen. Salzsaures Eisenoxydul. Chlorwasserstoffsaures Eisenoxydul.

Darstellung. Eisenchlorür wird erhalten durch Auflösen von reinem Eisen in Chlorwasserstoffsäure. Der Vorgang gründet sich darauf, dass Chlorwasserstoff mit metallischem Eisen Chloreisen bildet und Wasserstoff frei wird. 1 Aeq. Eisen Fe und 1 Aeq. Chlorwasserstoff ClH geben 1 Aeq. Eisenchlorür FeCl und 1 Aeq. Wasserstoff H.

Metallisches Eisen in möglichster Reinheit, als Draht, Nägel oder Bohrspähne wird in Chlorwasserstoffsäure gelöst. Das angewandte Gewichtsverhältniss der Säure muss so genommen sein, dass metallisches Eisen ungelöst zurückbleibt. 2 Th. Eisen, 8 Th. Chlorwasserstoffsäure.

Diese Lösung wird filtrirt, unmittelbar nach dem Filtriren in einer Porzellanschale bei 60° nicht überschreitender und nicht viel niederer Temperatur abgedampft. Die Salzmasse wird erkaltet zu Pulver gerieben und rasch in gut verschlossenen Gefässen bewahrt.

Liquor ferri chlorati. Eisenchlorür wird auch als Lösung, Liquor ferri chlorati, Ferrum chloratum liquidum, verordnet. Zu diesem Zwecke wird die ursprüngliche Lösung von Eisenchlorür nur bis zu einem spec. Gew. von 1,250—1,255 abgedampft.

Das stete Vorhandensein von ungelöstem metallischem Eisen bei der Auflösung dieses in Chlorwasserstoffsäure verhindert, dass die im Eisen vorhandenen fremden Metalle gelöst werden. Diese bleiben ungelöst zurück.

Eisenchlorür zerfällt vermöge des Bestrebens des Eisens sich zu oxydiren sehr leicht zu Eisenchlorid. In der Eisenchlorürlösung verbindet sich der Sauerstoff der Luft mit dem Eisen zu Eisenoxyd. Eisenoxyd aber mit der vorwaltend vorhandenen Chlorwasserstoffsäure in Berührung giebt Eisenchlorid und Wasser. Man hat daher bei der ganzen Operation rasch zu verfahren. Eine höhere Temperatur als 60° vermehrt das Bestreben des Eisenchlorürs sich in Chlorid zu verwandeln.

Eigenschaften. Das auf obige Weise dargestellte trockene Salz enthält gleichwohl noch Wasser. Wasserfreies Eisenchlorür, das indess kein officinelles Präparat ist und nur seiner chemischen Zusammensetzung nach interessirt, kann man durch Anwendung höherer Temperatur grade auf das wasserhaltige Eisenchlorür nicht erhalten. Es verändert sich dieses sodann in der angedeuteten Weise zu Eisenchlorid. Will man es darstellen, so muss man reines metallisches Eisen in möglichst fein vertheiltem Zustande in einem eisernen Rohre zum Glühen bringen und damit trockenes Chlorwasserstoffgas, das man zu diesem Behufe durch ein Chlorcalciumrohr geleitet hat, in Berührung bringen. So erhaltenes wasserfreies Eisenchlorür stellt glänzende weisse Flittern vor, die mit Wasser in Berührung unter lebhafter Erwärmung wasserhaltiges Eisenchlorür geben.

Das wasserhaltige officinelle Eisenchlorür ist ein grünlich weisses Pulver, oder unzerrieben eine etwas dunkler gefärbte Salzmasse. Es zieht an der Luft sehr leicht Wasser an und zerfliesst. Hierbei geht auch die gedachte Einwirkung des Sauerstoffes vor sich. So lange noch freie Chlorwasserstoffsäure vorhanden ist, bildet und löst sich Eisenchlorid, dann bildet sich Eisenoxyd wovon das Eisenchlorür gelb, zuletzt gelbbraun wird.

Eisenchlorür löst sich in gleichen Theilen Wasser und in 6 Theilen Weingeist. Krystallisirt stellt es durchsichtige, sehr hellgrüne Tafeln vor, deren Grundform die grade rhombische Säule ist. Es muss in Substanz und in Lösung völlig frei von fremden Metallen sein.

Eisenchlorid.

Fe_2Cl_3.

Synon. Ferrum sesqui-chloratum. Ferrum muriaticum oxygenatum. Anderthalb Chloreisen. Salzsaures Eisenoxyd.

Darstellung. Die österreichische Pharmacopoe schreibt zur Bereitung des Eisenchlorids natürlich vorkommendes Eisenoxyd (Blutstein) vor. Derartiges Eisenoxyd wird in Chlorwasserstoffsäure gelöst, die Lösung abgedampft nnd an einem kühlen Orte krystallisirt. Wasserfreies Eisenchlorid stellt man durch Erhitzen von reinem Eisen in Chlorgas dar.

Eigenschaften. So dargestellt bildet sich Eisenchlorid in Verbindung mit 12 Aeq. Wasser. Es bildet dann ein krystallinisches warzenförmiges Haufwerk, schmilzt bei gelinder Wärme, erstarrt bei dem Erkalten zu einer strahlenförmig krystallinischen Masse und ist leicht löslich in Wasser und Alcohol. Die Grundform der Krystalle ist die rhombische Säule, abgeplattet zur Tafel. Es sind mehrere Verbindungen des Eisenchlorids mit Wasser bekannt.

Das wasserfreie Salz bildet rostfarbene durchscheinende glänzende

Blättchen. Es ist sublimirbar, zerfliesst an der Luft und ist löslich in Alcohol und Wasser.

Eisenchloridlösung. Liquor ferri sesquichlorati. Ferrum sesquichloratum liquidum. Oleum martis.

In den meisten Pharmacopoen ist das Eisenchlorid nur in der Lösung officinell.

Darstellung. Wo krystallisirtes Eisenchlorid officinell ist, wird dieses zur Darstellung der Eisenchloridlösung in Wasser gelöst. Nach allen übrigen Pharmacopöen wird Eisenchloridlösung dadurch erhalten, dass Eisenchlorürlösung und freie Chlorwasserstoffsäure zusammen erhizt werden und der Flüssigkeit so lange tropfenweise Salpetersäure zugesetzt wird, als sich noch Eisenchloid bildet und die Flüssigkeit dann bei gelinder Wärme abgedampft, bis dieselbe in der Kälte erstarrt. Die erkaltete Masse wird dann in so viel Wasser gelöst, dass das specifische Gewicht der Flüssigkeit 1,540 ist.

Eisenchlorür wird durch die Einwirkung der Salpetersäure zu Eisenchlorid. Die Salpetersäure wird zersetzt. Es wird Eisen oxydirt, das gebildete Oxyd aber von der vorhandenen freien Chlorwasserstoffsäure unter Bildung von Wasser zu Eisenchlorid gelöst.

Spiritus ferri chlorati aethereus. Spiritus ferri muriatico-aethereus. Spiritus aetheris ferrati. Tinctura tonico-nervina Bestuscheffii. Liquor anodynus martiatus. Eisenhaltiger Aetherweingeist.

Zusammensetzung. Der eisenhaltige Aetherweingeist besteht aus einer Lösung von Eisenchlorid in Aetherweingeist.

Darstellung. Das Eisenchlorid wird entweder in dem krystallisirten Zustande oder als Lösung mit dem Aetherweingeist gemengt, unter einander geschüttelt, in wohl verschlossenen Gefässen den Sonnenstrahlen ausgesetzt, bis die braungelbe Farbe verschwunden ist und darauf an nicht sonnigen Orten aufbewahrt.

Eigenschaften. So dargestellt ist es eine durchsichtige goldgelbe Flüssigkeit. Durch den Einfluss der Sonnenstrahlen und die Gegenwart von Alcohol wird Eisenchlorid in Eisenchlorür verwandelt. Dies macht die Flüssigkeit farblos. Im Dunkeln stellt sich nach und nach die Bildung von Eisenchlorid und die gelbe Farbe wieder ein.

Ammonium-Eisenchlorid.

$$2H_4NCl + Fe_2Cl_3 + 3\ aq.$$

Synon. Ammoniacum hydrochloratum ferratum. Ferro-Ammonia hydrochlorica. Ammonium chloratum ferratum. Ammonium muriaticum martiatum. Eisensalmiak.

Zusammensetzung. Die unter obigen Namen officinelle Verbindung besteht aus Eisenchlorid und Chlorammonium in nicht überall gleichen Verhältnissen. Die krystallisirte Verbindung besteht aus 2 Aeq. Chlorammonium, 1 Aeq. Eisenchlorid und 3 Aeq. Wasser.

Darstellung. Eisenchlorid in Lösung wird mit Chlorammonium gemischt und die Lösung zur Trockne abgedampft.

Nach einigen Pharmacopöeen wird die Lösung von Eisenchlorid und Chlorammonium zur Krystallisation gebracht.

Eigenschaften. Ammonium-Eisenchlorid stellt zur Trockne abgedampft ein goldgelbes krystallinisches Pulver vor, das sich leicht und ohne

Rückstand in Wasser löst und geglüht sich verflüchtigt. Das krystallisirte Ammonium-Eisenchlorid bildet gelbrothe Krystalle, deren Grundform das Prisma ist, die leicht feucht werden und sich in Wasser leicht lösen.

Eisen und Jod

verbinden sich

1 Aeq. Eisen, 1 Aeq. Jod zu Eisenjodür FeJ.
2 „ „ 3 „ „ „ Eisenjodid Fe_2J_3.

Eisenjodür.

FeJ.

Synon. Ferrum jodatum. Ferrum hydrojodicum.

Darstellung. Jod und Eisen vereinen sich bei Anwesenheit von Wasser unmittelbar und unter starker Erwärmung zu Eisenjodür. Zur Bereitung nimmt man immer einen Ueberschuss an Eisen, weil die Verbindung nicht beständig ist und man das sich aus derselben ausscheidende Jod immer wieder binden muss. Aus demselben Grunde hat man eiserne Gefässe zum Abdampfen zu wählen. Man lässt durch längere Berührung des Jodes und des Eisens unter jeweiligem Umschütteln die Verbindung vor sich gehen, filtrirt, wenn die Lösung ganz hellgrünlich und klar geworden, ab und dampft rasch unter möglichem Luftabschluss ein.

Für sich ist Eisenjodür nicht officinell, sondern nur suspendirt in Milchzucker als Ferrum jodatum saccharatum und als Syrupus ferri jodati.

Ferrum jodatum saccharatum. Jodeisen-Zucker. Darstellung. 1 Theil fein gepulvertes reines Eisen, 5 Theile destillirtes Wasser und 4 Theile Jod werden gemischt in einem Glasgefässe unter jeweiligem Umschwenken dieses sich selbst überlassen, bis die anfänglich dunkelbraune Lösung in eine hellgrünliche übergegangen ist. Nun wird die Lösung rasch filtrirt, das ungelöst gebliebene Eisen mit ein wenig Wasser abgespült und das Filtrat gleich während des Abtropfens mit 12 Theilen Milchzucker vermischt und das Gemenge im Dampfbade in einem blanken eisernen Gefässe abgedampft. Sobald die Masse beginnt zähe zu werden und herausgenommene Proben beim Auseinanderziehen auf der Oberfläche halbtrocken und rissig erscheinen, werden derselben noch 8 Theile Milchzucker zugesetzt und das Ganze zu einem Pulver verrieben.

Eigenschaften. So bereiteter Jodeisenzucker ist ein gelblich weisses Pulver, das sehr leicht sich dunkler färbt, wobei Jod ausgeschieden wird. Er ist in 7 Theilen Wasser löslich, 6 Gran davon enthalten einen Gran Jod.

Syrupus ferri jodat. Jodeisen-Syrup. Darstellung. Die Bereitung entspricht ganz der eben angeführten, nur wird das Abdampfen nur bis zur Syrupconsistenz fortgeführt und Rohrzucker statt Milchzucker verwendet. 1 Thleil Eisen, 3 Theile Jod, 8 Theile Wasser, 6 Theile Zucker werden zu 15 Theileu Syrup verwendet.

Eigenschaften. Die zuckerhaltige Eisenjodürlösung ist frisch und in eisernen Gefässen bereitet fast farblos, ein wenig grünlich. Sie verändert sich indessen rasch; sie wird von der Oberfläche aus gelblich und dann braun durch das Ausscheiden von Jod und die Bildung von Eisenjodid. Man kann dem wirksam begegnen, wenn man die Lösung nur in kleinen Flaschen aufbewahrt und in den nach innen gekehrten Theil des Propfens einen kleinen Nagel so steckt, dass er in die Lösung hineinreicht.

Eisenjodid.

Fe_2J_3.

Synon. Ferrum sesquijodatum.

Darstellung. Die Bildung dieser Verbindung beruht gleichfalls auf einer unmittelbaren Vereinigung des Eisens mit dem Jod unter Vorhandensein von Wasser. Indessen ist Eisenjodid noch weniger konstant als Eisenjodür.

Darstellung. Die bayrische Pharmacopoe lässt Eisenjodid in Lösung vorräthig halten und folgender Art bereiten: 2 Theile Eisenpulver werden mit 16 Theile destillirtem Wasser übergossen und allmälig 4 Theile Jod hinzugefügt. Bei gelinder Wärme degirirt, bis die Farbe der Flüssigkeit blassgrün geworden ist, werde filtrirt, das Filtrum ausgewaschen, darin 2 Th. Jod gelöst und die Lösung mit soviel destillirtem Wasser vermischt, dass das Gewicht der ganzen Lösung 80 Theile beträgt.

Eigenschaft. Es ist eine klare rothbraune nach Jod riechende Flüssigkeit von 1,07 spec. Gew. 60 Theile enthalten 4,5 Theile Jod.

Eisen und Schwefel

verbinden sich

8	Aeq.	Eisen	und	1	Aeq.	Schwefel	Achtel-Schwefeleisen Fe_8S.
2	„	„	„	1	„	„	Halb-Schwefeleisen Fe_2S.
1	„	„	„	1	„	„	Einfach-Schwefeleisen FeS.
2	„	„	„	3	„	„	Anderthalb-Schwefeleisen Fe_2S_3. Kupferkies.
1	„	„	„	2	„	„	Zweifach-Schwefeleisen FeS_2. Schwefelkies.
7	„	„	„	8	„	„	Acht-Siebentel-Schwefeleisen Fe_7S_8. Magnetkies.

Eisensulphuret.

FeS.

Syn. Ferrum sulphuratum. Schwefeleisen.

Darstellung. 4 Theile Schwefel und 6 Theile reine Eisenfeilspäne werden schichtenweise in einem Schmelztiegel gethan, ein Deckel auflutirt und der Tiegel anfangs gelinde, dann bis zur Rothgluth erhitzt.

Eigenschaften. Einfach Schwefeleisen stellt eine schwere metallähnliche glänzende schwarze Masse dar. Es ist in Wasser unlöslich. In Säuren löst es sich unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff.

Verwendung. Schwefeleisen wird in der analytischen Chemie zur Erzeugung von Schwefelwasserstoff verwendet.

Zink.

Zn = 32,5.

Syn. Zincum, Spiauter.

Vorkommen. Das wichtigste Zinkerz ist der Galmei, kohlensaures Zinkoxyd. Schlesien, Belgien, England sind die Hauptfundorte.

Darstellung. Die Zinkproduction bildet einen Haupttheil des Hüttenbetriebes von Oberschlesien und Belgien. Sie ist den genannten Län-

der zu einem so hohen Grade von Vollkommenheit und Grossartigkeit gediehen, dass sie beide als die Weltproductionsorte für Zink anzusehen sind. Auch in England wird Zink dargestellt.

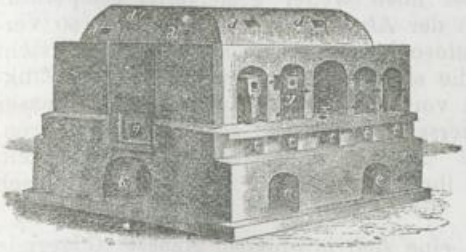
Der Vorgang der Darstellung ist überall derselbe, nicht aber die dazu verwendeten Vorrichtungen. Galmei wird, wenn er nicht frei von dem umhüllenden Thon ist, gewaschen, getrocknet, zerkleinert, geröstet, dann mit Kohle, wozu man in Schlesien die durch die Roste der Feuerungsräume fallenden, nicht verbrannten, in darunter befindlichem Wasser abgelöschten kleinen Steinkohlenstückchen, Cinder genannt, verwendet, gemengt und reducirt.

Galmei ist kohlensaures Zinkoxyd. Durch starkes Rösten, welches in eigenen gewölbten Räumen, die unmittelbar über den Destillationsgefässen liegen, geschieht, wird das kohlensaure Zinkoxyd zu Zinkoxyd. Zinkoxyd und Kohle geben Kohlenoxyd und metallisches Zink. Zink ist bei der Temperatur, die dabei angewendet wird, flüchtig, es tritt als Zinkdampf auf. Es ist die Aufgabe es möglichst ohne Verlust zu erhalten. Man wendet zu diesem Behufe zur Reduction des Zinks Gefässe an, die zugleich als Destillationsgefässe dienen. In England sind Tiegel gebräuchlich wie einer umstehend in Fig. 232 zur Darstellung des reinen Zinks angegeben ist. In Belgien reducirt und destillirt man das Zink in eisernen Cylinder, in Schlesien aus Muffeln.

Fig. 230.

Die Muffel besteht aus feuerfestem Thon. Sie hat die Gestalt von B Fig. 230. Man fertigt dieselben auf jeder Hütte selbst. Dazu geeigneter Thon begleitet den Galmei oft. Ausserdem werden die alten schadhaften Muffeln dazu verwendet, sie werden zerstückt und fein gemahlen dem Thon zugesetzt, in eigenen Trockenöfen getrocknet und vor der Verwendung etwas stärker erhitzt. Durch die in dem Ausflussrohre befindliche Oeffnung i wird das Gemenge von Zinkoxyd und Cinder eingetragen. Die Oeffnung a dient zur Herausnahme der von dem Zinkoxyd bleibenden Rücksände, die zumeist aus Eisenoxyd und Silicaten bestehen, bei x verdichtet sich das flüchtige Zink. Beide Oeffnungen i und a werden beim Beginn der Operation geschlossen. Die Muffeln stehen in dem Zinkofen Fig. 231, deren je zwei in jedem Hüttenraume etablirt sind, unmittelbar an dem Roste, der in der Richtung des Schürloches g liegt, so dass sie von der Flamme umspielt werden. Sie sind in eigene Gewölbe gestellt und reichen mit dem Ausflussrohre bei ttt durch die Oeffnung x in den Hüttenraum. Der Aschenheerd für die Roste befindet sich in einem unterirdischen Gewölbe kee, welches unterhalb der Roste quer durch den Untergrund der Hütte geht. Asche und unverbrannte Kohle fallen hier in Wasser hinein. Die Flamme der Steinkohlen schlägt, nachdem sie die Muffeln umspielt hat, durch die Oeffnungen dd der Decke. In dem Muffelraume entwickelt sich mit dem Glühen des Inhaltes Kohlenoxydgas und Zinkgas. Beide nehmen ihren Ausweg durch das Ausflussrohr i, die Oeffnung x in die Räume ttt. Das Kohlenoxydgas entweicht gasförmig,

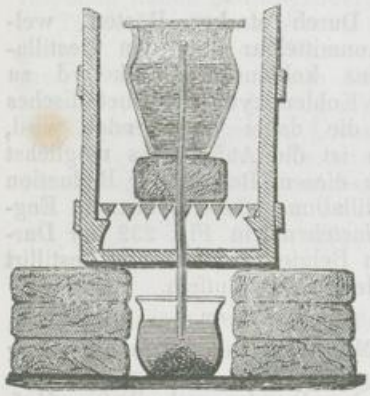
Fig. 231.



das Zinkgas wird durch das Hineintreten in das Ausflussrohr abgekühlt, geht dadurch in flüssiges Zinkmetall über, welches dann durch das Ausflussrohr auf den Boden der Hütte bei tt tropft, sogleich erhärtet und dadurch stalaktitenförmig gethürmte Metallmassen bildet.

Das so gewonnene Zink ist nicht rein. Es enthält immer Eisen, Blei, zuweilen Arsenik und, wenn es aus Schlesien kommt, immer Cadmium. Reines Zink stellt man sich aus reinem Zinkoxyd dar. Zinkoxyd wird mit Kohlenpulver gemengt und in einem Tiegel Fig. 232 durch dessen Boden ein Rohr geht, heftig geglüht. Das Rohr geht zugleich über das Niveau des Gemenges von Zinkoxyd und Kohle und durch die Roste und den Boden des Ofens. Der Tiegel wird gut verkittet, allmälig dann heftig erhitzt.

Fig. 232.



Der Vorgang ist hier genau derselbe, wie bei der Gewinnung des Zinks im Grossen. Kohle entzieht dem Zinkoxyd den Sauerstoff und entweicht als Kohlenoxydgas. In der Weissglühhitze ist das Zink flüchtig. Die Zinkdämpfe entweichen durch das Rohr und werden unterhalb der Roste des Ofens so weit abgekühlt, dass sie tropfbar flüssig in der untergestellten Schale anlangen. Diese Operation ist eine Destillatio per descensum.

Eigenschaften. Zink hat eine bläulich weisse Farbe. Sein Gefüge ist blättrig, eben so sein Bruch. Es zeigt grosse Neigung zum Krystallisiren. Die Grundform der Krystalle ist das sechsseitige Prisma. Sein spec. Gew. ist im Mittel 7,0, in Stücken 6,8, als Blech 7,2. In verschiedenen Temperaturgraden verhält es sich sehr auffallend verschieden. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es leicht brüchig, es dehnt sich bei steigender Temperatur stärker aus, als alle anderen bekannten Metalle, bei 130° wird es dehnbar. Bei dieser, oder bei einer etwas höheren Temperatur wird es zwischen Walzen zu dünnen fortlaufende Tafeln gewalzt und diese mit einer mächtigen Eisenscheere in einzelne Tafeln geschnitten. Bei 200° C. ist es fest und spröde, so dass es gepulvert werden kann, bei 412° C. wird es wieder flüssig und ist dann bei noch weiter gesteigerter Temperatur flüchtig. Kommt es so erhitzt mit der Atmosphäre in Berührung, so verbrennt es zu Zinkoxyd (Lana philosophica). An feuchter Luft überzieht es sich mit einer grauen Schicht, die aus kohlensaurem Zinkoxyd mit Zinkoxydhydrat besteht, und das Zink vor weiterer Oxydation schützt. Wasser wird in der Glühhitze von Zink zersetzt. Zink löst sich leicht in Säuren, in ätzenden Alcalien in der Hitze. Es wird dabei Wasserstoff entwickelt. Es fällt die meisten Metalle aus ihren Auflösungen in Säuren metallisch nieder.

Verwendung. Zink findet eine sich in grossem Maasse steigernde Verwendung. Theils als Zinkmetall, theils als Legirung mit Kupfer als Messing, theils als Zinkoxyd oder Zinkweiss zur Malerfarbe. Zinkmetall dient zur Dachbedeckung, zu einer grossen Anzahl Geräthschaften, zu letzteren auch das Messing.

Zinkoxyd.

ZnO.

Syn. Zincum oxydatum. Flores zinci.

Zusammensetzung. Ein Aeq. Zink und ein Aeq. Sauerstoff geben Zinkoxyd = ZnO.

Vorkommen. Zinkoxyd kommt in der Natur verbunden mit der Kohlensäure und Kieselsäure vor.

Darstellung. Dargestellt wird es durch Verbrennung des Zinkmetalles an der Luft oder durch Fällung seiner Lösung in einer Säure durch Alcalien und nachherigem Glühen des erhaltenen Zinkoxydhydrates. Diese beiden Prozeduren sind in die Pharmacopöen aufgenommen. Die Darstellung durch den Verbrennungsprocess ist in der württemb. Pharmacopöe, in den übrigen ist die Darstellung durch Fällung angeordnet.

Zincum oxydatum via sicca paratum. Flores zinci. Zinkmetall ist flüchtig. Bei Vorhandensein von Sauerstoff ist das Product der Verbrennung das feuerbeständige Oxyd. Bringt man in einem hohen Schmelztiegel eine Portion reines Zinkmetall zum Schmelzen, so findet von der Oberfläche aus das Verbrennen des Zinks mit grünlicher Flamme statt. Das gebildete Zinkoxyd fliegt in Flocken umher und setzt sich an der Oberfläche des schmelzenden Metalles und den Tiegelwänden an. Von diesen wird es weggestrichen und herausgenommen mit Wasser angerieben und von den adhärirenden Theilchen Metall durch Schlemmen befreit.

Zincum oxydatum via humida paratum. Reines schwefelsaures Zinkoxyd wird, gelöst in Wasser, in eine kochend heisse Lösung von kohlensaurem Natron in einem dünnen Strahle unter fortwähwährendem Umrühren gegossen und die Flüssigkeit aufgekocht in ein passendes Gefäss zum Absetzen gegossen. Der Niederschlag wird ausgewaschen bis zur Entfernung des schwefelsauren Natrons, getrocknet und geglüht. Die Gewichtsverhältnisse müssen so gewählt sein, dass beim Mischen des schwefelsauren Zinkoxydes mit dem kohlensauren Natron eine schwach alkalische Reaction bleibt. Durch eine starke Erhitzung erhält man einen dicht fallenden Niederschlag, ein grosser Vortheil für das sonst sehr mühsame Auswaschen. Erleichtern kann man dies dadurch, dass man den Niedersbhlag in dem Gefässe wiederholt mit heissem Wasser übergiesst, umrührt, absetzen lässt, auf einen Spitzbeutel bringt, ablaufen lässt, den Spitzbeutel mit Leinwand umhüllt, zwischen Holzplatten in die Presse bringt, sehr langsam auspresst, trocknet, zerreibt und nun nochmals mit heissem destillirtem Wasser so lange auswäscht, bis sich keine Spuren von Schwefelsäure in dem Abwaschwasser zeigen. Darauf nochmals trocknet und glüht.

Schwefelsaures Zinkoxyd und kohlensaures Natron geben basisch kohlensaures Zinkoxyd $2(ZnO . CO_2) + 3(ZnO . HO) + 4$ aq. und schwefelsaures Natron. Basisch kohlensaures Zinkoxyd verliert durch Glühen seine Kohlensäure und sein Wasser und wird zu Zinkoxyd. Den Punkt, wenn diess eingetreten ist, erkennt man dadurch, dass eine aus dem Schmelztiegel heraus genommene Probe bei dem Uebergiessen mit einer Säure nicht mehr braust.

Eigenschaften. Zinkoxyd ist ein weisses, zuweilen gering gelblich weisses leichtes Pulver. Das auf trocknem Wege gewonnene ist nicht so rein weiss, dagegen ist es viel lockerer als das auf nassem Wege bereitete. In allen anderen Eigenschaften sind die beiden Präparate einander

gleich. Sie lösen sich leicht in Säuren, auch in ätzenden, nicht in kohlensauren Alcalien.

Verwendung. Ausser seiner medicinischen Verwendung wird Zinkoxyd auf trocknem Wege in grossartigen Fabriken dargestellt und ist unter dem Namen Zinkweiss ein bedeutender Handelsartikel. Es ersetzt das Bleiweiss, wird nicht wie dieser durch Schwefelwasserstoff schwarz und gefährdet auch nicht die Gesundheit und das Leben der damit umgehenden Arbeiter.

Zinkoxyd und Salpetersäure

verbinden sich:

1 Aeq. Zinkoxyd und 1 Aeq. Salpetersäure zu salpetersaurem Zinkoxyd $ZnO.NO_5$, welches mit 6 Aeq. Krystallwasser krystallisirt $ZnO.NO_5 + 6$ aq.

Zink und Kohlensäure

verbinden sich:

1 Aeq. Zink und 1 Aeq. Kohlensäure zu neutralem kohlensaurem Zinkoxyd $ZnO . CO_2$, ausserdem zu mehreren basischen Verbindungen. $2(ZnO . CO_2) + 3(ZnO . HO)$ 4 aq. entsteht durch Fällung concentrirter Lösungen von schwefelsaurem Zinkoxyd mit kohlensaurem Natron bei gewöhnlicher Temperatur. Aus verdünnten Lösungen fällt $(ZnO . CO_2) + 2(ZnO . HO)$.

Schwefelsaures Zinkoxyd.

$ZnO . SO_3$.

Syn. Zincum sulphuricum. Sulphas zinci. Vitriolum zinci. Vitriolum album. Zinkvitriol. Weisser Galitzenstein. Kupferrauch.

Zusammensetzung. 1 Aeq. Schwefelsäure nnd 1 Aeq. Zinkoxyd geben schwefelsaures Zinkoxyd $= ZnO . SO_3$, mit 7 Aeq. Wasser krystallisirtes schwefelsaures Zinkoxyd $= ZnO . SO_3 + 7$ aq.

Darstellung. Das rohe schwefelsaure Zinkoxyd wird im Grossen in Fabriken dargestellt. Das Material dazu liefert eine Verbindung des Schwefels mit Zink, die Zinkblende. Zinkblende wird geröstet, wobei Schwefel gewonnen wird, und in dem Rückstande Schwefelzink sich an der Luft zu Schwefelsäure und Zinkoxyd oxydirt. Die Massen werden noch heiss mit Wasser ausgelaugt, die Lösung abgedampft und krystallisirt. Die Krystalle selbst werden geschmolzen und von den Unreinigkeiten gesondert in hölzerne Kästen gegossen. Sie bilden eine krystallinische körnige weisse Masse. Zinkblende enthält indess stets andere Schwefelmetalle, diese oxydiren sich gleichfalls und gehen zumeist auch in die Krystalle und in die geschmolzene Masse mit über. Diese ist daher oft sehr unrein, enthält immer schwefelsaures Eisenoxyd, Eisenoxydul und Manganoxydul.

Zum pharmaceutischen Gebrauche soll reines schwefelsaures Zinkoxyd durch Lösen von Zinkmetall in Schwefelsäure dargestellt werden. Aber auch bei diesem Vorgange stösst man auf eine Schwierigkeit. Zinkmetall ist im Handel niemals rein. Die Darstellung reinen Zinkmetalles ist schwierig. Käufliches Zink enthält fast immer Cadmium, Eisen, Kupfer

und Blei. Von diesen werden bei der Lösung alle ausser Eisen durch Zink metallisch gefällt. Beobachtet man also die Vorsicht bei der Lösung von Zink in Säure, so viel Zink anzuwenden, dass davon noch etwas ungelöst zurückbleibt, so erhält man zugleich eine von allen den angeführten Metallen bis auf das Eisen freie Lösung. Die Schwierigkeit in der Bereitung des reinen schwefelsauren Zinkoxydes besteht daher nur in der Trennung desselben von dem schwefelsauren Eisenoxydul, das in jeder aus käuflichem metallischem Zink bereiteten Lösung enthalten ist. Die Pharmacopöen kommen darin überein, dass sie das in der Lösung befindliche Eisenoxydul in Eisenoxyd verwandeln und als solches durch Zinkoxyd fällen lassen.

Zerkleinertes Zink $1\frac{1}{2}$ Thl. werden in einem Porzellan- oder Glasgefässe mit einer aus 2 Theilen Schwefelsäure und 10 Theilen Wasser bereiteten verdünnten Schwefelsäure zusammen gebracht. Gegen das Ende wird der Lösungsprocess durch Wärme unterstützt. Löst sich nichts mehr, so wird die Lösung filtrirt. In das erwärmte Filtrat wird Chlorgas hineingeleitet, bis die Flüssigkeit danach riecht; nach andern Pharmacopöen Chlorwasser hinzugesetzt. Durch Chlor wird das vorhandene Eisenoxydul zu Eisenoxyd. Es wird Wasser zersetzt, Wasserstoff geht an das Chlor und bildet Chlorwasserstoff, Sauerstoff tritt an das Eisenoxydul und bildet Eisenoxyd. Es ist demnach nicht mehr schwerfällbares schwefelsaures Eisenoxydul, sondern leichtfällbares schwefelsaures Eisenoxyd in der Lösung. Aus einem kleinen Theile der schwefelsauren Zinklösung wird sodann Zinkoxyd vermittelst kohlensauren Natrons als kohlensaures Zinkoxydhydrat gefällt, dieses wird gut ausgewaschen und noch feucht der schwefelsauren Zinklösung hinzugefügt und mit ihr digerirt. Es wird dadurch Eisenoxyd gefällt. Die Lösung wird von dem ausgeschiedenen Eisenoxyd abfiltrirt und mit einem noch zugesetzten kleinen Antheil Schwefelsäure zur Krystallisation gebracht. Die Krystalle sollen schnell mit ein wenig destillirtem Wasser abgewaschen und getrocknet werden.

Eigenschaften. Schwefelsaures Zinkoxyd bildet farblose, durchsichtige Krystalle. Die Krystallform ist die rhombische Säule. Es verwittert langsam an der Luft, verliert 6 Aeq. und behält 1 Aeq. Wasser, sein Constitutionswasser. Es ist bei mittlerer Temperatur in weniger als gleichen Theilen Wasser löslich, in höherer Temperatur schmilzt es in seinem Krystallwasser. Es röthet Lakmuspapier, schmeckt widerlich metallisch, wirkt brechenerregend. Es muss frei von fremden Metallen sein, sich zu einer farblosen Flüssigkeit in destillirtem Wasser lösen, durch Gallussäure nicht gefärbt, angesäuert durch Schwefelwasserstoff nicht verändert, durch reine Kalihydratlösung als ein im Uebermaass des Kalihydrat vollständig löslicher Niederschlag gefällt werden; wird dieser Niederschlag nicht ganz gelöst, so enthielt es Magnesia.

Verwendung. Rohes schwefelsaures Zinkoxyd wird in der Färberei verwendet.

Zink und Schwefel

verbinden sich:

1 Aeq. Zink und 1 Aeq. Schwefel zu Schwefelzink (Zinkblende) ZnS.

Chlorzink.

Syn. Zincum chloratum. Zincum hydrochloratum. Zincum muriaticum.

Zusammensetzung. 1 Aeq. Zink und 1 Aeq. Chlor geben Chlorzink ZnCl.

Darstellung. Die Darstellung beruht auf Lösung von reinem Zink oder Zinkoxyd, oder kohlensaurem Zinkoxydhydrat in Chlorwasserstoffsäure.

Zinkoxydhydrat oder Zink werden in reiner Chlorwasserstoffsäure gelöst. Wendet man Metall an, so hat man entweder ganz reines Metall anzuwenden oder in den Gewichtsmengen ein Verhältniss eintreten zu lassen, nach welchem noch etwas Zink ungelöst zurückbleibt. Es geschieht dies zu dem Zweck, dass dadurch sämmtliche ausser Eisen in dem Zink noch vorhandenen Metalle ungelöst zurückbleiben. Die Lösung wird filtrirt und in einer Porzellanschale soweit abgedampft, bis eine herausgenommene erkaltete Probe erstarrt. Die erkaltete Masse wird zu Pulver gerieben in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt.

Eigenschaften. Zinkchlorid ist ein weissliches Pulver, das in der Luft sehr leicht Wasser anzieht und zerfliesst. In Wasser ist es sehr leicht und auch in Weingeist in geringem Verhältniss löslich. Ueber 100° C. schmilzt Chlorzink, in der Rothglühhitze ist es flüchtig.

Verwendung. Chlorzink ist zur Conservirung der Eisenbahnschwellen angewendet worden. Ausserdem als Aetzmittel.

Kadmium.

Cd = 55,7.

Synon. Cadmium.

Vorkommen. Im Galmei kommt ausser dem Zink noch ein Metall vor, das diesem in einigen Eigenschaften gleicht, in anderen wesentlich von ihm verschieden ist. Durch eine der letzteren d. h. durch sein von dem Zink verschiedenes Verhalten gegen Schwefelwasserstoff ist es von Herrmann in Schönebeck und Stromeyer in Göttingen entdeckt worden.

Darstellung. Kadmium gleicht darin dem Zink, dass es als Metall flüchtig ist und ein feuerbeständiges Oxyd bildet. Es ist aber noch flüchtiger als Zink. Die bei der Gewinnung des Zinks übergehenden ersten Metallmassen enthalten daher das meiste Kadmium. Die Trennung geschieht indessen nicht vollkommen. Auch enthält der schlesische Galmei nicht überall gleiche Mengen von Kadmium. Man erkennt den relativen Gehalt an ganz empyrischen Kennzeichen. Die Darstellung des Kadmiums geschieht aus eisernen Cylindern, die mit einem eisernen gebogenen Rohre versehen sind. Doch dienen als Destillationsgefässe wie für das Zink auch Muffeln. Benutzt wird zur Darstellung des Kadmiums das durch die Verbrennung erhaltene Zinkoxyd, das sich in den Hütten um die Ausgänge des Zinks in grauen schmutzigen Flocken lagert. Dieses wird mit Kohle reduzirt. Aber auch metallisches, zuerst übergangenes Zink wird hierzu verwendet. Das erhaltene Destillat wird wiederum in den Cylinder oder die Muffel zurückgegeben und von neuem destillirt. Mit der Rektification wird fortgefahren, bis das übergegangene Metallgemenge ziemlich frei von Zink ist. Ganz frei davon wird es auf diese Weise nicht erhalten. Die Fähigkeit des Kadmium sich hämmern und dehnen zu lassen, giebt das Merkmal für das Innehalten der Rektifikation. So lange grössere Mengen Zink vorhanden sind, hat das übergehende Metallgemisch diese Eigenschaft nicht, kleinere Mengen Zink in der Legirung beeinträchtigen sie nicht.

Rein erhält man Kadmiummetall nur aus reinem kohlensauren Kadmiumoxyd durch Reduktion vermittelst Kohle. Man wählt zur Darstellung

Porzellanretorten. Kadmiummetall wird beim Erhitzen der Retorte bis zur Rothgluth in kleinen an dem Halse der Retorte verdichteten Metallkügelchen gewonnen.

Eigenschaften. Kadmium ist rein weiss, von starkem metallischem Glanz. Spec. Gew. 8,6. Es schmilzt und verdampft leichter als Zink. Es schmilzt vor Rothgluth und verdampft bei 360°. In der Luft verändert es sich bei gewöhnlicher Temperatur wenig. Verdampft verbrennt es zu einem gelbbraunen Oxyd. Es löst sich in verdünnten Säuren unter Entwickelung von Wasserstoff. Aus den sauren Lösungen wird es durch Schwefelwasserstoff mit gelber Farbe gefällt.

Cadmium und Sauerstoff

verbinden sich:

2 Aeq. Cadmium und 1 Aeq. Sauerstoff zu Cadmiumsuboxyd Cd_2O.
1 „ „ „ 1 „ „ „ Cadmiumoxyd CdO.

Cadmiumoxyd und Salpetersäure

verbinden sich:

1 Aeq. Cadmiumoxyd und 1 Aeq. Salpetersäure zu salpetersaurem Cadmiumoxyd $CdO . NO_5$; mit vier Aeq. Wasser bildet es krystallisirtes salpetersaures Cadmiumoxyd $CdO . NO_5 + 4$ aq.

Cadmiumoxyd und Schwefelsäure

verbinden sich:

1 Aeq. Cadmiumoxyd und 1 Aeq. Schwefelsäure zu schwefelsaurem Cadmiumoxyd $CdO . SO_3$, mit 4 Aeq. Wasser bildet es krystallisirtes schwefelsaures Cadmiumoxyd $CdO . SO_3 + 4$ aq.

Cadmiumoxyd und Kohlensäure

verbinden sich:

1 Aeq. Cadmiumoxyd und 1 Aeq. Kohlensäure zu kohlensaurem Cadmiumoxyd $CdO . CO_2$.

Cadmium und Chlor

verbinden sich:

1 Aeq. Cadmium und 1 Aeq. Chlor zu Chlorcadmium $CdCl$.

Cadmium und Schwefel

verbinden sich:

1 Aeq. Cadmium und 1 Aeq. Schwefel zu Schwefelcadmium CdS. Natürlich vorkommend als Greenockit in Schottland. Als schöne gelbe Malerfarbe (Jaunebrillant) künstlich dargestellt.

Kobalt.

$Co = 29,5$.

Synon. Cobaltum.

Vorkommen. Kobalt kommt in einigen Erzen vor. Speiskobalt

ist eine Verbindung von Arsenikmetall und Kobaltmetall. Kobaltglanz besteht aus Kobaltarsenik und Schwefelkobalt. Es sind dies die beiden zur Darstellung der Kobaltverbindungen hauptsächlich benutzten Erze. Kobalt- und auch Nickelerze waren den Bergleuten schon Jahrhunderte früher bekannt, ehe man erfahren hatte, dass in ihnen eigene Metalle enthalten seien. Früher waren sie für Erze anderer Metalle gehalten worden. Da sie indess niemals einen Ertrag gaben, so glaubten sich die Bergleute, zumal ihnen dabei stets der unvermeidliche Knoblauchgeruch des Arseniks begegnete durch Kobolde hohngeneckt und nannte dem zu Folge die Erze Kobold und Nickel.

Darstellung. In reinem Zustande stellt man Kobaltmetall durch Glühen von oxalsaurem Kobaltoxydul dar. Oxalsaures Kobaltoxydul zerfällt beim Glühen in Kohlensäure und Kobaltmetall Schmilzt man das auf diese Weise erhaltene pulverförmige Metall mit einem Flussmittel in der Weissglühhitze, so erhält man das Metall in zusammenhängenden Körnern.

Eigenschaften. Kobaltmetall hat ein weissgraues Ansehen. Das spec. Gew. ist 8,5. Es ist wenig dehnbar und erst bei sehr hoher Temperatur 1500° C. schmelzbar. Bei gewöhnlicher Temperatur bleibt es im Wasser und an der Luft unverändert, erhitzt oxydirt es sich an der Luft und zerlegt das Wasser. In Säuren ist es löslich. Es ist magnetisch.

Verwendung. Kobaltmetall hat für sich keine technische Verwendung. Dagegen wird eine Verbindung des Kobaltoxyduls mit Kieselsäure und andern kieselsauren Verbindungen — die Smalte — als blaues Farbematerial für Glasflüsse, Porzellan, Steingut vielfach benutzt.

Smalte. Die rohen Kobalterze werden geröstet und das so entstandene unreine Kobaltoxydul mit einer zum grössten Theile aus kieselsaurem Kali und kieselsaurer Kalkerde und freier Kieselsäure bestehenden Glase zusammengeschmolzen. Die erhaltene Glasmasse wird zerstückt und fein geschlemmt. Sie kommt in verschiedener Güte oft sehr verunreinigt mit Arsenik in den Handel.

Kobalt und Sauerstoff

verbinden sich:

1 Aeq. Kobalt und 1 Aeq. Sauerstoff zu Kobaltoxydul CoO.
2 „ „ „ 3 „ „ „ Kobaltoxyd Co_2O_3.

Nickel.

$Ni = 29,6$.

Synon. Nicolum.

Vorkommen. Nickelerze aus denen Nickelmetall gewonnen wird sind Kupfernickel, Arseniknickel und Nickelglanz. Kupfernickel besteht aus Nickel und Arsenik (Ni_2As); Arseniknickel besteht gleichfalls aus Nickel und Arsenik ($NiAs$); Nickelglanz besteht aus Arseniknickel und Schwefelnickel ($NiAsNiS$).

Darstellung. Nickel bereitet man für den technischen Verbrauch in grossen Mengen in Sachsen, Oestreich, neuerdings in Schweden. Kupfernickel und eine künstliche Zusammensetzung von Arsenik und Nickel, welche bei der Fabrikation der Smalte gewonnen wird, die Nickelspeise, sind die zur Fabrikation des Nickels meistentheils verwendeten Materialien. In Schweden stellt man Nickel aus einem völlig arsenikfreien Schwefelnickel dar, welcher sich besonders durch diese Abwesenheit von Arsenik und einen stets gleichmässigen Gehalt an Nickelmetall zum Gebrauche empfiehlt.

Die Nickelerze werden scharf geröstet. Enthalten sie Arsenik wie Kupfernickel und Kobaltspeise, so wird dadurch arsenige Säure und Nickeloxydul gebildet. Der grösste Theil der arsenigen Säure verflüchtigt sich bei dem Röstprozesse. Die zurückbleibende, aus arseniger Säure und Nickeloxydul bestehende Masse, wird mit kohlensaurem Kali auf demselben Heerdofen zusammengeschmolzen und durcheinander gekrückt; die zusammengebackene Masse wird ausgelaugt und das zurückbleibende Nickeloxydul mit Kohle reduzirt. Das auf diese Weise erhaltene fein vertheilte Metall wird in porösen Zustande als grauschwarzes Pulver erhalten. Es kommt in den Handel als Nickelschwamm. Im starken Gebläsefeuer schmilzt es zu Metallkörnern zusammen.

Bei der Reduction des Nickeloxyduls im Grossen wird dasselbe in gewissem Verhältnisse mit Kupfer zusammengeschmolzen, so dass das im Handel in kleinen Würfeln oder als Metallkörner vorkommende Nickelmetall eine Legirung von Kupfer und Nickel in gewissem Verhältnisse ist. Das aus arsenikhaltigen Erzen dargestellte enthält oft auch noch Arsenik. Ausserdem ist immer Eisen darin enthalten.

Eigenschaften. Das reine Nickelmetall hat eine schön weisse Farbe, starken Glanz und grosse Härte. Das spec. Gew. ist 8,8. Nickel ist nur in sehr hoher Temperatur schmelzbar; es ist dehnbar, lässt sich walzen und zu Draht ausziehen. Bei hoher Temperatur zersetzt es das Wasser und oxydirt sich an der Luft. Es ist in Säuren löslich. Nickel folgt dem Magneten und wird dauernd magnetisch.

Verwendung. Nickel ist ein Hauptbestandtheil des Neusilbers oder Argentans. Neusilber besteht in 100 Theilen gewöhnlich aus 50 Thl. Kupfer, 30 Thl. Zink und 20 Thl. Nickel. Diese Legirung ist durch ihre Härte, ihr schönes silberähnliches Ansehen und ihre geringe Oxydation an der Luft ausgezeichnet. Sie wird in ausgedehntem Maasse zu Geräthschaften aller Art, zu Kunstgegenständen, Schmucksachen etc. verwendet.

In sauren Flüssigkeiten wird Neusilber leicht oxydirt. Der Gebrauch von neusilbernen Geräthschaften in den pharmaceutischen Laboratorien ist daher auch in Preussen verboten.

Nickel und Sauerstoff

verbinden sich:

1 Aeq. Nickel und 1 Aeq. Sauerstoff zu Nickeloxydul NiO.
2 „ „ „ 3 „ „ „ Nickeloxyd Ni_2O_3.

Kupfer.

$Cu = 31,7$.

Synon. Cuprum, Aes metallorum.

Vorkommen. Kupfer ist sehr verbreitet auf der Erde. Seine Erze und das Metall selbst sind schon in den frühesten Zeiten der Menschengeschichte bekannt gewesen. Es kommt gediegen vor, ungleich häufiger aber in mehrfachen Erzen. Das Nähere in der Mineralogie. Auch die Asche der Pflanzen und das Blut einiger Mollusken enthalten Kupfer.

Darstellung. Dargestellt wird Kupfer an vielen Orten. Das beste Kupfer kommt aus Russland. Dort sind die, für die Darstellung reinen Kupfers am geeignetsten Erze, gediegen Kupfer, Kupferlasur und Malachit vorhanden In Schweden, in Fahlun wird Kupfer aus Kupferkies (Schwefelkupfer und Schwefeleisen) gewonnen.

Wo die Gewinnung des Kupfers aus Oxyden stattfindet, da ist

Vorgang bei der Ausschmelzung derselbe, wie beim Eisen. Es wird in Schachtöfen gemengt mit Kohle niedergeschmolzen. Ist Kupfer aber mit Schwefel verbunden in den Erzen, so werden diese erst geröstet und dann niedergeschmolzen. In dem Kupferschmelzofen Fig. 233 ist a der Schacht, e e e die Formen, worin das Gebläse mündet. c c die Tiegel worin sich das ausgeschmolzene Erz sammelt. Aus den entstehenden kieselsauren Verbindungen und den Schwefelmetallen der Erze bilden sich während des Schmelzprozesses zwei Schichten. Die erste ist die Schlacke, die zweite der Stein. Erstere enthält in den ausgeschiedenen kieselsauren Verbindungen einen Theil des Eisens. In dem Stein ist das Kupfer enthalten als Schwefelkupfer in Verbindung mit noch unzersetzten Schwefeleisen. Durch wiederholtes Rösten des Steines und wiederholtes Schmelzen mit kieselsauren Verbindungen und Kohle geht alles Eisen als Oxyd in die Schlacke, und Kupfer wird bis auf eine geringe Beimischung von Eisen daraus rein dargestellt. Dies ist das Schwarzkupfer. Schwarzkupfer wird nun in Flammenöfen erhitzt und dann in Wasser geworfen. Es lösen sich die Oxyde des Eisens davon ab. Man nennt das Kupfer dann Rosettenkupfer. Es wird nochmals geschmolzen und dann gewalzt in den Handel gebracht.

Fig. 233.

Obiger Vorgang der Darstellung ist leicht zu verfolgen. Durch das Rösten werden beide Metalle oxydirt, aber nicht vollständig, es bleiben immer noch Schwefelmetalle unzerlegt. Eisen ist aber leichter oxydirbar als Kupfer. Das geröstete Erz wird geschmolzen. Die Kieselsäure, die in den Erzen immer vorhanden ist und die man, wenn sie wie bei dem Schmelzen des gerösteten Steines nicht ausreichend vorhanden ist zusetzt, ist die Vermittelung hierzu. War etwas Kupfer oxydirt, so giebt dies Oxyd in der flüssigen Berührung mit noch vorhandenem Schwefeleisen seinen Sauerstoff an das Eisen ab, wird wieder zu Schwefelkupfer und das Eisenoxyd geht in die Verbindung mit Kieselsäure ein. Durch den weiter dauernden Prozess der Röstung und Schmelzung mit Kohle wird dann nach und nach alles Eisen und auch aller Schwefel oxydirt und entfernt, so dass nur metallisches Kupfer zurückbleibt.

Dies so gewonnene Kupfer ist aber immer verunreinigt mit Eisen, mit Blei, Silber, zuweilen mit Nickel und Arsen.

Reines Kupfer erhält man durch Glühen von reinem kohlensauren Kupferoxyd. Die Kohlensäure entweicht und bei hohem Hitzegrad schmilzt reines metallisches Kupfer aus.

Eigenschaften. Reines Kupfer krystallisirt als Würfel oder Achtflächner, so z. B. das natürliche gediegene Kupfer, das am Ural und Altay gefunden wird. Kupfer hat die allbekannte Farbe und einen starken Metallglanz. Es ist sehr geschmeidig, es lässt sich in sehr dünne Drähte ausziehen. Spec. Gew. 8,9. In trockner Luft verändert sich Kupfer an der Oberfläche nicht. Bei erhöhter Temperatur oxydirt es sich auf der Oberfläche, stärker erhitzt bei 1170° schmilzt es und verbrennt mit am Umrisse grüner Flamme.

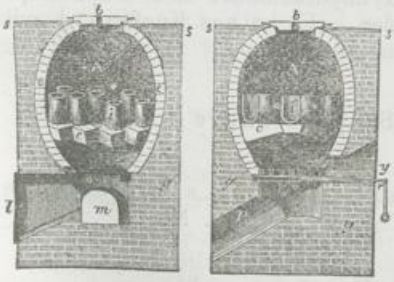
Bei dem Schmelzen nimmt es Sauerstoff auf, wodurch es blasig wird. Wenn es erkaltet, giebt es den grössten Theil des Sauerstoffes ab, wobei metallisches Kupfer durch das Platzen der Gasblasen (Spratzen) her-

ausgerissen wird (Spritzkupfer). In feuchter Luft wird Kupfer oxydirt; es bedeckt sich dabei mit einer grünen, aus basisch kohlensaurem Kupferoxydhydrat bestehenden Schicht (Grünspan). An der Luft erhitzt bedeckt es sich mit einem schwarzen Ueberzuge (Kupferoxyd). Kupfer ist in Säuren löslich, leicht in Salpetersäure, in höherer Temperatur unter Entwickelung von schweflichter Säure in Schwefelsäure, in fein vertheiltem Zustande auch in Chlorwasserstoffsäure. Organische Säuren lösen Kupfer gleichfalls, wenn sie unter Einfluss der Luft längere Zeit mit dem Kupfer in Berührung sind. Von kochenden Pflanzenabsuden, fett- oder säurehaltigen Speisen wird Kupfer nur dann gelöst, wenn die gekochten Speisen in den kupfernen Geschirren erkalten. Kupfer wird auch von Ammoniak, Ammoniakverbindungen und von Chlornatrium gelöst.

Verwendung. Seine sehr ausgedehnte technische Verwendung verdankt das Kupfer besonders seinen Legirungen, früher der Bronce, jetzt dem Messing etc. Die Zusammensetzung der alten Bronce ist nicht zuverlässig bekannt. Man findet sie gewöhnlich aus Kupfer und Zinn zusammengesetzt, doch nicht in bestimmten Verhältnissen. Es ist unbegreiflich, wie besonders die Aegypter so ungeheure Bauten, die Bearbeitung so harten Gesteines, wie sie es zu ihren Kolossen, Obelisken etc., verwandten nur mit Broncewerkzeugen ausführen konnten. — Kanonenmetall ist Kupfer und Zinn. Die zum Guss von Bildsäulen, Zierrathen etc. jetzt verwandte Bronce ist eine Legirung von Kupfer, Zinn und Zink. Um sie leichtflüssiger zu machen, dient ein Zusatz von Blei.

Messing. Die am meisten verwendete Knpferlegirung ist Messing. Es ist eine Verbindung von Kupfer und Zink. Beide werden zuammengeschmolzen. 70 Th. Kupfer, 30 Th. Zink. Man schmilzt in Tiegeln Fig. 234, die in unterirdischen Oefen auf einem Heerd stehen. A ist der Schmelzraum, der aus feuerfesten Steinen e gebildet ist. g stellt die Umfassungsmauer vor. S S die Krone liegt mit dem Boden der Hütte im Niveau, b ist der Schlussdeckel des Schmelzraumes. Die Tiegel i stehen auf Gurtbogen c; bei y wird das Brennmaterial eingetragen, o ist der Rost, bei r wird der Luftug regulirt, die Luft tritt durch den Zug p ein. Die massiven Messinggegenstände werden gegossen. Soll Messingblech gefertigt werden, so wird das flüssige Metall auf Steinplatten, die mit Thon überzogen sind gegossen. Ist die Masse starr, so werden die mächtigen rothglühenden 2 Zoll starken Metalltafeln von 4 Arbeitern mit Zangen rasch zu dem Walzwerk getragen, und durch die in immer engeren Zwischenräumen gestellten Walzen desselben, nachdem die Tafeln immer wieder rothglühend gemacht worden, bis zu ganz dünnen Blechen ausgewalzt. Messing ist sehr hart und fest, hat eine schön gelbe Farbe, einen starken Metallglanz und widersteht der Einwirkung der Luft sehr gut. Die Verwendung des Messings ist eine sehr ausgebreitete. Andere Legirungen des Kupfers mit Zink sind noch Tombak, Prinzmetall, Pinchbek. Glockenmetall ist keine bestimmte Zusammensetzung, sondern besteht aus einer Reihe von Metallen, von denen Kupfer den Haupttheil ausmacht. Neusilber oder Argentan besteht aus Kupfer, Zink und Nickel, galvanisch versilbertes Neusilber wird Chinasilber genannt.

Fig. 234.



Kupfer und Sauerstoff.

verbinden sich

2 Aeq. Kupfer und 1 Aeq. Sauerstoff zu Kupferoxydul Cu_2O.
1 „ „ „ 1 „ „ „ Kupferoxyd CO.
1 „ „ „ 2 „ „ „ Kupferhyperoxyd CuO_2.

Kupferoxyd.

CuO.

Synon. Cuprum oxydatum. Kupferasche.

Vorkommmen. Kupferschwarz, das in Nordamerika vorkommt, besteht zumeist aus Kupferoxyd.

Darstellung. Kupferoxyd stellt man sich rein durch Glühen von salpetersaurem Kupferoxyd dar. Die Salpetersäure des salpetersauren Kupferoxydes wird dabei zersetzt und verflüchtigt. Auch aus kohlensaurem Kupferoxyd wird durch Glühen die Kohlensäure verflüchtigt und Kupferoxyd dargestellt.

Eigenschaften. Kupferoxyd ist ein schwarzes in Wasser unlösliches, geruch- und geschmackloses Pulver. Es wird an der Luft nicht verändert, schmilzt in höheren Temperaturgraden und erstarrt erkaltet zu einer strahligen Masse. Mit organischen Körpern geglüht giebt es leicht seinen Sauerstoff ab. Es ist in Säuren leicht löslich.

Verwendung. Die Eigenschaft des Kupferoxydes durch Glühen mit organischen Körpern als Sauerstoffquelle zu dienen, macht es sehr geeignet zur Elementaranalyse.

Kupferoxydhydrat. Kupferoxydhydrat bildet sich, wenn Kupferoxydsalze mit Alcalien kalt gefällt werden. Es ist aus Kupferoxyd mit 2 Aeq. Wasser (CuO + 2 aq.) zusammengesetzt.

Kupferoxyd und Salpetersäure

verbinden sich

1 Aeq. Kupferoxyd und 1 Aeq. Salpetersäure zu salpetersaurem Kupferoxyd $CuO . NO_5$.

Schwefelsaures Kupferoxyd.

$CuO . SO_3$.

Synon. Cuprum sulphuricum. Sulphas cupri. Vitriolum cupri. Kupfervitriol. Blauer Vitriol. Blauer Galitzenstein.

Zusammensetzung. 1 Aeq. Schwefelsäure und 1 Aeq. Kupferoxyd geben schwefelsaures Kupferoxyd = $CuO.SO_3$, mit 5 Aeq. Wasser krystallisirtes schwefelsaures Kupferoxyd = CuO . SO3 + 5aq.

Vorkommen. Man findet schwefelsaures Kupferoxyd in den Kupferwassern gebildet.

Darstellung. Käufliches schwefelsaures Kupferoxyd wird in den Münzen bei der Scheidung des Silbers von andern Metallen als Nebenproduct gewonnen. Ausserdem stellt man es auf mannigfache Weise dar.

Bei der Darstellung von metallischem Kupfer wird der sogenannte Kupferstein gewonnen. Es ist dies eine Verbindung von Schwefelkupfer mit Schwefeleisen. Er wird geröstet und die nachherige Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd abgedampft und krystallisirt. Die erhaltenen Krystalle sind sehr eisenhaltig. Oder man bereitet sich künstlich Schwefelkupfer, indem man Kupfer stark erhitzt und auf die erhitzten Kupferplatten in geschlossenen Räumen Schwefel wirft, der darauf schmilzt und sich damit zu Halbschwefelkupfer verbindet. Dieses wird dann bei Zutritt der Luft geröstet und unter Zusatz von Schwefelsäure zu schwefelsaurem Kupferoxyd geschaffen, gelöst und krystallisirt. Am zweckmässigsten ist die Lösung von reinem russischem Kupfer in Schwefelsäure. Dieses ist fast ganz frei von Eisen. Man entfernt auch die letzten Spuren dieses, wenn man die erhaltenen Krystalle vor der Lösung glüht. Das Eisenoxydul wird hierdurch in Eisenoxyd verwandelt und dieses bleibt bei dem Filtriren zurück.

Zum pharmaceutischen Gebrauch wird reines schwefelsaures Kupferoxyd auf gleiche Weise durch Lösung von reinem Kupfer in Schwefelsäure und Krystallisiren bereitet. Die Krystalle werden nochmals gelöst und von Neuem krystallisirt.

Eigenschaften. Schwefelsaures Kupferoxyd krystallisirt in schönen, blauen, durchsichtigen, an der Luft ein wenig verwitternden Krystallen. Die Krystallform ist die schiefe rhomboidische Säule. Es ist in 4 Theilen kalten und 2 Theilen heissen Wassers löslich ohne Rückstand. Die Lösung röthet Lakmuspapier. In höherer Temperatur verliert es 4 Aeq. Wasser. 1 Aeq. Wasser behält es, das in den Doppelsalzen durch 1 Aeq. des fremden Salzes ersetzt wird. Bei noch höheren Temperaturgraden entweicht auch dieses 1 Aeq. Wasser. Es muss rein von freier Schwefelsäure, von Eisen und Zink sein.

Cuprum aluminatum ist eine durch Schmelzung von schwefelsaurem Kupferoxyd, Alaun und Salpeter erhaltene krystallinische Masse, der immer auch noch Kampfer beigesetzt wird.

Schwefelsaures Ammonium und Kupferoxydammoniak.

Synon. Ammoniacum cuprico-sulphuricum. Cuprum sulphuricum ammoniatum. Cupro-ammonia sulphurica etc. etc.

Zusammensetzung. 1 Aeq. schwefelsaures Ammoniumoxyd und 1 Aeq. Kupferoxydammonniak geben schwefelsaures Ammoniakkupferoxydammoniak $= NH_4O \,.\, SO_3 + CuONH_3$.

Darstellung. Die Darstellung dieses Präparates beruht darauf, dass Ammoniak im Uebermaass zu einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd gesetzt, diesem die Schwefelsäure entzieht. Das ausgeschiedene Kupferoxyd tritt mit einem Theile des überschüssigen Aetzammoniak zu einer Verbindung von Kupferoxydammoniak zusammen, in welcher das Kupferoxyd die Eigenschaft einer Säure hat. Dieses Kupferoxydammoniak und schwefelsaures Ammoniumoxyd treten zu der bezeichneten basischen Verbindung zusammen, welche, da sie in Wasser leicht, in Weingeist dagegen fast unlöslich ist, durch Verdünnung der wässrigen Lösung mit Weingeist ausgeschieden wird.

1 Theil zerriebenes schwefelsaures Kupferoxyd wird in der Kälte in 3 Thl. Aetzammoniaklösung gelöst und der Lösung 6 Thl. höchst rectifi-

cirter Weingeist zugemischt. Der entstandene Niederschlag wird auf einem Filtrum gesammelt und zwischen Papier getrocknet in einem gut verschlossenen Gefässe aufbewahrt.

Es ist ein krystallinisches, tief lasurblaues Pulver. Die Krystallform ist die 4seitige Säule. In $1^1/_2$ Theilen Wasser muss es löslich und an der Oberfläche nicht mit grünlich verwittertem Ueberzuge bedeckt, auch frei von allen fremden Metallen sein.

Kohlensaures Kupferoxyd.

$$CuO \,.\, CO_2 + CuO \,.\, HO.$$

Synon. Cuprum carbonicum. Kohlensaures Kupferoxyd.

Zusammensetzung. Der durch Fällung von Kupferoxydsalzen vermittelst kohlensaurer Alkalien erhaltene Niederschlag ist zusammengesetzt aus 1 Aeq. kohlensaurem Kupferoxyd und Kupferoxydhydrat $CuO \,.\, CO_2 + CuO \,.\, HO$. Andere basische kohlensaure Kupferoxydhydrate sind Kupferlasur und Malachit.

Darstellung. Eine erwärmte Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd wird mit kohlensaurem Natron gefällt, der Niederschlag gesammelt, ausgewaschen und getrocknet.

Eigenschaften. Das so dargestellte kohlensaure Kupferoxyd bildet ein hellgrünes Pulver, welches sich leicht und unter Aufbrausen in Säuren löst. Geglüht verliert es Kohlensäure und Wasser und wird zu Kupferoxyd.

Kupfer und Schwefel

verbinden sich

2 Aeq. Kupfer und 1 Aeq. Schwefel zu Halbschwefelkupfer Cu_2S.
1 „ „ „ 1 „ Schwefel „ Schwefelkupfer CuS.

Kupfer und Chlor

verbinden sich

2 Aeq. Kupfer und 1 Aeq. Chlor zu Kupferchlorür Cu_2Cl.
1 „ „ „ 1 „ „ „ Kupferchlorid $CuCl$.

Kupferchlorid.

Synon. Cuprum chloratum. Chloretum cupricum. Chlorkupfer. Salzsaures Kupferoxyd.

Darstellung. Kupfer wird von Chlorwasserstoffsäure nur in sehr geringem Maasse angegriffen. Setzt man aber zu derselben Salpetersäure, so wird durch das frei werdende Chlor Kupfer leicht gelöst. Kohlensaures Kupferoxyd, aus einer Lösung von reinem schwefelsaurem Kupferoxyd mit kohlensauren Alkalien gefällt und in Chlorwasserstoffsäure gelöst, giebt gleichfalls Kupferchlorid. Aus schwefelsaurem Kupferoxyd und kohlensauren Alkalien wird kohlensaures Kupferoxyd und schwefelsaure Alkalien. Kohlensaures Kupferoxyd mit Chlorwasserstoffsäure giebt Kupferchlorid, Wasser und Kohlensäure. Krystallisirt erhält man Kupferchlorid erst, wenn man die Lösung bis zu dicklicher Consistenz abdampft.

Eigenschaften. Die Krystallform der Krystalle ist die vierseitige Säule in Form von Nadeln. Die Farbe ist schön grün. Kupferchlorid löst sich sehr leicht in Wasser. Die Krystalle zerfliessen in feuchter Luft. Es darf kein Eisen und kein Zink enthalten. Kupferchlorid ist für sich nicht officinell. Die Lösung eines Doppelsalzes, welches Kupferchlorid mit Chlorammonium $NH_4Cl + CuCl + 2$ aq. Kupferchlorid-Chlorammonium bildet, ist unter dem Namen

Köchlin'sche Kupferlösung. Cupro-Ammonia hydrochlorica liquida, Liquor antimiasmaticus Koechlinii officinell.

Darstellung. 35 Gran getrocknetes kohlensaures Kupferoxyd werden in der hinreichenden Menge Chlorwasserstoffsäure gelöst, der Lösung eine Auflösung von 1 Unze Chlorammonium in so viel Wasser zugesetzt, dass das Gewicht der ganzen Mischung fünf Unzen betrage.

Aqua Beisseri ist eine Verdünnung obiger Lösung in 80 Theilen Wasser.

Kupfer und Jod

verbinden sich

2 Aeq. Kupfer und 1 Aeq. Jod zu Kupferjodür Cu_2J.

Blei.

$Pb = 103,6$.

Synon. Plumbum. Saturnum.

Vorkommen. Die Schwefelverbindung des Bleies — Bleiglanz — ist für die Gewinnung des Metalles die wichtigste Verbindung. Bleiglanz ist in seinem Vorkommen fast immer von Galmei oder von Brauneisenstein begleitet. Er kommt in grossen Lagern über Thon und Kalk vor. Die Stadt Tarnowitz in Schlesien steht in weiter Umgebung auf einem solchen Lager von grosser Mächtigkeit. Ein Stier soll in grauer Vorzeit mit den Hörnern ein Stück Bleiglanz, das man zuerst für Silber hielt, aus der Erde gewühlt haben. Im Harz, in Sachsen, Kärnthen, England wird gleichfalls Bleiglanz zur Gewinnung von Blei verwendet. Fast immer ist Bleiglanz silberführend. Daher wird es auch, wo es lohnend ist, darauf verarbeitet.

Darstellung. Der Prozess der Gewinnung des Metalles aus der Schwefelverbindung beruht darauf, dass man den Schwefel entfernt, entweder durch Röstung und nachherigem Zusammenschmelzen des noch unzersetzten Schwefelbleies mit Bleioxyd, Kohle und Schlacken, oder indem man denselben dem Bleiglanz durch Zusammenschmelzen mit Eisen entzieht.

Das Erz wird gepocht, von dem anhängenden Gestein so gut wie möglich befreit, in mittelgrossen Stücken mit granulirtem Eisen und Eisenschlacken in Schachtöfen niedergeschmolzen. Im anderen Falle wird das fein geschlemmte Erz geröstet, dadurch theilweis oxydirt und mit Kohle niedergeschmolzen.

Gewinnt man nächst Blei auch das darin enthaltene Silber, so beruht die Scheidung beider Metalle auf der verschiedenen Verwandtschaft, welche dieselben zum Sauerstoff haben. Erhitzt man Blei an der Luft, so oxydirt sich dasselbe auf der Oberfläche zu Bleioxyd, Bleiglätte, Lythargyrum, welches sich als leicht schmelzbare dünnflüssige Schicht an der Oberfläche ansammelt. Silber oxydirt sich dabei nicht, bleibt vielmehr unverändert in dem

Fig. 235.

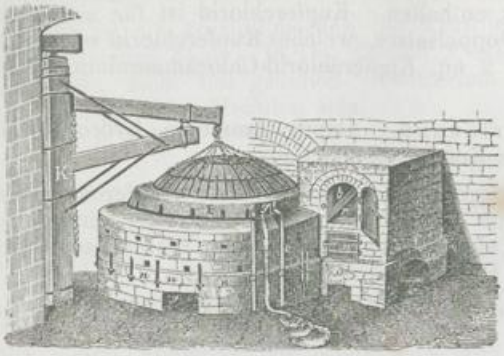


Fig. 236.

Metallkorne. Der Vorgang geschieht in dem Treibofen, Fig. 235, dessen unterer Theil in Fig. 236 im Durchschnitt A. B. dargestellt ist. Ueber die Oberfläche des Bleis, das auf einem Heerde n n Fig. 235, der in Form eines flachen Kessels gestaltet ist, schmilzt, führt man bei d d Fig. 236 atmosphärische Luft durch ein Gebläse. Der Heerd ist von feuerfesten Steinen gemauert ll, und darüber die Heerdmasse gestampft. Die Heerdmasse t besteht aus feuerfestem Thon und Kalkstein. In der Mitte des Heerdes bei m ist eine Vertiefung gelassen, in welcher sich das Silber ansammelt. q q sind Abzugskanäle für Feuchtigkeit. In Tarnowitz bringt man 200 Ctr. Blei auf einmal auf den Heerd. Darauf wird der Heerddeckel (Haube), der in Ketten hängt und auf dem Ziegelkranz k Fig. 236 aufsitzt, durch einen Krahn K Fig. 235 bewegt wird, aufgesetzt. Man erwärmt allmälig. Die Flamme steigt von dem Roste r Fig. 236 auf über die Heerdbrücke b, streicht über das auf den Heerd getragene Blei und schmilzt es. s bezeichnet den Schürraum. a den Aschenfall. Zuerst scheiden sich auf der Oberfläche die Unreinigkeiten, welche in dem Blei enthalten waren, Schwefelblei, Schwefelantimon, gemengt mit wenig Bleioxyd ab. Diese, der Abstrich, werden hinweggekrückt und das geschmolzene Metall mit einem permanten Luftstrome überblasen. Es oxydiren sich dann zuerst die fremden Metalle, die ausser Silber in dem Blei noch vorhanden sind, mit etwas Blei zusammen. Die Oxydschicht ist leicht an der dunkleren Farbe zu erkennen. Auch diese Schicht wird hinweggenommen. Das dann an der Oberfläche entstehende Bleioxyd, welches bei einer gewissen Temperatur eine den Arbeitern bekannte Farbenüance annimmt, ist so wie man es zu erhalten wünscht. Es schmilzt und bedeckt in einer zusammenhängenden Schicht das geschmolzene Metall. Durch die erzeugte Strömung der Luft wird diese leichtflüssige Schicht geschmolzenes Bleioxyd in bestimmter Richtung einer in dem Heerde befindlichen Rinne, welche man immer höher stellt als die geschmolzene Metallschicht liegt, zugetrieben und fliesst durch das Glätteloch g Fig. 235 ab. Das Glätteloch ist von zwei Platten e e eingefasst. Je mehr Blei sich oxydirt, um so silberhaltiger wird das auf dem Heerde befindliche Metallgemenge. In demselben Grade erfordert es eine steigende Temperatur. Man steigert diese in gewissem Verhältniss. Ist die Menge des in dem Metallgemisch vorhandenen Bleies so gering, dass die sich bildende Bleioxydschicht die Oberfläche nicht mehr überziehen kann, so blickt daraus die glänzende Metallfläche hervor. Dies — der sogenannte Blick — ist das Zeichen für das Ende der Operation. Das zurückbleibende Silber enthält dann noch 6—10 pC. fremde Blei und

wird von diesem auf besonderen kleineren Heerde durch Oxydation getrennnt. Das erhaltene Bleioxyd kommt entweder als solches in den Handel, oder es wird in Flammenöfen mit Kohle niedergeschmolzen. Durch die Kohle wird Bleioxyd seines Sauerstoffgehaltes beraubt. Die Reduction geht sehr leicht von Statten. Die Leichtflüssigkeit des Bleies erleichtert den ganzen Schmelzprocess.

Das auf diese Weise erhaltene Blei ist indess immer noch nicht rein. Auch das käufliche Bleioxyd ist niemals rein, letzteres enthält fast immer Kupferoxyd. Käufliches Blei enthält immer Silber, Kupfer und Eisen.

Reines Blei bereitet man sich durch Reduction aus reinem Bleioxyd vermittelst Kohle. Der Process geht sehr leicht von Statten. Kohle und reines Bleioxyd werden gemengt und in einem Tiegel anfangs wenig, dann bis zur Rothgluth erhitzt. Durch die Kohle wird Bleioxyd reducirt.

Eigenschaften. Reines Blei hat die bekannte Farbe, auf dem frischen Schnitt ist es metallisch glänzend, überzieht sich an der Luft mit einer dünnen schwarzgrauen Schicht von Bleisuboxyd. Das spec. Gew. des Bleies ist 11,44. Es schmilzt bei 322°, kocht in der Weissglühhitze. Es ist sehr weich, lässt sich leicht schneiden, färbt, auf andere Körper Papier, Holz etc. gerieben, ab, lässt sich zu dünnem Blech und Draht ausdehnen. Es krystallisirt in Octaëdern.

Wird Blei an der Luft erhitzt, so überzieht es sich bald mit einem dunkelgrauen Pulver, Bleiasche; diese wird durch Mehraufnahme von Sauerstoff bei weiterem Erhitzen gelb, Bleioxyd, welches noch weiter erhitzt, schmilzt. Mit Wasser in Berührung wird das Blei rasch oxydirt, es entsteht Bleioxydhydrat als weisses Pulver. Bleioxydhydrat löst sich in reinem Wasser, noch mehr in solchem, welches, wie fast alles Fluss- oder Regenwasser, salpetersaures Ammonium enthält. In Quellwasser, welches freie Kohlensäure und kohlensaure Kalkerde enthält, ist es nicht löslich. Von Säuren — Salpetersäure und Essigsäure in verdünntem Zustande — wird Blei gelöst. Concentrirte Salpetersäure verändert Blei nur wenig. Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure lösen nur Spuren auf.

Alle Bleisalze sind sehr giftig, sie wirken in tief zerrüttender Weise auf den menschlichen Körper ein. Stuhlverhaltungen, heftige Schmerzen und Eingezogenheit des Unterleibes, Pulslosigkeit, Zittern der Glieder, Lähmung sind Symptome der Bleikolik. Oft erfolgt der Tod.

Verwendung. Blei wird in grossen Mengen zu Bleiplatten und Bleikesseln für Schwefelsäurefabriken, Alaunsiedereien und andere Fabrikzweige erfordert. Ebenso häufig werden Bleiröhren verwendet. Flintenkugeln und Schrot werden gleichfalls aus Blei gegossen. Zur Bereitung des Schrotes wird geschmolzenes Blei durch Formen gegossen, welche eine grosse Anzahl gleich grosser Oeffnungen haben. Man nimmt die Operation von Thürmen oder hohen Gerüsten aus vor. Die Formen sind auf dem Boden mit etwas Bleiasche bedeckt, damit das geschmolzene Blei nur langsam zu den Oeffnungen und in einzelnen Tropfen aus den denselben dringt. Während des Herabfallens erkalten dieselben und erreichen den Boden als feste runde Körper. Diese werden auf ein geneigtes Brett gelegt, die vollkommen runden rollen herunter, die unvollkommen runden bleiben liegen und werden umgeschmolzen. Der Schrot wird darauf in Tonnen, welche sich um ihre Axe drehen, vermittelst Kohle polirt. Reines Blei giebt bei dem Durchgiessen durch die Formen stets mit einem Eindruck versehene Körnern. Um runde Körner zu erhalten, setzt man dem Blei Arsenik zu. Auch Hartblei, antimonhaltiges Blei verwendet man zur Schrotfabrikation. — Ein sehr bedeutender Theil Blei wird auch zur Fabrikation des Bleiweiss, kohlensaures Bleioxyd, und

als Bleioxyd zur Glasirung der Töpfergeschirre und zur Glasfabrikation verwendet. —

Blei und Sauerstoff.

verbinden sich:

2	Aeq.	Blei	und	1	Aeq.	Sauerstoff	zu	Bleisuboxyd Pb_2O.
1	„	„	„	1	„	„	„	Bleioxyd PbO.
2	„	„	„	3	„	„	„	Bleisesquioxyd Pb_2O_3.
1	„	„	„	2	„	„	„	Bleihyperoxyd PbO_2.

Bleioxyd.

PbO.

Syn. Plumbum oxydatum, Lythargyrum, Massicot, Bleiglätte, Silberglätte.

Darstellung. Bleioxyd wird, wie eben erwähnt wurde, bei Abtreibung des Silbers vom Blei dargestellt.

Eigenschaften. Bleioxyd, wie es in den Handel kommt, stellt wenig zusammenhängende, aus Schuppen gebildete Stücke vor, oder kommt auch als feines Pulver gemahlen vor. Die Farbe ist gelbroth, das Ansehen matt glänzend, zwischen den Fingern zerreibt es sich fettig, das spec. Gew. 9,8. Es enthält fast immer kohlensaures Bleioxyd und eben so immer fremde Metallverbindungen, Eisen, Silber und besonders Kupferverbindungen. Um es von dem kohlensauren Bleioxyd zu befreien, schreiben einige Pharmacopöen vor, es vor der Verwendung zu der essigsauren Bleioxydlösung zu glühen. Hierbei entweicht die Kohlensäure. Für die Anwendung ist das Kupfer eine lästige Verunreinigung. So viel davon darf in dem Bleioxyd niemals vorhanden sein, dass sich kohlensaure Ammoniumflüssigkeit, die damit digerirt wird, blau färbt. Im Wasser ist es zu sehr geringem Theile löslich, in Säuren namentlich Salpetersäure und Essigsäure leicht löslich. Aetzkaliflüssigkeit löst es beim Sieden. In höherer Temperatur färbt es sich dunkler, erhält beim Erkalten seine frühere Farbe aber wieder. Stark erhitzt schmilzt es in durchsichtigem hellrothem Flusse.

Verwendung. Die technische Anwendung des Bleioxydes geschieht zur Darstellung von Farben, Firnissen, Kitten, zu Töpferglasuren, zur Glasfabrikation. Metallisches Zink fällt aus den Verbindungen des Bleioxydes mit Säuren das Blei metallisch in aneinander hängenden Blättchen. Dies benützt man zu einer Spielerei, die Darstellung des sogenannten Bleibaumes. In eine verdünnte Lösung von essigsaurem Bleioxyd wird eine Stange metallisches Zink hinein gehangen. Nach einiger Zeit, wenn ungestört, setzen sich die Bleitheilchen zu einem verzweigten strahlig auseinander gehenden Büschel von Metallfäden an.

Bleihyperoxyd.

Syn. Plumbum hyperoxydatum. Braunes Bleioxyd.

Darstellung. Man stellt Bleihyperoxyd dadurch dar, dass man Meninge in verdünnter Salpetersäure löst und das zurückbleibende braune Pulver wiederholt mit heissem Wasser auswäscht.

Eigenschaften. Bleihyperoxyd ist ein dunkelbraunes, in Wasser unlösliches Pulver. Es ist in Alkalien löslich, verhält sich ihnen gegenüber als Säure. Es ist ein sehr kräftiges Oxydationsmittel. Verwendung findet es in der Analyse.

Mennige.

Syn. Minium.

Zusammensetzung. 3 Aeq. Bleioxyd und 1 Aeq. Bleihyperoxyd geben Mennige $3PbO + PbO_2$.

Darstellung. Mennige wird gleichfalls in Fabriken dargestellt. Bleioxyd wird in grossen Räumen so viel erhitzt als es geschehen kann, ohne dass es schmilzt, und dann unter Schluss aller Luftzugänge langsam erkaltet. Die Operation wird wiederholt. Die Masse fein gemahlen.

Eigenschaften. Mennige ist ein gelbrothes Pulver, wird durch schwache Säuren nicht verändert, starke lösen Bleioxyd auf und lassen Bleihyperoxyd zurück. An der Luft ist Mennige beständig, in Wasser nicht löslich.

Verwendung. Mennige ist eine schöne Malerfarbe, theilt indess wie alle Bleiverbindungen, deren grosse Schädlichkeit.

Bleioxyd und Salpetersäure

verbinden sich:

1 Aeq. Bleioxyd und 1 Aeq. Salpetersäure zu salpetersaurem Bleioxyd $PbO . NO_5$.

Bleioxyd und Schwefelsäure

verbinden sich:

1 Aeq. Bleioxyd und 1 Aeq. Schwefelsäure zu schwefelsaurem Bleioxyd $PbO . SO_3$.

Bleioxyd und Phosphorsäure

verbinden sich:

3 Aeq. Bleioxyd und 1 Aeq. Phosphorsäure zu basisch phosphorsaurem Bleioxyd $3PbO . cPO_5$.

Bleioxyd und Kohlensäure

verbinden sich:

1 Aeq. Bleioxyd und 1 Aeq. Kohlensäure zu neutralem kohlensaurem Bleioxyd $PbO . CO_2$.

Kohlensaures Bleioxydhydrat.

$$3(PbO . CO_2) + PbO . HO.$$

Syn. Plumbum carbonicum. Cerussa. Album kremnitzense, Bleiweiss, Kremnitzerweiss etc.

Zusammensetzung. Bleiweiss ist aus 3 Aeq. neutralem kohlensaurem Bleioxyd und 1 Aeq. Bleioxydhydrat zusammengesetzt.

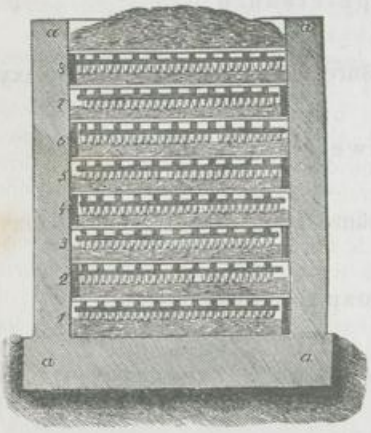
Geschichte. Bleiweiss ist eines der ältesten, längst bekannteten Präparate. Schon Dioskorides hat die Bereitung beschrieben. Wahrscheinlich haben schon die alten Aegypter Bleiweiss bereitet. Griechen, Römer, Araber haben es gekannt und verwendet.

Darstellung. Die Darstellung von Bleiweiss beruht auf Zersetzung des essigsauren Bleioxyds durch Kohlensäure. Der Vorgang ist verschieden; entweder man zersetzt nach der einen Methode das essigsaure

Bleioxyd, unmittelbar nach der Bildung, durch Kohlensäure, oder man leitet nach der anderen Methode durch fertig gebildetes neutrales essigsaures Bleioxyd Kohlensäure. Die erste Methode ist schon seit den frühesten Zeiten bekannt, wurde vielfach in Holland betrieben und heist davon auch noch heute die holländische, obwohl dieselbe in vielen deutschen Bleiweissfabriken ebenso vollkommen und in viel grösserem Maasse als in Holland betrieben wird, z. B. in Klagenfurth, Judenburg etc.

In einer gemauerten Kammer aa Fig. 237 schichtet man auf den Boden Pferdemist oder Gerberlohe, darauf stellt man eine Reihe Töpfe 1. 2. 3. 4. 5. 6. 7. 8, welche zur Hälfte mit Essig gefüllt und in denen Bleiplatten aufrecht gestellt sind; die Töpfe werden mit einer Lage Bleiplatten bedeckt, auf diese schichtet man eine Bretterlage auf die Bretterlage Mist oder Gerberlohe, auf diese wiederum Töpfe mit Essig und Bleiplatten, darauf Bleiplatten auf diese Bretter, auf die Bretter Mist oder Gerberlohe und so fort bis die Kammer wie Fig. 237 gefüllt ist; sodann wird die Kammer geschlossen und wenn man Mist angewandt hat, nach 3 Wochen, bei Gerberlohe nach 6—7 Wochen geöffnet. Man findet die Bleiplatten ganz oder theilweise zerfressen und entweder ganz oder zum Theil in kohlensaures Bleioxyd umgewandelt. Der Vorgang ist einfach folgender: Die Zersetzung resp. Fäulniss der organischen Materie, des Mistes oder der Gerberlohe, erzeugt eine höhere Temperatur, ausserdem Kohlensäure und Wasser. Die höhere Temperatur verflüchtigt die Essigsäure aus den Töpfen. Essigsäure tritt an das Blei und bildet basisches essigsaures Bleioxyd. So wie sich dieses aber nur gebildet hat, wird es auch schon von der in der atmosphärischen Luft der Kammer vorhandenen Kohlensäure in kohlensaures Bleioxyd verwandelt. Die so verdrängte Essigsäure tritt an neue Theile des Bleies, essigsaures Bleioxyd bildend, und wird auch hier wieder durch vorhandene Kohlensäure verdrängt. Diese Wechselwirkung dauert so lange, als noch Blei unzersetzt ist oder so lange die Kohlensäurequelle nicht erschöpft ist. — Das erhaltene kohlensaure Bleioxyd wird von den Platten getrennt, es trennt sich sehr leicht, wird fein gemahlen, geschlemmt und getrocknet. — An vielen Orten wendet man statt Gerberlohe etc., gährende Weintrester in Verbindung mit Essig und Hefe in Kammern mit Blei an, und erhitzt die Kammern nach und nach. Der Vorgang und der Erfolg ist derselbe. —

Fig. 237.



Die französische Methode besteht darin, dass aus einer Lösung von basisch essigsaurem Blei durch Einströmen von Kohlensäure kohlensaures Bleioxyd ausgeschieden, der Niederschlag gewaschen, getrocknet, und in Formen gebracht wird. Es bildet sich dabei aus dem basisch essigsaurem Bleioxyd, ausser kohlensaurem Bleioxyd, neutrales essigsaures Bleioxyd, dieses wird durch Digestion mit Bleioxyd wieder in basisches Bleioxyd verwandelt, aus welchem von Neuem kohlensaures Bleioxyd gewonnen wird. —

Sind Bleioxyd und metallisches Blei, die man zur Darstellung des kohlensaures Bleioxydes verwendet, rein, wie dies z. B. in hohem

Grade in Klagenfurt der Fall ist, so erhält man ein sehr reines Bleiweiss. Das unter dem Namen Kremnitzer Weiss in den Handel kommende ist gleichfalls sehr rein. Dagegen kommt nicht selten Bleiweiss absichtlich verfälscht, insbesondere mit kohlensaurem Kalk, Gyps, Schwerspath und schwefelsaurem Bleioxyd vor. Löst sich das fragliche Bleiweiss nicht vollkommen in Salpetersäure, so ist dieser Verdacht gegründet und es enthält eine der drei letzten Verbindungen. Kohlensauren Kalk erkennt man, nachdem man nach Fällung vermittelst Schwefelwasserstoff aus der salpetersauren Lösung die abfiltrirte Flüssigkeit erwärmt hat, abermals filtrirt und mit kohlensaurem Ammonium behandelt. Man erhält so kohlensauren Kalk.

Eigenschaften. Reines kohlensaures Bleioxydhydrat stellt man sich durch Fällung vermittelst reiner Materialien dar. Aus essigsaurem Bleioxyd fällt man vermittelst kohlensauren Ammoniums oder kohlensauren Natrons kohlensaures Bleioxydhydrat, das gewaschen und getrocknet wird. Es sind rein weisse, schwere, zerreibliche, abfärbende Stücke, die frei von allen metallischen Verunreinigungen und auch von den anderweitigen Unreinigkeiten frei sein müssen.

Verwendung. Bleiweiss wird fast ausschliesslich zum Anstrich, als Färbemittel, mit Oelfirniss zu Oelfarbe angerieben verwendet. Sein Werth liegt in dem blendend weissen Ansehen der damit gestrichenen Stellen und in seiner grossen Deckkraft. In allen Räumen aber wo Schwefelwasserstoff, wenn auch nur in sehr geringem Maasse entwickelt wird, ändert sich diese Farbe bald in eine gelbliche, es rührt dies von der Bildung von Schwefelblei her. Dies und die Giftigkeit der Bleiverbindungen machen, dass der Verbrauch des Bleiweiss immer mehr abnimmt.

Blei und Chromsäure

verbinden sich:

1 Aeq. Bleioxyd und 1 Aeq. Chromsäure zu chromsaurem Bleioxyd (Rothbleierz) $PbO . CrO_3$.

Blei und Schwefel

verbinden sich:

2 Aeq. Blei und 1 Aeq. Schwefel zu Bleisubsulphuret Pb_2S.
1 „ „ „ 1 „ „ „ Bleisulphuret PbS.

Blei und Chlor

verbinden sich:

1 Aeq. Blei und 1 Aeq. Chlor zu Chlorblei $PbCl$.

Blei und Jod

verbinden sich:

1 Aeq. Blei und 1 Aeq. Jod zu Jodblei PbJ.

Wismuth.

$Bi = 212,8$.

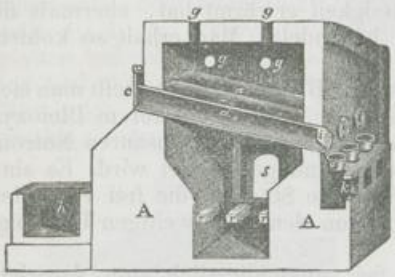
Synon. Bismuthum. Marcasita.

Vorkommen. Wismuth wird grösstentheils aus Erzen gewonnen,

welche dasselbe in gediegenem Zustande enthalten, meist im sächs. Erzgebirge zu Schneeberg, Johann-Georgenstadt, wo es in dünnen, aber weit reichenden, vielfach verzweigten Schichten die Erze durchzieht.

Gewinnung. Der Gewinnungsprocess beruht auf der Leichtflüssigkeit des Wismuthmetalles. Die Erze werden ausgesaigert, d. h. sie werden, nachdem sie so viel wie möglich von der Gangart befreit worden sind, in eisernen Röhren a a, die in geneigter Lage in einem Ofen A A Fig. 238. angebracht sind, ausgeschmolzen. Die Röhren sind 5—6 Fuss lang, 1 Fuss in Durchmesser, sind vorn mit einer Eisenplatte c geschlossen durch welche das ausgesaigerte Erz in den Kasten h gekrükt wird. An der Mündung sind die Röhren gleichfalls mit einer Eisenplatte verschlossen, welche eine kleine Oeffnung i hat, aus welcher das Wismuth herausfliesst. Das Feuerungsmaterial, gewöhnlich Holz, wird durch die Thür s auf die Roste r getragen, g g sind die Zuglöcher. Die Schaalen o in welche das flüssige Wismuth fliesst, sind von Eisen, um das Metall vor Oxydation zu schützen mit Kohlenpulver gefüllt und stehen in Löchern k.

Fig. 238.



Dies derart gewonnene Wismuth ist nicht rein. Es enthält mehrere andere Metalle, die in kleinen Mengen eben durch das Vorhandensein von Wismuth, auch bei niederer Temperatur mit ausgeschmolzen werden. Kupfer, Eisen, Arsen und eben so oft Schwefelwismuth sind in dem käuflichen Wismuth vorhanden. Reines Wismuth stellt man sich dar, indem man käufliches Wismuth mit Salpeter schmilzt. Gepulvertes Wismuth wird mit $^1/_8$ seines Gewichtes Salpeter gemischt und in einen glühenden Tiegel löffelweise eingetragen. Zweckmässig setzt man dem Gemisch noch ein Flussmittel etwa $^1/_8$ des Gewichtes des angewandten Wismuths Kochsalz hinzu. Man erhält die Masse einige Zeit im glühenden Fluss und trennt, nachdem die Masse erkaltet ist, die Schlacke von dem Metallkorne.

Der Vorgang der Reinigung des Wismuths erklärt sich daraus, dass die dem Wismuth eingemengten Metalle, insbesondere Arsenik und Eisen, oxydirt werden. Ein Theil der Salpetersäure des Salpeters wird zersetzt; ihr Sauerstoff tritt an die fremden Metalle, es bilden sich Oxyde und diese gehen als solche in das Flussmittel über, während Wismuth als reines Metall zurückbleibt. Gleichen Einfluss als Salpeter übt ein Gemisch aus Schwefel und kohlensaurem Natron. Es bildet sich Schwefelnatrium und hieraus und aus den gebildeten Sulphosäuren des Arseniks Sulphosalze, welche in die Schlacke gehen.

Eigenschaften. Reines Wismuth hat eine weiss röthlich schillernde Farbe. Gefüge und Bruch sind blättrig. Es krystallisirt, auf die bei dem Schwefel angegebene Methode behandelt, in schönen grossen Würfeln. Wismuth ist sehr spröde, lässt sich sehr leicht pulvern. In der Weissglühhitze ist es flüchtig. Sein Schmelzpunkt liegt bei 264°. Von Wasser wird es nicht angegriffen, an der Luft rothglühend verbrennt es zu gelben Wismuthoxyd. Das spec. Gew. = 9,7. In Säuren ist es leicht löslich.

Verwendung. Seine technische Anwendung ist nicht ausgedehnt. Es verdankt dieselbe seiner Eigenschaft bei niedriger Temperatur zu schmelzen und diese Eigenschaft auch auf ein Gemisch von Metallen zu übertragen. Man hat verschiedene derartige Metallgemische; das Rosesche Metall besteht aus

5 Theilen Wismuth, 3 Theilen Blei und 2 Theilen Zinn. Es schmilzt schon bei einer Temperatur, die niedriger ist als die des kochenden Wassers, bei 90°. 2 Theile Quecksilber zu dem Metallgemisch zugesetzt erniedrigen den Schmelzpunkt noch bedeutend. Er ist dann nicht viel über 50°. Derartige Metalllegirungen werden angewandt, um Abdrücke und Formen behufs der Vervielfältigung von Kunstgegenständen, Münzen etc. zu fertigen.

Wismuth und Sauerstoff

verbinden sich:

1 Aeq.	Wismuth	und	2 Aeq.	Sauerstoff	zu	Wismuthoxydul	BiO_2
1 „	„	„	3 „	„	„	Wismuthoxyd	BiO_3
1 „	„	„	5 „	„	„	Wismuthsäure	BiO_5.

Neutrales salpetersaures Wismuthoxyd.

Zusammensetzung. 1 Aeq. Wismuthoxyd und 3 Aeq. Salpetersäure geben neutrales salpetersaures Wismuthoxyd, welches mit 9 Aeq. Wasser krystallisirt als $BiO_3.3NO_5 + 9$ aq.

Basisch-salpetersaures Wismuthoxyd.

Synon. Bismuthum nitricum. Bismuthum hydrico-nitricum. Bismuthum subnitricum. Bismuthum nitricum praecipitatum. Subnitras bismuthicus. Magisterium bismuthi.

Zusammensetzung. Das, nach den in den verschiedenen deutschen Pharmacopöen angegebenen Bereitungsmethoden, dargestellte basisch salpetersaure Wismuthoxyd hat nicht gleiche Zusammensetzung. 6 Aeq. Wismuthoxyd, 5 Aeq. Salpetersäure und 9 Aeq. Wasser $6\,BiO_3.5NO_5 + 9$ aq. ist die Zusammensetzung, welche das nach der preuss. Pharmacopöe dargestellte Präparat hat. Das nach der östr. Pharmacopöe dargestellte besteht aus 1 Aeq. Wismuthoxyd, 1 Aeq. Salpetersäure und 2 Aeq. Wasser $BiO_3.NO_5 + 2$ aq.

Darstellung. Der Bereitung des basisch salpetersauren Wismuthoxydes aus käuflichen Wismuthmetall muss die Darstellung reinen Wismuthmetalles vorangehen. Es geschieht dies entweder durch Verpuffen des Metalles mit Salpeter oder durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron und Schwefel. Der Zweck ist hierbei namentlich die Reinigung des Wismuthmetalles von dem Arsen.

Das arsenfreie Wismuth wird aus dem Tiegel herausgenommen sorgfältig von der Schlacke gereinigt und gröblich zerstossen. 2 Theile davon werden in 12 Theilen Salpetersäure gelöst. Die Lösung wird mit 7 Th. destillirten Wassers verdünnt, durch ausgewaschenes grob zerstossenes Glas filtrirt und krystallisirt. 4 Th. dieser Krystalle werden sorgfältig zerrieben, dabei mit 16 Th. destillirtem Wasser gemischt, das Gemisch in ein Gefäss gegossen, welches 84 Th. siedend heisses destillirtes Wasser enthält und darin tüchtig umgerührt. Der entstandene Niederschlag wird auf einem Filtrum gesammelt, ausgewaschen und unter Vermeidung von Wärme und Licht getrocknet.

Nach der Oestr. Pharmacopöe wird die aus 2 Th. Wismuth dargestellte Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd mit 144 Th. destillirten Wassers gemischt, der Niederschlag mit einer geringen Menge Wasser gewaschen und wie obiger getrocknet.

Eigenschaften. Basisch salpetersaures Wismuthoxyd ist ein sehr weisses, kleine Schüppchen darstellendes, Pulver. In Wasser ist es fast un-

löslich; bei der Behandlung mit grösseren Wassermengen geht es in basischere Verbindungen über. Am Lichte wird es geschwärzt. Salpetersäure löst es zu neutralem salpetersaurem Wismuthoxyd.

Wismuth und Chlor

verbinden sich:

1 Aeq. Wismuth und 3 Aeq. Chlor zu Wismuthchlorid $BiCl_3$.

Wismuth und Jod

verbinden sich:

1 Aeq. Wismuth und 3 Aeq. Jod zu Wismuthjodid BiJ_3.

Wismuth und Schwefel

verbinden sich:

1 Aeq. Wismuth und 3 Aeq. Schwefel zu Wismuthsulphid (Wismuthglanz) BiS_3.

Zinn.

$Sn = 58$.

Synon. Stannum.

Vorkommen. Zinnerze sind selten. Gleichwohl sind die Orte wo sie vorkommen schon seit lange bekannt. Alt-England hiess schon bei den Römern die Zinninsel. Viel früher noch wurde Zinn auf den ostindischen Inseln ausgeschmolzen. Auch in Böhmen und Sachsen werden Zinnerze gefunden. Fast alles Zinn aber, das in der Welt verbraucht wird, liefern die englischen Zinnwerke. Die bedeutendsten sind die von Cornwall. Das Material woraus es gewonnen wird ist der Zinnstein, Zinnoxyd, und das durch Wasser aus dem Zinnstein gewaschene Zinnoxyd, die Zinnseifen.

Darstellung. Das Zinnerz aus den Zinnseifen wird mit Kohle in Schachtöfen von sehr einfacher Construction niedergeschmolzen. Dies Zinn ist sehr rein. Wo der Process des Trennens von der Gangart, in die ursprünglich der Zinnstein gelagert ist, noch nicht von der Natur vollzogen ist, wie dies in den Zinnseifen der Fall ist, da wird das Erz gepocht und geschlemmt. Dies wird auf eine überaus vollkommene Weise ausgeführt. Der fein geschlemmte Zinnstein wird hierauf geröstet. Das geröstete Erz wird, um die erzeugten anderweitigen Oxyde zu entfernen, nochmals geschlemmt und dann mit Kohle und Kalkerde geschmolzen.

Der Vorgang ist im ersteren Falle ein einfacher Reductionsprocess. Die Kohle entzieht dem Zinnoxyd den Sauerstoff und das leichtflüssige Metall sammelt sich am Boden des Ofens und fliesst in grosse Formen. Der zweite Prozess findet seine Erklärung darin, dass durch die Einwirkung der atmosphärischen Luft bei gesteigerter Temperatur die den Zinnstein stets begleitenden, und durch den Schlemmprocess daraus nicht zu entfernenden Verbindungen: Arsenikkies, Schwefelkies, Kupferkies etc. durch Oxydation zersetzt werden. Ferner stützt sich der Vorgang darauf, dass diese fremdartigen Metallverbindungen viel schwerer schmelzbar sind als Zinn. Aber auch diese Procedur gelingt nicht vollständig. Das ausgeschmolzene Metall wird in den Kesseln zuerst abgeschäumt und dann dadurch noch gesondert, dass man das reinere, leicht flüssigere und specifisch leichtere von dem specifisch schwereren Zinn trennt. Dieses leichtere besonders ausgegossene ist nun gleichfalls wieder sehr rein, enthält nur

Spuren von Kupfer und Eisen. Dagegen enthält der übrige Theil Kupfer und Eisen in grösseren Mengen und ausserdem Arsenik. Das reine englische Zinn führt den Namen Blockzinn (Block-tin).

Reines Zinn stellt man sich aus reinem Zinkoxyd durch Schmelzen mit Kohle dar. Das hierfür erforderliche Zinnoxyd bereitet man, indem man zerkleinertes möglichst reines Zinn in Salpetersaure oxydirt und das erhaltene Pulver, das in concentrirter Salpetersäure unlöslich ist, mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure und dann mit Wasser auswäscht. —

Eigenschaften. Zinn ist von sehr schöner weisser Farbe, kaum weniger ausgezeichnet durch diese und seinen Glanz als das Silber. Es krystallisirt in rhombischen Säulen. Seine Krystallisationskraft ist sehr gross. Auch in den gewöhnlichen Zinnstangen sind kleine neben einander gelagerte Krystalle enthalten. Biegt man solche Stangen so knirschen sie, dies rührt davon her, dass die Krystallchen sich an einander reiben. Das spec. Gewicht des Zinns ist 7,3. Bei 228° schmilzt es. Es lässt sich dehnen und zu sehr dünnen Blechen und Blättchen (Stanniol, Zinnfolie) auswalzen und schlagen. In sehr hoher Temperatur verbrennt es mit weissem Lichte, Zinnoxyd bildend, bei niedrigerer Temperatur bildet sich daraus ein grau weisses Pulver, welches aus Zinnoxyd, Zinnoxydul und metallischem Zinn besteht (Zinnasche, Cinis Jovis), an der Luft in gewöhnlicher Temperatur ist es unveränderlich.

Concentrirte Salpetersäure greift Zinn wenig an. Verdünnte Salpetersäure löst es, und zwar bildet sich dabei salpetersaures Zinnoxydul und salpetersaures Ammon. Concentrirte Schwefelsäure löst es zu schwefelsaurem Zinnoxyd, verdünnte Schwefelsäure zu schwefelsaurem Zinnoxydul. Chlorwasserstoffsäure bildet unter Wasserstoffentwicklung damit Zinnchlorür, Königswasser Zinnchlorid.

Verwendung. Die technische Verwendung verdankt Zinn seiner Unveränderlichkeit an der atmosphärischen Luft, dem Wasser und organischen Stoffen. Aus solchem Grunde verzinnt man Eisenbleche, Kupfergeräthschaften und in neuerer Zeit auch gegossene Eisenwaaren. Das Verzinnen selbst beruht auf einer grossen Verwandtschaft des Zinns zu den Metallen. Erforderlich für die Operation des Verzinnens ist, dass die zu verzinnende Metallfläche möglichst rein sei. In den Apotheken einzelner Staaten sind verzinnte Kupfergeschirre verboten, weil sich die aufgetragene Zinnschicht doch abnutzt und ein schlecht verzinntes Kupfergefäss die Bildung und Lösung von Kupferverbindungen viel mehr begünstigt als blosses Kupfergeschirr. Gegen verzinnte Eisenwaaren ist nichts zu erinnern. Zu Kesseln, Pfannen, Infundirbüchsen, Destillirblasenhelmen und Röhren darf nur vollkommen bleifreies Zinn angewandt werden.

Zinn und Sauerstoff

verbinden sich:

1	Aeq.	Zinn	und	1	Aeq.	Sauerstoff	zu	Zinnoxydul SnO
2	„	„	„	3	„	„	„	Zinnsesquioxyd Sn_2O_3
1	„	„	„	2	„	„	„	Zinnoxyd SnO_2.

Zinnoxyd.

SnO_2.

Zinkoxyd tritt in zwei polymerischen Modificationen auf: α) Zinnoxyd, Zinnsäure und β) Zinnoxyd, Metazinnoxyd, Metazinnsäure.

α Zinnoxyd. Darstellung. Eine Lösung von Zinnchlorid wird mit kohlensaurem Natron gefällt, der Niederschlag gut ausgewaschen

Zusammensetzung. Der Niederschlag ist zusammengesetzt aus 1 Aeq. Zinnoxyd und 1 Aeq. Wasser. α Zinnoxydhydrat $HO.SnO_2$.

Eigenschaften. α Zinnoxydhydrat bildet ein voluminöses, weisses, in Säuren und ätzenden Alkalien lösliches Pulver. Mit Basen bildet es zinnsaure Salze. Bei dem Kochen mit Salpetersäure geht es in β Zinnoxydhydrat über.

β Zinnoxyd. Darstellung. Granulirtes Zinn wird mit Salpetersäure gekocht, der entstehende weisse Niederschlag ausgewaschen und getrocknet.

Zusammensetzung. Der entstandene Niederschlag besteht aus 5 Aeq. Zinnoxyd und 10 Aeq. Wasser. β Zinnoxydhydrat 5 (SnO_2 + 2 aq.).

Eigenschaften. β Zinnoxydhydrat ist ein dichtes, weisses, in Salpetersäure unlösliches, in Chlorwasserstoffsäure lösliches Pulver. Verdünnte Schwefelsäure fällt es aus dieser Lösung. Aetzende Alkalien lösen es nur schwierig. Mit Basen bildet es die metazinnsauren Salze.

Verwendung. Zinnoxyd wird zur Erzeugung weisser, emailartiger Glasuren, z. B. zu Ofenkacheln, ausserdem zur Erzeugung des Milch- und Email-Glases, und als Polirmittel angewendet.

Zinn und Schwefel

verbinden sich:

1	Aeq.	Zinn	und	1	Aeq.	Schwefel	zu Zinnsulphuret SnS
2	„	„	„	3	„	„	„ Zinnsesquisulphid Sn_2S_3
1	„	„	„	2	„	„	„ Zinnsulphid SnS_2.

Zinn und Chlor

verbinden sich:

1	Aeq.	Zinn	und	1	Aeq.	Chlor	zu Zinnchlorür $SnCl$
2	„	„	„	3	„	„	„ Zinnsesquichlorid Sn_2Cl_3
1	„	„	„	2	„	„	„ Zinnchlorid $SnCl_2$.

Zinnchlorür.

$SnCl$.

Synon. Stannum chloratum. Zinnsalz. Salzsaures Zinnoxydul.

Darstellung. Zinnchlorür wird in grossen Mengen dargestellt. Grosse Retorten werden mit Zinn angefüllt, darauf Chlorwasserstoffsäure gegossen und erwärmt. Es bildet sich Zinnchlorür indem Wasserstoff entweicht. Ist die Chlorwasserstoffsäure vollständig zersetzt, so wird die Lösung abgegossen und zur Krystallisation abgedampft. Aus der grossen Menge der krystallisationsfähigen Laugen sondert sich das Zinnchlorür in schönen grossen Krystallen ab. Sie enthalten 2 Aeq. Wasser $SnCl + 2aq$.

Wasserfrei stellt man Zinnchlorür dar, indem man über erhitztes granulirtes Zinn Dämpfe von trocknem Chlorwasserstoffgas leitet.

Eigenschaften. Das wasserhaltige Zinnchlorür krystallisirt als vierseitiges Prisma. Die Krystalle sind farblos, glänzend, an trockner Luft beständig, an feuchter zerfliessend.

Wasserfrei bildet es eine weisse, durchscheinende, krystallinische Masse, die bei 250° zu einer ölartigen Flüssigkeit schmilzt und noch höher erhitzt flüchtig ist.

Zinnchlorür ist in einer kleinen Menge Wasser unverändert löslich. In grösserer Menge Wasser gelöst, wird es theilweise zersetzt und ein aus Zinnoxydul und Zinnchlorür bestehender Niederschlag gefällt.

Zinnchlorür ist ein kräftiges Reductionsmittel und wird zu diesem Behufe als Reagens verwendet.

Verwendung. Ausserdem wird Zinnchlorür in der Färberei verwendet. Hier wird auch Zinnchlorid und das aus Chlorammonium und Zinnchlorid bestehende Zinnsalz verwendet.

Zinn und Jod

verbinden sich:

1 Aeq. Zinn und 1 Aeq. Jod zu Zinnjodür SnJ.
1 „ „ „ 2 „ „ „ Zinnjodid SnJ_2.

Antimon.

Sb = 129.

Synon. Stibium. Antimonium. Regulus antimonii. Spiessglanz.

Vorkommen. Das wichtigste der Spiessglanzerze ist das Grauspiessglanzerz (Schwefelspiessglanz).

Darstellung. Der Darstellung des Antimons geht überall dort, wo dieselbe vorgenommen wird, die Gewinnung des Schwefelantimons, aus welchem jenes bereitet wird, voraus. Im Harz wird dieses auf folgende Weise gewonnen.

Fig. 239.

Grauspiessglanzerz, wie es dort gefunden wird, ist zuweilen ganz reines Schwefelantimon; zumeist ist es aber mit fremden Metallen verunreinigt und in die Gangart eingesprengt. Es wird in Thoncylindern a ausgeschmolzen, die durchlöchert wie Fig. 239 gestaltet und lose zwischen Mauerwänden cc stehend erhitzt werden. Aus ihnen fliesst das flüssiges Schwefelantimon in Untersätze b, in denen es in heissem Sande e, langsam erstarrt. Wo Grauspiessglanzerz nicht in massigen Stücken gebrochen wird, die so in die Tiegel gebracht werden können, wird es vorher zu diesem Zweck von der Gangart befreit. Es geht dies leicht vor sich; denn Grauspiessglanzerz ist viel leichter zerreiblich, als die Gesteine in welche eingesprengt es vorkommt.

Aus dem so dargestellten rohen Schwefelantimon gewinnt man Antimonmetall, den Regulus antimonii (Regulus, Metallkönig hatte eine hohe Bedeutung in der Alchemie), indem man entweder das Schwefelantimon mit metallischem Eisen zusammenschmilzt, oder indem man Schwefelantimon erst röstet, in einem Flammenofen bei Zutritt der Atmosphäre erhitzt, und das gebildete Oxyd mit Kohle und einem Flussmittel niederschmilzt.

Metallisches Eisen entzieht dem Schwefelantimon den Schwefel, bildet Schwefeleisen und Antimon wird als Metall ausgeschieden. Der Röstprocess ist derselbe, wie bei allen Schwefelmetallen. Schwefelantimon giebt, in atmosphärischer Luft bei nicht zu hoher Temperatur erhitzt, seinen

Schwefel ab. Dieser verbrennt zu schwefliger Säure. Antimonmetall verbindet sich gleichfalls mit dem Sauerstoff, bildet damit Antimonoxyd, welches dann durch Kohle reducirt wird.

Das im Handel vorkommende Antimonmetall ist nicht rein. Es führt fast stets einen für pharmaceutische Zwecke sehr lästigen Begleiter, das Arsen, mit sich, sowie auch Kupfer, Blei und Eisen. Arsenik erkennt man leicht an seinem Verhalten vor dem Löthrohre, Kupfer, Blei und Eisen aber durch Lösen des Metalles in Chlorwasserstoffsäure, ein wenig chlorsaurem Kali und Prüfen mit Schwefelwasserstoff und Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium.

Reines Antimonmetall stellt man dar aus der Verbindung des Antimonoxydes mit Weinsteinsäure. Glüht man diese in einem Tiegel, so lange bis sich aus derselben kein Gas mehr entwickelt und schmilzt die kohlige Masse mit Salpeter so lange bis die Kohle verbrannt ist, so erhält man in dem Rückstande Antimonmetall. Man kocht diese mit Wasser aus, trocknet und schmilzt ihn nochmals mit Salpeter. Auch durch Reduction des reinen Antimonoxydes mit Kohle kann reines Antimonmetall dargestellt werden.

Eigenschaften. Reines Antimon hat eine schöne silberweisse Farbe, es glänzt mit bläulichem Scheine und hat ein blätterig krystallinisches Gefüge. Das spec. Gew. 6,7. Es krystallisirt in Rhomboëdern, ist sehr spröde, als Metall verhältnissmässig leicht zu pulvern, schmilzt in der Rothglühhitze, dehnt sich beim Erstarren stark aus, verdampft in der Weissglühhitze und lässt sich im Wasserstoffstrome sublimiren.

An trockner Luft und in luftfreiem Wasser ist Antimon beständig. Salpetersäure mit Antimon in Berührung oxydirt zu Antimonsäure, Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure lösen Antimon beim Erhitzen, erstere zu schwefelsaurem Antimonoxyd, letztere zu Antimonchlorid.

Verwendung. Antimonmetall dient in der Technik zu Legirungen, es verleiht diesen Härte und Sprödigkeit. Die Buchdruckertypen bestehen aus einer Legirung von Blei mit Antimon.

Antimon und Sauerstoff

verbinden sich

1 Aeq. Antimon und 3 Aeq. Sauerstoff zu Antimonoxyd SbO_3.
1 „ „ „ 5 „ „ „ Antimonsäure SbO_5.

Antimonoxyd.

Synon. Stibium oxydatum. Antimonium oxydatum. Oxydum stibii. Spiessglanzoxyd. Spiessglanzkalk.

Darstellung. Erhitzt man Antimonmetall vor dem Löthrohr zum Glühen, so verbrennt das Antimon, auch wenn man es dann ausserhalb der Flamme gebracht hat. Es umgiebt die Metallkugel ein dichter weisser Rauch und nach dem völligen Erkalten ein Haufwerk von glänzenden Nadeln von Antimonoxyd. So stellt man das Antimonoxyd auch dar. Die Verbrennung geschieht in einem Schmelztiegel, in welchem das Antimonoxyd an den oberen Wänden sich verdichtet vorfindet. Zweckmässiger stellt man das Antimonoxyd auf nassem Wege durch Bereitung von Antimonchlorid aus Schwefelantimon und Zersetzung vermittelst Alkalien dar.

1 Theil arsenfreies Schwefelantimon wird mit 4—5 Thl. Chlorwasserstoffsäure in einem Kolben erhitzt, bis die Entwickelung von Schwefelwas-

serstoff aufgehört hat. Die Lösung wird filtrirt und bis auf $1^1/_2$ Gewichtstheile eingedampft. So wird sie in ein Gefäss, worin 30 Thl. Wasser enthalten sind, unter beständigem Umrühren gegossen. Den entstehenden Niederschlag wäscht man gut aus, bringt ihn auf einen Spitzbeutel, wäscht ihn hier noch vollständiger aus, mischt ihn dann in einer Porzellanschale mit soviel Wasser, dass er breiartig erscheint und setzt eine Lösung von kohlensaurem Natron in Wasser ($^1/_6$ Theil kohlensaures Natron) hinzu. Den Niederschlag wäscht man nochmals gut aus und trocknet ihn.

1 Aeq. Schwefelantimon = SbS_3 mit 3 Aeq. Chlorwasserstoff = 3ClH geben 1 Aeq. Antimonchlorid SbCl3 und 3 Aeq. Schwefelwasserstoff 3SH. Mischt man das gelöste Antimonchlorid mit viel Wasser, so zerfällt, besonders wenn letzteres warm ist, der grösste Theil des Antimonchlorids, neben einer Zersetzung des Wassers, in Chlorwasserstoffsäure und Antimonoxyd. Das dadurch gefällte Antimonoxyd ist mit noch einem Antheile unzersetzten Antimonchlorids verbunden. In dem unlöslichen krystallinischen pulvrigen Niederschlage, den man erhält (Algarothpulver), wird durch Zusatz von kohlensaurem Natron auch der noch anwesende Antheil von Antimonchlorid in Antimonoxyd und Chlornatrium umgewandelt, von welchem letzteren das Antimonoxyd durch Auswaschen getrennt wird.

Eigenschaften. Antimonoxyd ist ein weissliches Pulver. Auf trocknem Wege gewonnen ist es in Prismen und Octaëdern krystallisirbar. Es ist ohne Geruch und Geschmack. Trotzdem zeigt es eine sehr heftige Wirkung auf den menschlichen Organismus, deren Ende das Ausbrechen des Mageninhaltes ist. Es ist vollkommen und unverändert flüchtig, wenn es ohne Zutritt der Luft erhitzt wird. In Wasser ist es fast unlöslich, ebenso in Salpetersäure. Dagegen ist es in Weinsteinsäure löslich. Es muss völlig frei von Arsen sein.

Antimonsäure.

Syn. Acidum stibicum.

Darstellung. Man bereitet Antimonsäure, indem man Antimonchlorid mit Salpetersäure in kleinen Portionen so lange in Berührung bringt, als Salpetersäure noch durch das sich oxydirende Antimon in Stickstoffoxydgas zerlegt wird. Die so erhaltene Lösung wird abgedampft, in Wasser gegossen, der Niederschlag ausgewaschen und getrocknet. Der Vorgang ist derselbe wie beim Eingiessen des Antimonchlorids in Wasser, nur dass sich Antimonperchlorid durch Zersetzung von Wasser vollständig in Chlorwasserstoffsäure und Antimonsäurehydrat zerlegt.

Eigenschaften. Antimonsäure tritt als Hydrat in zwei Modificationen auf: α Antimonsäurehydrat ($SbO_5 . 5HO$) und β Antimonsäurehydrat oder Metaantimonsäurehydrat ($SbO_5 . 4HO$). α. Antimonsäurehydrat ist einbasisch. β. Antimonsäurehydrat oder Metaantimonsäurehydrat ist zweibasisch. Das letztere Hydrat ist in Ammoniak und in einer grossen Menge Wasser löslich. Beide Hydrate bilden weisse Pulver, die ihr Wasser in höherer Temperatur verlieren.

Wasserfreie Antimonsäure stellt man dar durch Behandlung von gepulvertem Antimonmetall mit concentrirter Salpetersäure, Eindampfen und Erhitzen bis zur Verflüchtigung der Salpetersäure.

Eigenschaften. Wasserfrei bildet Antimonsäure ein gelbliches Pulver. Sie ist in Wasser und Salpetersäure unlöslich, in Kalihydrat und Chlorwasserstoffsäure löslich und verliert beim Erhitzen einen Theil ihres Sauerstoffes.

Antimonsaures Antimonoxyd.

$SbO_3 . SbO_5$.

Synon. Acidum stibiosum.

Zusammensetzung. 1 Aeq. Antimonoxyd und 1 Aeq. Antimonsäure vereinigen sich zu antimonsaurem Antimonoxyd $SbO_3 . SbO_5$. Es ist ein weisses Pulver; wurde früher für eine besondere Oxydationsstufe des Antimons, für antimonige Säure, gehalten.

Antimon und Schwefel

verbinden sich

1 Aeq. Antimon und 3 Aeq. Schwefel zu Antimonsulphid SbS_3.
1 „ „ „ 5 „ „ „ Antimonhypersulphid SbS_5.

Antimonsulphid.

SbS_3.

Antimonsulphid tritt in zwei durch ihre Farbe verschiedenen Modificationen auf.

Schwarzes Antimonsulphid.

Synon. Stibium sulphuratum nigrum. Antimonium sulphuratum nigrum. Antimonium crudum. Sulphuretum stibii. Schwefelspiessglanz, Schwefelantimon.

Vorkommen. Schwefelspiessglanz kommt natürlich als Grauspiessglanzerz vor. Sachsen, das Erzgebirge, Böhmen und Frankreich sind die Hauptfundorte.

Darstellung. Die Gewinnung des rohen Schwefelspiessglanzes ist schon bei Gelegenheit der Gewinnung des metallischen Antimons geschildert worden. Reines Schwefelspiessglanz wird dargestellt durch Zusammenschmelzen von reinem Antimonmetall mit Schwefel.

Eigenschaften. Schwarzes Schwefelspiessglanz stellt eine krystallinische, aus parallel oder büschelartig verlaufenden nadelförmigen Krystallen vereinigte Masse dar; es ist schwarzgrau, metallglänzend, abfärbend, spröde von 4,6 spec. Gew., in concentrirter Chlorwasserstoffsäure beim Erhitzen löslich, leicht schmelzbar und unter Entwickeln von schwefliger Säure bei sehr starker Hitze völlig flüchtig. Geschlemmt als Stibium sulphuratum nigrum laevigatum ist es ein glanzloses grauschwarzes Pulver. Es muss frei von fremden Metallen, besonders von Blei und Arsen sein.

Rothes Antimonsulphid.

Synon. Stibium sulphuratum rubeum v. rubrum, Sulphur stibiatum rubeum. Kermes minerale.

Darstellung. Dieses vielfach verschieden bereitete Präparat ist nach der einen Bereitungsweise reines Antimonsulphid, nach der andern Antimonsulphid und Antimonoxyd. Einzelne Pharmacopöen haben beide Präparate aufgenommen.

a) Stibium sulphuratum rubrum seu Antimonium sulphuratum oxydo liberum.

Schwefelantimon, fein gepulvert wird mit Kalihydratlösung und Wasser gekocht, heiss filtrirt, heiss ausgewaschen und mit verdünnter Schwefelsäure gefällt, so lange ein Niederschlag entsteht. Dieser Niederschlag wird mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, auf einem Filtrum gesammelt und so lange mit kochendem destillirten Wasser ausgewaschen, bis dies keine Schwefelsäure mehr anzeigt, getrocknet und fein gepulvert.

Durch die Berührung von Aetzkalien mit Antimonsulphid bilden sich Schwefelalkalien und Antimonoxyd. Antimonoxyd und das unzersetzte Antimonsulphid lösen sich in den Schwefelalkalien. Wird die Lösung von Antimonoxyd und Antimonsulphid in Schwefelkalium mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, so wird das Schwefelkalium zerlegt, es bildet sich durch Zersetzung von Wasser, Kaliumoxyd und durch Verbindung dieses mit Schwefelsäure, schwefelsaures Kaliumoxyd; der Wasserstoff des Wassers und der Schwefel des Schwefelkalium geben Schwefelwasserstoff, welches entweicht, Antimonsulphid und Antimonoxyd fallen zu Boden. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird Antimonoxyd gelöst und Antimonsulphid bleibt zurück.

Es ist ein rothbraunes, feines, geschmack- und geruchloses Pulver. Es darf kein Antimonoxyd enthalten. Verdünnte Weinsäure darf, damit gekocht, nichts lösen. Es muss flüchtig sein. Es hat genau dieselbe Zusammensetzung wie schwarzes Antimonsulphid. Seine Farbe verdankt es nur seiner grossen Vertheilung und seinem Wassergehalt. Wird es geschmolzen, so wird daraus wieder schwarzes Antimonsulphid.

Stibium sulphuratum rubrum, rubeum. Kermes minerale. Stibium sulphuratum rubrum cum oxydo antimonii.

Wird schwarzes Antimonsulphid mit kohlensaurem Natron und Wasser gekocht, so geht genau der eben erklärte Process vor sich, nur dass hier noch Kohlensäure entweicht. Es wird Schwefelnatrium und Antimonoxyd gebildet. Antimonoxyd und ein Theil unzersetztes Antimonsulphid lösen sich beim Kochen in dem Schwefelnatrium auf. Beim Erkalten bleiben sie aber nicht in der Lösung, sondern fallen aus dieser nach einander heraus.

Der Niederschlag wird gesammelt, gewaschen, getrocknet und gepulvert. Es ist ein Gemenge von Antimonsulphid und Antimonoxyd. Die würt. Pharmacopöe lässt zu seiner Herstellung unmittelbar rothes oxydfreies Antimonsulphid mit Antimonoxyd mischen.

Eigenschaften. Das so dargestellte Präparat bildet ein hell röthlich braunes Pulver, in welchem man das Antimonoxyd in Gestalt weisser kleiner prismatischer Krystalle sieht. Weinsäure und kalte verdünnte Chlorwasserstoffsäure müssen daraus Antimonoxyd aufnehmen. Es muss frei von allen fremden Schwefelmetallen und ohne Geruch und Geschmack sein. Früher hiess das Präparat Mineral-Kermes, auch Karthäuserpulver, weil es in einem Karthäuserkloster zuerst bereitet und angewendet wurde.

Antimonhypersulphid.

SbS_5.

Synon. Stibium sulphuratum aurantiacum. Sulphur stibiatum au-

rantiacum. Sulphur auratum antimoniatum. Sulphidum stibicum. Persulphidum antimonii. Sulphur auratum. Goldschwefel.

Darstellung. Die Darstellung des Antimonhypersulphid beruht zunächst auf der Bereitung einer Doppelverbindung aus Antimonhypersulphid und einem Schwefelalkali. In dieser Verbindung tritt das Antimonhypersulphid als Sulphosäure, das Schwefelalkali als Sulphobase auf.

Es ist ein Vortheil der Bereitung, wenn man diese Doppelverbindung krystallisirt erhalten kann, weil man in diesem Falle durch die spätere Fällung ein Präparat von bestimmter Zusammensetzung erhält. Ein derartiges krystallisirbares Sulphosalz ist das Schlippe'sche Salz eine Verbindung von 3 Aeq. Schwefelnatrium, 1 Aeq. Antimonhypersulphid und 18 Aeq. Wasser, $3NaS . SbS_5 + 18aq$.

Nach der Darstellung der Doppelverbindung des Antimonhypersulphid und Schwefelalkali ist die Fällung des Antimonhypersulphid erforderlich. Dies geschieht durch Zersetzung der Doppelverbindung vermittelst einer Säure. Das Schwefelalkali der Verbindung wird durch die Säure zersetzt. Der Schwefel derselben giebt mit dem aus der Zersetzung von Wasser entstandenen Wasserstoff Schwefelwasserstoff, welcher als solcher entweicht; es bildet sich ferner eine Verbindung der Säure mit dem Alkali und Antimonhypersulphid fällt als unlösliches Pulver zu Boden, wird gut ausgewaschen und im Dunkeln bei Vermeidung von Wärme getrocknet.

In Rücksicht auf den zweiten Theil der Bereitung, auf die Zersetzung des Sulphosalzes stimmen die Vorschriften fast aller deutschen Pharmacopöen überein. In Rücksicht aber auf die Darstellung der Doppelverbindung ist dies nicht der Fall. Es sind hierfür 4 wesentlich verschiedene Bereitungsvorschriften gegeben.

1) Schwefelsaures Natron, Kohle und Antimonsulphid werden geschmolzen. Die geschmolzene Masse mit Schwefel und Wasser gekocht, filtrirt und krystallisirt. Württemberg. Schlesw.-Holstein. Pharmacopöe.

Durch Schmelzen von schwefelsaurem Natriumoxyd mit Kohle wird die Schwefelsäure und das Natriumoxyd reducirt. Unter Entweichung von Kohlenoxydgas wird Schwefelnatrium gebildet. Das gebildete Schwefelnatrium löst beim Kochen Antimonsulphid und soviel Schwefel auf, dass sich Antimonhypersulphid bildet, aus welchem mit dem vorhandenen Schwefelnatrium die Doppelverbindung von Schwefelnatrium und Antimonhypersulphid $3NaS . SbS_5$ entsteht und als $3NaS . SbS_5 + 18aq$. krystallisirt.

2) Schwefelsaures Natron, Calciumoxydhydrat, Antimonsulphid und Wasser werden gekocht, die Lösung krystallisirt. Sächsische Pharmacopöe.

Durch Berührung von Calciumoxydhydrat und schwefelsaurem Natriumoxyd wird schwefelsaures Calciumoxyd, welches unlöslich zurückbleibt und Natriumoxydhydrat gebildet. Natriumoxydhydrat und Schwefel geben Schwefelnatrium. In dem gebildeten Schwefelnatrium aber lösen sich durch fortgesetztes Kochen Antimonsulphid und Schwefel in dem Verhältniss auf, als sie Antimonhypersulphid bilden, welches letztere dann mit dem vorhandenen Schwefelnatrium die Doppelverbindung von Schwefelnatrium und Antimonhypersulphid $3NaS . SbS_5$ bildet und mit 18 Aeq. Wasser als $3NaS . SbS_5 + 18aq$. krystallisirt.

3) Kalihydratlösung wird mit Antimonsulphid und Schwefel gekocht, die Lösung wird absetzen gelassen, filtrirt und gefällt. Hannover. Kurhess. Pharmacopöe.

Durch Kochen von Kaliumoxydhydratlösung mit Schwefel bildet sich Schwefelkalium. In dem Schwefelkalium löst sich Antimonsulphid und Schwefel in dem Verhältniss, dass sich Antimonhypersulphid bildet; aus

welchem mit dem vorhandenen Schwefelkalium die entsprechende nicht krystallisirbare Doppelverbindung von Schwefekalium und Antimonhypersulphid entsteht.

4) Eine Lösung von kohlensaurem Natron, Calciumoxydhydrat, Antimonsulphid und Schwefel wird gekocht bis die graue Farbe verschwunden ist und die Lösung filtrirt. Die Flüssigkeit wird zur Krystallisation gebracht und die erhaltenen Krystalle mit Wasser, dem der zwanzigste Theil Aetznatronflüssigkeit zugesetzt worden ist, abgewaschen. Behufs der Fällung werden die Krystalle dann in 25 Thl. Wassser gelöst und mit einer sehr verdünnten Schwefelsäure gefällt. Badensch. Bayersch. Hamb. Oestr. Preuss. Pharmacopöe.

Durch Kochen von kohlensaurer Natriumoxyd-Lösung mit Calciumoxydhydrat wird zunächst kohlensaures Calciumoxyd, welches als unlöslich zu Boden fällt und Natriumoxydhydrat. Aus Natriumoxydhydrat und Schwefel wird Schwefelnatrium. In dem Schwefelnatrium lösen sich Schwefel und Antimonsulphid als Antimonhypersulphid und dieses bildet mit dem vorhandenen Schwefelnatrium die Doppelverbindung von Schwefelnatrium und Antimonhypersulphid, krystallisirt mit 18 Aeq. Wasser als $3NaS . SbS_5 + 18 aq$.

Bei dem Bildungsvorgange der erwähnten Doppelverbindung geht stets noch ein anderer Process vor sich. Bei der Umwandlung des Natriumoxydes zu Natrium oder des Kaliumoxydes zu Kalium, welche der Bildung von Schwefelnatrium oder Schwefelkalium vorausgeht, tritt der freiwerdende Sauerstoff an einen Antheil des Antimon, bildet Antimonsäure und diese mit einem Antheil Natriumoxyd oder Kaliumoxyd, antimonsaures Natriumoxyd oder antimonsaures Kaliumoxyd. Antimonsaures Natriumoxyd ist fast unlöslich und bleibt im Rückstande. Antimonsaures Kaliumoxyd ist löslich, geht in die Lösung über und wird durch die später zugesetzte Säure zersetzt, indem Antimonsäurehydrat gefällt wird und in das zu gleicher Zeit gefällte Antimonhypersulphid übergeht. Dies, so wie die Unkrystallisirbarkeit der Doppelverbindung des Antimonhypersulphid mit Schwefelkalium spricht für Bereitung der Doppelverbindung von Antimonhypersulphid mit Schwefelnatrium.

Die in 3. erhaltene Lösung von Schwefelkaliumantimonsulphid wird verdünnt und unmittelbar gefällt.

Schlippe'sches Salz.

Die in 1, 2, 4 erhaltene Lösung von Schwefelnatrium und Antimonhypersulphid wird zur Krystallisation gebracht. Die erhaltenen Krystalle bilden das sogenannte Schlippe'sche Salz.

Zusammensetzung. 3 Aeq. Schwefelnatrium, 1 Aeq. Antimonhypersulphid und 18 Aeq. Wasser $3NaS . SbS_5 + 18 aq$.

Eigenschaften. Die Krystallform des Schlippe'schen Salzes ist das Tetraëder. Es ist nur wenig gelblich gefärbt. Geschieht die Krystallisation aber nicht rasch, werden die Krystalle der Luft sehr ausgesetzt, so werden sie auf der ganzen Oberfläche gelbroth. Es rührt dies davon, dass Antimonhypersulphid sich ausscheidet, weil der Theil Schwefelnatrium, der es in Lösung gehalten hat, an der Luft zu unterschwefligsaurem Natriumoxyd verändert wird. Nächstdem dass man die Gewinnung von Krystallen als ein sicheres Moment der Darstellung einer bestimmten Verbindung immer vorziehen muss, so hat die Krystallisation des Schlippe'schen Salzes noch den besondern Zweck, das zu gewinnende Antimonhypersulphid arsenikfrei zu machen. Enthält das angewandte Antimonsulphid Arsenik, so thut man gut, die Krystallisation des Salzes zu stören und die

kleinen Krystalle gut abzuwaschen. Schwefelarsenik ist in Schwefelnatrium viel löslicher als Schwefelantimon und bleibt ersteres daher in der Mutterlauge.

Wird nun entweder eine Lösung der in 1. 2. 4. erhaltenen Krystalle des Schlippeschen Salzes, oder die in 3. erhaltene Lösung von Schwefelkaliumantimonhypersulphid verdünnt und mit Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure gefällt, so wird das Schwefelalkali zersetzt, es wird, wenn man Schwefelsäure verwendet, Wasser zersetzt, der Sauerstoff tritt an das Natrium oder Kalium, bildet Natrium- oder Kaliumoxyd, dieses verbindet sich mit der Schwefelsäure zu schwefelsaurem Natrium- oder Kaliumoxyd und der Wasserstoff tritt an den ausgeschiedenen Schwefel des Schwefelalkali und bildet Schwefelwasserstoff; hat man Chlorwasserstoffsäure angewandt, so verbindet sich Chlor direct mit dem Kalium oder Natrium zu Chlorkalium oder Chlornatrium und Schwefel mit dem Wasserstoff der Chlorwasserstoffsäure zu Schwefelwasserstoff. In beiden Fällen wird also das Schwefelalkali und damit das Mittel zersetzt, welches das Antimonhypersulphid in Lösung erhalten hatte; letzteres fällt dieserhalb zu Boden.

Eigenschaften. Antimonhypersulphid ist ein sehr feines dunkel pomeranzenrothes Pulver, löslich in ätzenden und Schwefel-Alkalien. Säuren zersetzen es, indem Schwefelwasserstoff entwickelt wird und Schwefel herausfällt. Es muss ganz frei von fremden Metallen sein, mit Wasser geschüttelt, darf es diesem keine, von mangelhaftem Auswaschen herrührende, saure Reaction mittheilen und in Schwefelammoniumflüssigkeit ganz löslich sein.

Antimon und Chlor

verbinden sich:

1 Aeq. Antimon und 3 Aeq. Chlor zu Antimonchlorid $SbCl_3$.
1 „ „ „ 5 „ „ zu Antimonhyperchlorid $SbCl_5$.

Antimonchlorid.

$SbCl_3$.

Synon. Stibium chloratum. Butyrum antimonii. Chlorwasserstoffsaures Spiessglanzoxyd. Spiessglanzbutter.

Darstellung. Antimonchlorid wird nur als wässerige Lösung verwendet. Diese Lösung, Stibium chloratum solutum, liquor stibii chlorati, butyrum antimonii, stellt man durch Behandlung von schwarzem Antimonsulphid mit Chlorwasserstoffsäure dar. 1 Theil fein gepulvertes Schwefelantimon wird mit 4, nach andern Pharmcopöen mit 5 Theilen Chlorwasserstoffsäure in einem Glaskolben übergossen und im Sandbade im Freien gelöst. Sobald kein Schwefelwasserstoffgas mehr entweicht, wird filtrirt, die Lösung abgedampft und ihr, sofern nur 4 Theile Chlorwasserstoffsäure zur Lösung verwendet worden waren (preuss. Pharmac.). $^3/_4$ Theil Chlorwasserstoffsäure zugesetzt und vorsichtig aufbewahrt.

Eigenschaften. Antimonchloridlösung stellt eine ölartige klare gelbliche Flüssigkeit dar, die ein spec. Gew. 1,340 — 1,350 haben soll. Beim Vermischen mit Wasser giebt sie einen weissen Niederschlag, der aus Antimonoxyd und einem kleinen Antheil Antimonchlorid besteht und früher unter dem Namen Algarothpulver officinell war. Es wird dabei Chlorwasserstoffsäure frei. Antimonchloridlösung soll frei von fremden Metallen sein.

Wasserfreies Antimonchlorid, das nicht officinell ist, stellt man aus der wässerigen Lösung dar. Es ist flüchtig und kann erhalten werden durch Destillation der wässerigen Lösung. Dabei geht zuerst saures Wasser, wasserhaltiges, und dann wasserfreies Antimonchlorid über. Man erkennt dies an dem Erstarren der übergegangenen Tröpfchen auf einem kalten Körper. Es stellt eine weissgelblich krystallinische Masse dar, welche bei 200° flüchtig ist, leicht Wasser anzieht und mit Wasser vermischt gleichfalls in Algarothpulver und Chlorwasserstoffsäure zerfällt.

Antimon und Jod

verbinden sich:

1 Aeq. Antimon und 3 Aeq. Jod zu Antimonjodid SbJ_3.

Antimon und Wasserstoff

verbinden sich:

3 Aeq. Wasserstoff und 1 Aeq. Antimon zu Antimonwasserstoff H_3Sb.

Arsen.

As = 75.

Syn. Arsenicum. Arsen.

Vorkommen. Arsenmetall findet sich gediegen und mit Schwefel verbunden. In letzterer Verbindung sind nur Arsenikkies und Arsenikeisen für die Gewinnung wichtig.

Gewinnung. Die Gänge werden aufgebrochen und die Arsenikerze von dem Gestein losgeschlagen. Sie lösen sich leicht; der Scherbenkobalt — gediegener Arsenik — trennt sich mit muschligem Bruch, daher sein Name. Ausserdem wird metallischer Arsenik aus den Schwefelverbindungen des Arseniks dadurch gewonnen, dass man das Arsenikeisen in eisernen Cylinder bei Ausschluss der Luft sublimirt. In diesem Falle setzt man noch Eisen und Kohle zu. Der Schwefel tritt und bleibt bei dem Eisen und metallisches Arsen setzt sich in festen Schichten an ein Eisenblech, das man zu diesem Zweck in den am mässigsten erwärmten Theil des Cylinders geschoben hatte.

Will man aus diesem käuflichen Arsen reines Metall darstellen, so sublimirt man dasselbe nochmals in einem Kolben mit Kohle.

Eigenschaften. Reines Arsenmetall ist, frisch sublimirt, stark metallisch glänzend, an Aussehen polirtem Stahl gleichend. An feuchter Luft überzieht es sich mit einer schwarzgrauen Haut, die aus einem Gemisch von arseniger Säure und metallischem Arsen besteht, auch wohl als Arseniksuboxyd betrachtet worden ist. Arsen ist leicht flüchtig, geht schon vor dem Rothglühen bei 180° C. in Dampf über, welcher sich an kalte Körper in Gestalt eines glänzenden Metallspiegels ansetzt und nach und nach zu Schichten sich verdickt. In dieser Schichtenlage bemerkt man, wenn man grössere Mengen sublimirt deutlich ein krystallinisches Gefüge. Die Krystalle sind Rhomboëder und unter dem Mikroskop prächtig anzuschauen. Eine Eigenthümlichkeit des Arsenikmetalldampfes ist der penetrante knoblauchartige Geruch. Das spec. Gew. des Arsens ist 5,96.

Arsen und Sauerstoff.

verbinden sich:

1 Aeq. Arsen und 3 Aeq. Sauerstoff zu arseniger Säure AsO_3.
1 „ „ „ 5 „ „ zu Arsensäure AsO_5.

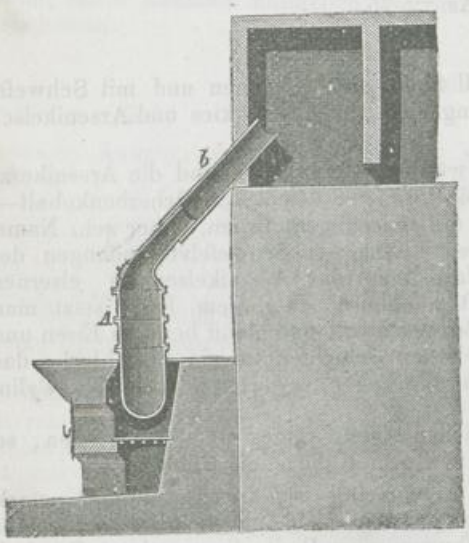
Arsenige Säure.

AsO_3.

Syn. Acidum arsenicosum. Arsenicum album. Weisser Arsenik. Giftmehl.

Darstellung. Arsenige Säure wird in besonderen Hütten gewonnen. Arsenerze werden bei Zutritt der Luft geröstet. Die beiden hierzu verwendeten Erze sind Arsenikeisen und Arsenikkies. Ersteres ist eine Verbindung von Arsenik mit Eisen, letzterer besteht aus Schwefeleisen und Schwefelarsenik. Durch das Erhitzen an der Luft wird Arsenikmetall zu arseniger Säure oxydirt, diese ist flüchtig, geht in Dampfform über und setzt sich in den langen horizontalen Schornsteinen — Giftfängen — als ein schmutzig graues Pulver — Giftmehl — ab. Dies wird herausgenommen und in besonderen Sublimationsgefässen Fig. 240 nochmals sublimirt. A ist ein eiserner Kessel, in dem die arsenige Säure erhitzt wird, und der durch die Röhre b mit einer Reihe von Kammern in Verbindung steht, in denen die Säure sich verdichtet.

Fig. 240.



In den Sublimationskammern fliesst das Pulver dann in eine durchscheinende feste glasartige Masse zusammen, die mit der Zeit undurchsichtig porzellanartig wird.

Eigenschaften. Arsenige Säure ist entweder ein weisses Pulver oder die erwähnte glasartige oder porzellanartige Masse; sie hat ein spec. Gew. von 3,73 für die glasartige und 3,69 für die porzellanartige Säure. Sie ist amorph und dimorph, krystallisirt zuweilen in Prismen, gewöhnlich in Octaëdern. Die frisch sublimirte Säure ist eine amorphe Masse. Erhitzt in offenen Gefässen sublimirt sie unverändert und setzt sich in Octaëdern an. Vor dem Sublimiren wird sie weich. Das Gas der arsenigen Säure ist farblos. 100 Theile siedendes Wasser lösen im Mittel 10 Theile Säure, welche sich aus der erkalteten Lösung bis auf ungefähr 2 Theile, die in Lösung bleiben, in Krystallen absetzt. Mit Kohle und mit Körpern, welche Kohle abgeben, erhitzt, zerfällt arsenige Säure. Kohlenoxydgas, Kohlensäure bilden sich und Arsenmetall wird unter den eigenthümlichen Eigenschaften und Erscheinungen erhalten. Hierauf beruht auch der Nachweis der arsenigen Säure bei Vergiftungen.

Ihr näheres Verhalten gegen Reagentien und ihre Auffindung ist in der Analyse ausführlich behandelt.

Arsenige Säure ist eines der stärksten Gifte. Sie und alle Arsenikpräparate und Verbindungen sind nur mit der grössten Vorsicht zu behandeln. Verhältnissmässig schon geringe Dosen wirken tödtlich. Pferde und sogar auch manche Menschen gewöhnen sich indess an ihren Genuss.

Arsenige Säure ist dasjenige Gift, das eben sowohl aus verbrecherischer Absicht als aus Unvorsichtigkeit in den meisten Vergiftungsfällen zum Mittel gedient hat. Die Fortschritte der Chemie im Dienste der strafenden Rechtspflege, der sichere Nachweis des Arseniks auch nach Jahren, die Kunde davon und die Furcht vor der sie ereilenden Strafe, die auch in die Reihen jener verbrecherischen Menschen gelangt ist, die über dem Giftmord brüten, haben die Anzahl der mit arseniger Säure verübten Vergiftungen in der neueren Zeit auffallend verringert.

Das beste Gegenmittel bei einer durch arsenige Säure geschehenen Vergiftung ist das in Wasser suspendirte Eisenoxydhydrat. War die Vergiftung eben geschehen und ist anzunehmen, dass das Gift noch in Substanz im Magen anzutreffen ist, so ist vorher ein Brechmittel und dann das Ferrum hydricum in aqua in kurzen Zwischenräumen Esslöffelweise zu reichen. Eisenoxydhydrat und arsenige Säure gehen eine fast unlösliche und deshalb unwirksame Verbindung ein.

Verwendung. Arsenige Säure wird zur Fertigung einer grossen Anzahl von Farben verwendet, die als Deckfarben für Tapeten, Wandanstriche, Lackfarben und leider nur zu oft auch zum Anstrich von Gegenständen benützt werden, die von Menschen genossen werden. Auch zur Glasfabrikation und zum Vergiften schädlicher Thiere dient die arsenige Säure.

Arsensäure.

AsO_5.

Synon. Acidum arsenicum. Arseniksäure.

Darstellung. Arsensäure stellt man dar durch Oxydation der arsenigen Säure vermittelst Königswasser, Abdampfen, Glühen der Masse, Auflösen und Krystallisiren.

Eigenschaften. Arsensäure bildet als Hydrat weisse leicht zerfliessende und lösliche Krystalle $3\,HO\,.\,AsO_5$. Geglüht geben diese wasserfreie Arsensäure als schwer lösliche Masse, die ohne Zersetzung in der Rothglühhitze schmilzt und nicht flüchtig ist. In der Weissglühhitze wird sie in arsenige Säure und Sauerstoff zerlegt. Arsensäure löst Zink und Eisen unter Entwickelung von Wasserstoff auf, sie wirkt gleichfalls als Gift, wenn auch nicht so heftig als arsenige Säure.

Ihre Unterscheidung von der arsenigen Säure werden wir in der Analyse kennen lernen.

Arsen und Wasserstoff

verbinden sich:

3 Aeq. Wasserstoff und 1 Aeq. Arsen zu Arsenwasserstoff H_3As.

Arsen und Schwefel

verbinden sich:

1 Aeq. Arsen und 2 Aeq. Schwefel zu Arsenbisulphid AsS_2.

1 Aeq. Arsen und 3 Aeq. Schwefel zu Arsentersulphid AsS_3.
1 „ „ „ 5 „ „ „ Arsenpentasulphid AsS_5.

Arsenbisulphid.

SsA_2.

Synon. Arsenicum rubrum. Sulphuretum arsenici rubrum. Realgar. Rother Arsenik.

Vorkommen. Realgar kommt in der Natur als Mineral vor, zuweilen krystallisirt, meistens als krystallinisch gefügte Masse.

Eigenschaften. Realgar bildet eine glänzend hellrothe Masse. Das spec. Gew. 3,5. Er schmilzt und sublimirt unverändert. In Säuren ist er unlöslich und wird durch Salpetersäure zu arseniger Säure und Schwefelsäure oxydirt. Wirkt giftig.

Verwendung. Realgar wird zur Darstellung von weissen Flammen verwendet. Zu demselben Zwecke dient den Feuerwerkern auch gestossener Scherbenkobalt. Man kann aber nicht genug vor solcher Anwendung abrathen und, wo es irgend geht, sich der Verabreichung zu solchem Zwecke entziehen, oder wenigstens auf die in doppelter Beziehung gefährliche Verwendung aufmerksam machen. Durch die Verbrennung des Schwefelarsens mit oxydirenden Substanzen wird derselbe zu arseniger und schwefliger Säure verwandelt und die erstere in den Dampf, den die Zuschauer und die Feuerwerker selbst athmen, mit übergerissen. Die Anwendung von Scherbenkobalt ist eben so schädlich. Diese führt aber noch eine besondere Gefahr für den Feuerwerker selbst herbei.

Arsenikmetall hat die Eigenschaft, wenn es fein vertheilt feuchter Luft ausgesetzt wird, sich an dieser rasch zu oxydiren. Dabei wird eine solche Hitze erzeugt, dass das Metall zum Glühen kommt und zu arseniger Säure verglimmt. Natürlich wird dies durch die Anwesenheit von oxydirenden Substanzen, die zu dem Feuerwerkskörper verwandt sind, noch unterstützt; die Folge davon ist, dass sich derartige Feuerwerkskörper oft entzünden. Im Juni 1857 wurde Berlin durch ein entsetzliches Unglück erschreckt. Das Laboratorium des Feuerwerkers D. flog in die Luft. Der D. selbst, seine Tochter und noch mehrere Menschen wurden getödtet, das Laboratorium von der Erde weggefegt und mehrere Häuser dem Einsturz nahe gebracht. D. hatte ein grossartiges Feuerwerk vorbereitet, welches den damals so gefürchteten Untergang der Welt durch den Kometen vorzustellen bestimmt war. Den Schluss sollte ein grossartiges Weissfeuer bilden. Es ist bis zur Evidenz wahrscheinlich, dass D. zu diesem Scherbenkobalt verwendete, dessen Oxydation dann die Selbstentzündung der Masse, durch diese die Entzündung von mehreren Centnern Pulver veranlasst hat.

Arsentersulphid.

AsS_3.

Synon. Auripigmentum. Sulphuretum arsenici flavum. Arsenicum flavum. Auripigment. Operment. Gelber Arsenik. Rauschgelb.

Vorkommen. Auripigment kommt gleichfalls als Mineral vor.

Eigenschaften. Es bildet blättrige, sehr leicht zu spaltende, glänzende Massen von gelber Farbe. Krystallisirt als rhombische Säule.

Unverändert schmelzend zu einer hellrothen krystallinisch erstarrenden Masse. Es wird durch concentrirte Salpetersäure zu Arsensäure und Schwe-

felsäure oxydirt. An der Luft verbrannt, bildet es schweflige Säure und arsenige Säure, es löst sich in ätzenden Alkalien auf. In seinen Verbindungen verhält es sich als Sulphosäure.

Es wird auch durch Fällung der Lösungen arseniger Säure mit Schwefelwasserstoff und durch Sublimation von arseniger Säure mit Schwefel gebildet. Im letzteren Falle enthält es arsenige Säure.

Verwendung. Als Aetzmittel in der Veterinärpraxis und zum Wegbeitzen der Barthaare.

Arsen und Chlor

verbinden sich:

1 Aeq. Arsen und 3 Aeq. Chlor zu Arsenchlorid $AsCl_3$.

Arsen und Jod

verbinden sich:

1 Aeq. Arsen und 3 Aeq. Jod zu Arsenjodid AsJ_3.

Platin.

Pt = 98,6.

Synon. Platina. Platinum.

Vorkommen. Kommt nur gediegen vor, es ist in Körnern dem Gestein eingesprengt oder befindet sich bereits ausgewaschen in dem Sande der Flüsse.

In seinen gegenwärtigen Hauptfundorten, den Uralländern ist es erst in diesem Jahrhundert entdeckt worden. Die Strombette in jenen Gebirgen, deren Gestein das Platin eingesprengt ist, und deren durch den Einfluss des Wassers und der Luft zerstörte Gangarten in dem Flusssande angetroffen werden, sind auch die Orte, wo man das Platin findet. Es kommt immer in Verbindung mit andern Metallen vor. Russland hat durch seine Platinwerke einen ansehnlichen Reichthum. Es werden 40 — 50 Ctn. Platin jährlich gewonnen und die Unce des verarbeiteten Metalles kostet circa 8 Rthlr.

Gewinnung. Aus den Metallverbindungen, in denen es vorkommt, wird Platin vermittelst chemischer Processe ausgeschieden. Das durch Waschen gereinigte und durch Digestion mit Salpetersäure von Kupfer und Eisen befreite Platinerz wird in Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure kochend gelöst. Aus der Lösung wird das gebildete Platinchlorid durch Chlorammonium als eine schwer lösliche Doppelverbindung, die aus Platinchlorid und Chlorammonium besteht, niedergeschlagen. Diese Doppelverbindung wird dann sehr stark geglüht. Durch das Glühen wird sie zerstört. Chlorammonium wird schon bei niederer Temperatur verflüchtigt. Das Chlor des Platinchlorids entweicht später gleichfalls und reines metallinisches Platin in sehr fein vertheiltem Zustande bleibt zurück. Aus derartigem fein zertheiltem Platin besteht der Platinschwamm. Das so gewonnene metallische Platin wird dann mechanisch auf das allerfeinste und gleichmässigste zertheilt, mit Wasser zu einem Brei angerührt und unter sehr starkem Druck in zusammenhängende Tafeln gepresst. Diese werden erst in mässiger Temperatur, dann aber in der allerstärksten Weissglühhitze geglüht. Sie schmelzen dadurch nicht, aber die einzelnen kleinen Metalltheilchen treten in nähere Berührung, sie bilden eine feste Masse, die sich

in solchem Zustande hämmern und schweissen lässt. Aus ihr wird dann Platinblech, Platindraht und die verschiedensten Platingeräthe, die zum chemischen Gebrauch dienen, gefertigt.

Eigenschaften. Das derart gewonnene Platin enthält immer Antheile von Iridium und andern Metallen. Reines Platin hat eine dem Blei ähnliche Farbe, starken Metallglanz, ein spec. Gew. v. 21,3. Es ist in der Luft, im Wasser und in Säuren ganz unveränderlich. Nur Chlor und die Säurengemische, aus denen dieses sich entwickelt, lösen Platin auf. Auch freies Jod, Brom, dann metallisches Arsen und überhaupt Metalle und Metalllegirungen, ferner Phosphor, Schwefel, ätzende und Schwefelalkalien greifen Platin an.

Im Knallgebläse ist Platin schmelzbar, in der Weissglühhitze lässt es sich zusammen schweissen und zu Blechen und Geräthschaften aushämmern.

In fein vertheiltem Zustande als Platinschwamm und in noch höherem Grade als Platinschwarz oder Platinmohr besitzt es die Fähigkeit Gase zu verdichten. Auf einer derartigen Wirkung des Platinschwamms beruhen die Döbereinerschen Zündmaschinen und die von dem Platinmohr erwähnten Contacterscheinungen, von denen noch besonders bei der Essigsäure die Rede sein wird.

Zur Darstellung der Platinschwämme wird aus einer Platinchloridlösung die aus Platinchlorid und Chlorammonium bestehende Doppelverbindung gefällt und aus derselben durch Glühen fein vertheiltes metallisches Platin dargestellt. Ammonium-Platinchlorid wird mit Wasser zu einem Brei angerieben und auf die aus Eisendraht gefertigten Schlingen getragen, darauf getrocknet und geglüht.

Platinmohr stellt man aus Platinchlorid durch Kochen mit kohlensaurem Natron und Traubenzucker dar. Aus Platinchlorid und kohlensaurem Natron wird Chlornatrium, Platinoxyd und Kohlensäure. Platinoxyd wird in Berührung mit Zucker reducirt. Es scheidet sich metallisches Platin in fein vertheiltem Zustande als Platinschwarz aus, welches dann gut ausgewaschen und getrocknet wird.

Verwendung. Platin hat durch seine Unschmelzbarkeit in hohen Temperaturgraden und durch seine Unveränderlichkeit unter Einwirkung der Säuren und vieler anderer chemischer Agentien in der Technik und bei chemischen Operationen die mannigfachste Anwendung gefunden.

Platin und Sauerstoff

verbinden sich:

1 Aeq. Platin und 1 Aeq. Sauerstoff zu Platinoxydul PtO.
1 „ „ „ 2 „ „ zu Platinoxyd PtO_2.

Platin und Schwefel

verbinden sich:

1 Aeq. Platin und 1 Aeq. Schwefel zu Platinsulphuret PtS.
1 „ „ „ 2 „ „ zu Platinsulphid PtS_2.

Platin und Chlor

verbinden sich:

1 Aeq. Platin und 1 Aeq. Chlor zu Platinchlorür $PtCl$.
1 „ „ „ 2 „ „ zu Platinchlorid $PtCl_2$.

Doppelsalze des Platinchlorids. Wichtig für die Analyse sind die Doppelverbindungen, welche Platinchlorid mit Chlorkalium (Kaliumplatinchlorid = $NaCl + PtCl_2$) und Chlornatrium (Natriumplatinchlorid = $NaCl + PtCl_2$) und Chlorammonium (Ammoniumplatinchlorid = $NH_4Cl + PtCl_2$) eingeht und von denen in der Analyse die Rede sein wird.

Gold.

Au = 196,4.

Synon. Aurum.

Vorkommen. Gold ist schon von früh an bekannt. In allen Jahrtausenden der Menschengeschichte und bei fast allen Völkern ist es das geschätzteste Tauschmittel gewesen. Gold ist sehr verbreitet. Es begleitet, allerdings oft nur in sehr geringen Spuren, fast alle Metalle in ihren Erzen. Silber-, Blei-, Kupfer-, Arsen-, Antimon-Erze enthalten fast immer Spuren von Gold. Die Fundorte aber, welche die Gewinnung des Goldes möglich und lohnend machen sind nicht so häufig; es wird hauptsächlich in Californien, in den Ural- und Altay-Ländern, in West- und Ostindien, Australien, in Europa noch in Ungarn gewonnen. Gold kommt immer gediegen vor; seine Gewinnung ist daher auch überall dort, wo es überhaupt in grösseren Mengen gewonnen wird, ein einfaches Waschverfahren. Vermöge seines grossen spec. Gew. lässt es sich leicht von dem Sande und den Gemengtheilen erkennen und trennen. In Californien und in Australien gewinnt man es gegenwärtig aber auch durch Zertrümmerung des Gesteines, in welches es eingesprengt und eingenistet vorkommt, durch Amalgamation mit Quecksilber und Trennung des Quecksilbers durch Destillation. Aus Californien gelangt es als Goldstaub, oder in kleinen Körnchen, aus den Uralländern schon in Barren geschmolzen in den Handel.

Eigenschaften. Gold ist von schöner gelber Farbe. Das spec. Gew. des Goldes ist 19,5. An der Luft, dem Wasser, den Säuren ausser dem Chlor ist es unveränderlich. Bei 1100° schmilzt es. Gold ist im höchsten Grade ausdehnbar. Blattgold und Golddraht gehen darin bis in erstaunlich weite Grenzen. Blattgold soll man zu einer Feinheit gebracht haben, so dass 20,000 Lagen desselben über einander gelegt erst eine Linie stark wurden. Aus dem Draht hat man durch Schmelzen von 360 Theilen Silber und 1 Theile Gold und nachheriges Strecken der Masse Goldflächen erzeugt, von denen 1,200,000 erst eine Linie stark sein würden. Gold krystallisirt in Würfeln.

Verwendung. Die ausgezeichneten Eigenschaften des Goldes, seine schöne Farbe, sein prächtiger Glanz, seine Unveränderlichkeit und Geschmeidigkeit haben es von früh an in den Gebrauch der Völker geführt und es gewissermassen zum materiellen Ideal der Menschen gemacht. Gold wird zu Geld, Münzen, Schmucksachen verarbeitet. In allen diesen Verwendungsarten wird Gold niemals rein, sondern in Legirungen, welche dasselbe härter und weniger abnutzbar machen verarbeitet. Den Gehalt an reinem Gold in den Münzen, Schmucksachen etc. bezeichnet man durch Karat und Grän. Ein Pfund enthält zwei Mark. Eine Mark enthält 24 Karat und ein Karat enthält 12 Grän. Die Preuss. Friedrichsdore z. B. sind etwas mehr als 21karätig, weil in dem Gold, aus dem sie gefertigt sind, in einer Mark 21 Karat und 8 Grän reines Gold und 28 Grän andere Metalle vorhanden sind. Die Schmucksachen, Uhren, Ringe etc. sind von viel geringerem Gehalte, gewöhnlich 14 karätig. Die Goldarbeiter sind zur genauen Angabe des Karates verpflichtet. Unrichtige Angabe wird als Betrug bestraft. Das reinste

Gold sind Ducaten, sie sind 23karätig. Das Zollpfund reines Gold kostet 448 Rthlr. 25 Sgr. $6^6/_5$ Pf.

Reines Gold stellt man sich durch Fällung des Goldes aus der Goldchloridlösung vermittelst schwefelsauren Eisenoxydul dar. Aus schwefelsaurem Eisenoxydul und Goldchlorid entsteht schwefelsaures Eisenoxyd, Eisenchlorid und metallisches Gold. Man schmilzt es zu einem Korn mit ein wenig Borax und Salpeter.

Blattgold, Aurum foliatum. Zur Darstellung des Blattgoldes verwendet man das reinste Gold. Jede Legirung mit einem andern Metall würde der Ausdehnung, die man beabsichtigt hinderlich sein. Gewöhnlich stellt man es aus Ducaten dar. Diese werden geschmolzen und in Form von kleinen Barren gegossen. Aus diesen werden durch Hämmern und Walzen zuerst Goldbleche geformt, welche durch Hämmern zuerst zwischen Pergament und dann zwischen Goldschlägerhäutchen eine immer grössere Ausdehnung erhalten.

Die Goldmünzen werden in Prägestöcken geprägt.

Zur ächten oder Feuervergoldung verwendet man das Gold als Amalgam und verflüchtigt das Quecksilber durch Glühen. Sehr häufig wird gegenwärtig galvanoplastisch vergoldet. Zu diesem Behufe wird Goldcyanür oder Knallgold in Cyankalium gelöst, aus welcher Lösung es auf die zu vergoldenden Gegenstände gefällt wird.

Die Goldprobe der Goldarbeiter besteht darin, dass der zu untersuchende metallische Gegenstand auf einen schwarzen Schiefer gestrichen wird. Er hinterlässt auf demselben einen goldmetallischen Strich. Auf diesen Strich wird reine Salpetersäure gegossen; wird dabei keine Veränderung bemerkt, so ist das Gold rein; denn alle anderen Metallestriche verschwinden ausser der von Gold und Platin, da diese nicht aufgelöst werden.

Die Scheidung des Goldes durch die Quart geschieht gleichfalls durch Salpetersäure.

Wo Gold aus goldarmen Erzen namentlich aus Schwefelmetallen gewonnen wird, da werden die Erze mit Blei auf dem Treibheerde abgetrieben, es bildet sich Bleioxyd und Silber und Gold bleiben zurück. Diese Legirung wird mit noch mehr Silber zusammengeschmolzen und dann das Silber durch Salpetersäure gelöst. Das Gold bleibt metallisch als braunes Pulver zurück.

Gold und Sauerstoff.

verbinden sich

1 Aeq. Gold und 1 Aeq. Sauerstoff zu Goldoxydul AuO.
1 „ „ „ 3 „ „ „ Goldoxyd AuO_3.

Gold und Schwefel.

verbinden sich

1 Aeq. Gold und 3 Aeq. Schwefel zu Schwefelgold AuS_3.

Gold und Chlor.

1 Aeq. Gold und 1 Aeq. Chlor zu Goldchlorür $AuCl$.
1 „ „ „ 3 „ „ „ Goldchlorid $AuCl_3$.

Natrium-Goldchlorid.

$NaCl + AuCl_3$.

Synon. Auro-natrium chloratum. Aurum natronato-chloratum, muriaticum natronatum.

Zusammensetzung. Goldchlorid bildet mit Chlornatrium eine Doppelverbindung. 1 Aeq. Chlornatrium und 1 Aeq. Goldchlorid geben Natrium-Goldchlorid, welches mit 4 Aeq. Wasser als $NaCl . AuCl_3 + 4 aq.$ krystallisirt.

Darstellung. Gold wird in Königswasser gelöst, die Lösung des Goldchlorids abgedampft, Chlornatrium in Substanz oder in Lösung zugesetzt, zur Trockne abgedampft und die erhaltene Salzmasse zerrieben.

Eigenschaften. Natrium-Goldchlorid bildet goldgelbe Krystalle. Die Grundform derselben ist das Prima. Es ist löslich in Wasser und Weingeist. Nach der Oesterr. Pharmacop. muss es in 10 Thl. 5 Thl. reines Gold enthalten.

Gold und Jod

verbinden sich:

1 Aeq. Gold und 1 Aeq. Jod zu Goldjodür AuJ.
1 „ „ „ 3 „ „ „ Goldjodid AuJ^3.

Silber.

$Ag = 108.$

Synon. Argentum.

Vorkommen. Silber kommt in der Natur gediegen, meistens aber an Schwefel gebunden vor. Diese Schwefelverbindungen (Fahlerze), Rothgültigerz etc. sind auch zugleich für die Gewinnung des Silbers die wichtigsten Erze.

Gewinnung. Die Ausbringung ist nach dem verschiedenen Gehalte der Erze an Silber und an andern darin vorhandenen Metallen sehr verschieden. Die Gewinnung des Silbers aus den silberhaltigen Bleierzen ist schon bei diesen abgehandelt worden.

Der dort angedeutete Process wird überall dort absichtlich eingeleitet, wo man silberarme Erze, die nicht eben zugleich schon Blei enthalten, verarbeiten will. Man schmilzt solche Erze mit Blei zusammen, und gewinnt aus dem so vorbereitetem silberhaltigem Blei das Silber durch Oxydation des Bleis und der anderen Metalle.

Ein anderes Verfahren ist der Amalgamationsprocess. Der Vorgang dabei ist folgender. Die Erze werden geröstet und dann geschmolzen. Silber ist in den Erzen als Schwefelsilber enthalten. Zugleich mit dem Schwefelsilber ist Schwefelkupfer darin vorhanden und es wird durch das Rösten aus dem Schwefelkupfer schwefelsaures Kupferoxyd. Ist in den Erzen Schwefelkupfer nicht vorhanden, so wird ihnen schwefelsaures Kupferoxyd zugesetzt und sie damit geschmolzen. Ausser Schwefelkupfer ist gewöhnlich auch Schwefeleisen vorhanden, aus welchem gleichfalls durch den Röstprozess schwefelsaures Eisenoxydul gebildet wird. Durch das Schmelzen des Schwefelsilbers mit schwefelsaurem Kupferoxyd und schwefelsaurem Eisenoxydul bildet sich aus Schwefelsilber schwefelsaures Silberoxyd. Setzt man das Schmelzen bei höherer Temperatur fort, so zersetzt sich, um dem Oxydationsverlangen der vorhandenen Schwefelverbindungen zu entsprechen, die Schwefelsäure der schwächsten Base. Diese ist hier das Silberoxyd. Aus der Schwefelsäure des schwefelsauren Silberoxydes wird schweflige Säure und Silberoxyd, welches letztere unter demselben Einflusse zu metallischem Silber reduzirt wird. Bei fortgesetztem Röst- und Schmelzprocesse schreitet die Bildung von schwefelsaurem Silberoxyd und dessen folgende Reduction immer weiter vor.

Man besitzt dann in der geschmolzenen Masse endlich alles Silber, zum Theil als schwefelsaures Silberoxyd, zum Theil als metallisches Silber.

Diese Masse: schwefelsaures Kupferoxyd, schwefelsaures Eisenoxydul, schwefelsaures Silberoxyd und Silber wird dann mit Chlornatrium geschmolzen. Sie schmilzt schon vor der Rothgluth. Es bildet sich aus dem schwefelsauren Silberoxyd in Berührung mit Chlornatrium schwefelsaures Natron und Chlorsilber. Chlorsilber ist unlöslich in Wasser. Wenn man die geschmolzene Masse mit Wasser auszieht, so erhält man als Rückstand metallisches Silber und Chlorsilber.

Dies Gemenge wird nun mit fein vertheiltem Eisen, Quecksilber und Wasser durcheinander gerührt. Bringt man Chlorsilber, Wasser und metallisches Eisen für sich zusammen, so erhält man Eisenchlorür und metallisches Silber. Derselbe Process geht nun auch mit dem oben erhaltenen Chlorsilber vor sich, wenn man die Masse, die das Silber selbst einen Theils als metallisches Silber, andern Theils als Chlorsilber enthält, mit fein vertheiltem metallischem Eisen und Quecksilber zusammen rührt. Es geschieht dies in Tonnen, die durch Wasser- oder Dampfkraft dauernd um ihre Achse gedreht werden. Das metallische Silber geht mit Quecksilber ein Amalgam ein. Dies Amalgam wird in dem überschüssig zugesetzten Quecksilber gelöst und dann das Silber von demselben durch Destillation getrennt.

Das so erhaltene Silber ist so ziemlich rein; aber um dessen willen nicht ganz rein, weil auch die übrigen vorhandenen Metalle, was man so weit möglich durch vielfache technische Mittel zu verhüten sucht, doch in Verbindung mit Quecksilber treten und dann bei der Destillation zurückbleiben. Reines Silber erhält man durch Zusammenschmelzen von reinem Chlorsilber mit kohlensaurem Kali oder Calciumoxyd. Das Chlor des Chlorsilbers tritt an das Calcium oder das Kalium zu Chlorcalcium oder Chlorkalium, Silberoxyd verliert in hoher Temperatur seinen Sauerstoff-Gehalt und Silber wird metallisch ausgeschieden und geschmolzen.

Eigenschaften. Reines Silber ist durch seine schöne weisse Farbe und durch den Glanz ausgezeichnet. Das spec. Gew. = 10,5. Es ist sehr dehnbar, obwohl nicht in dem Maasse als Gold. Es krystallisirt im regulären System, als Würfel oder Octaëder. An der Luft verändert sich reines Silber gar nicht. Salpetersäure löst es leicht, Schwefelsäure in hoher Temperatur. Bei 1000° C. liegt der Schmelzpunkt des Silbers. Im Brennspiegel und durch starke galvanische Batterieen lässt es sich verflüchtigen.

Verwendung. Seine technische Verwendung ist schon seit den frühesten Zeiten eine sehr häufige gewesen. Die Unveränderlichkeit an der Luft und das schöne glänzend weisse Aussehen war die Veranlassung dazu. Man fertigt Geräthe, Zierrathen, Kunstsachen und prägt Geld und Münzen daraus. Eine Hauptverwendung ist die Prägung der Münzen. Der grösste Theil des coursirenden Metallgeldes besteht aus Silbergeld. In allen diesen Gegenständen ist nicht reines Silber, sondern eine Legirung aus Silber mit Kupfer enthalten. Eine solche Legirung besitzt eine viel grössere Härte. Der Gehalt wird auf dieselbe Weise wie beim Gold, aber durch andere Bezeichnungen angegeben. 1 Pfund Silber enthält 2 Mark, eine Mark 16 Loth, ein Loth 18 Grän. Feinsilber enthält auf die Mark 3 Grän andere Metalle. Preussische Thaler sind 12 löthiges Silber, d. h. es sind in 16 Loth derselben 12 Loth reines Silber und 4 Loth fremde Metalle. Die preussischen Silbergroschen dagegen sind schlechter, sie werden wegen ihres geringen Silbergehaltes leicht roth. Deutsche Vereinsmünzen, österreichische und französische Münzen sind feinhaltiger, sie sind 14,4 löthig. Zu Silbergeschirr darf in Preussen kein geringeres als 12 löthiges Silber verwandt werden, in Frankreich muss es 14 Loth $10^4/_5$ Grän enthalten.

Blattsilber (Argentum foliatum) muss aus Feinsilber geschlagen sein. Die galvanische Versilberung wird aus einer Lösung von Cyansilber oder Chlorsilber in Cyankalium dargestellt.

Silber und Sauerstoff

verbinden sich:

2 Aeq.	Silber	und	1 Aeq.	Sauerstoff	zu	Silberoxydul	Ag_2O
1 „	„	„	1 „	„	„	Silberoxyd	AgO
1 „	„	„	2 „	„	„	Silberhyperoxyd	AgO_2.

Salpetersaures Silberoxyd.

$AgO . NO_5$.

Synon. Argentum nitricum. Lapis infernalis. Nitras argenti. Höllenstein.

Zusammensetzung. 1 Aeq. Salpetersäure vereinigt sich mit 1 Aeq. Silberoxyd zu salpetersaurem Silberoxyd = $AgO . NO_5$.

Darstellung. Salpetersaures Silberoxyd wird durch Auflösen des Silbers in Salpetersäure dargestellt. Silber zersetzt einen Theil der Salpetersäure, es oxydirt sich auf Kosten des Sauerstoffes derselben zu Silberoxyd, welches mit der vorhandenen unzersetzten Salpetersäure salpetersaures Silberoxyd bildet.

Bei der Darstellung des salpetersauren Silberoxydes liegt die technische Schwierigkeit darin, dass das zur Bereitung zu verwendende Silber nie frei von anderen Metallen, insbesondere nie frei von Kupfer ist. Auch das Feinsilber enthält noch Kupfer. Kupfer löst sich aber in gleicher Weise wie Silber in Salpetersäure auf. Die Trennung des salpetersauren Kupferoxyds vom salpetersauren Silberoxyd beruht nun darauf, dass die beiden Salze sich in einer höheren Temperatur nicht gleich verhalten, dass beim Schmelzen salpetersaures Silberoxyd viel weiter unverändert bleibt, während salpetersaures Kupferoxyd sehr leicht in Kupferoxyd und salpetrige Säure zerlegt wird. Ausserdem krystallisirt salpetersaures Silberoxyd viel eher, salpetersaures Kupferoxyd ist löslicher in Wasser.

Je reineres Silber man verwendet, um so vortheilhafter arbeitet man Feinsilber oder hannöversche Thaler eignen sich am besten zur Darstellung. Die österreichische Pharmacopöe schreibt reines Silber vor. Dieses wird, wie angedeutet, durch Reduction aus Chlorsilber gewonnen. Drei Theile Silber werden in 7 Theilen Salpetersäure, oder 1 Theil Silber in $2^1/_2$ Theilen Salpetersäure gelöst. Die Lösung wird zur Trockne abgedampft und in einer porzellanenen Pfanne so lange geschmolzen, bis die Masse ohne Gasentwickelung ruhig schmilzt und alles salpetersaure Kupferoxyd zersetzt ist. Hierauf wird die geschmolzene Masse in destillirtem Wasser gelöst, die Lösung filtrirt, zur Krystallisation gebracht und die Krystalle abgewaschen. Hat man chemisch reines Silber angewendet, so bedarf es des Schmelzens nicht. Die erhaltenen Krystalle stellen krystallisirtes salpetersaures Silberoxyd, Argentum nitricum crystallisatum vor.

Geschmolzenes salpetersaures Silberoxyd wird daraus bereitet, indem man die erhaltenen und getrockneten Krystalle in einer Porzellanschale schmilzt und wenn die Masse ruhig und gleichmässig fliesst, in Formen aus Messing, die man zweckmässig innen vergolden lässt, giesst.

Eigenschaften. Krystallisirtes salpetersaures Silber-

oxyd bildet farblose, wasserhelle, tafelförmige Krystalle. Die Krystallform ist die gerade rhombische Säule.

Geschmolzenes salpetersaures Silberoxyd bildet weisse Stängelchen, welche ein concentrisch krystallinisches Gefüge zeigen. Salpetersaures Silberoxyd löst sich in gleichen Theilen kalten Wassers und in der Hälfte heissen Wassers. In Weingeist ist es auch, aber in geringerem Verhältniss löslich. An der Luft ist es unveränderlich. Am Licht, besonders mit organischen Körpern in Berührung, wird es wie alle Silbersalze zu metallischem Silber, das sich mit schwarzer Farbe ausscheidet und mit allen organischen Stoffen eine innige Verbindung eingeht, reducirt. Es muss vollständig von Kupfer und von anderen Metallen frei sein, auch kein Chlorsilber und keinen Salpeter enthalten.

Verwendung. In der Heilkunde wird salpetersaures Silberoxyd vielfach als Aetzmittel und auch innerlich bei Geschwüren, Unterleibs-Typhen, Nervenkrankheiten gegeben. Die technische Verwendung verdankt es seiner Reducirbarkeit durch das Licht. Wäsche wird damit bezeichnet, auch graue Haare wieder schwarz gefärbt. Die grossartigste Verwendung aber hat das salpetersaure Silberoxyd in der Photographie gefunden.

Silberoxyd und Schwefelsäure

verbinden sich:

1 Aeq. Silberoxyd und 1 Aeq. Schwefelsäure zu schwefesaurem Silberoxyd $AgO . SO_3$.

Silberoxyd und Kohlensäure

verbinden sich:

1 Aeq. Silberoxyd und 1 Aeq. Kohlensäure zu kohlensaurem Silberoxyd $AgO . CO_2$.

Silberoxyd und Phosphorsäure

verbinden sich:

3 Aeq. Silberoxyd und 1 Aeq. Phosphorsäure zu phosphorsaurem Silberoxyd $3AgO . cPO_5$.

Silber und Schwefel

verbinden sich:

1 Aeq. Silber und 1 Aeq. Schwefel zu Schwefelsilber (natürlich als Silberglanz) AgS.

Chlorsilber.

$AgCl$.

Synon. Argentum chloratum. Hornsilber.

Vorkommen. Hornsilber kommt als seltenes Mineral in Südamerika vor.

Zusammensetzung. 1 Aeq. Silber und 1 Aeq. Chlor bilden Chlorsilber.

Darstellung. Chlorsilber stellt man dar durch Fällung einer salpetersauren Silboroxydlösung vermittelst Chlorwasserstoffsäure, oder Chlornatriumlösung und durch Auswaschen und Trocknen des Niederschlages bei möglichstem Ausschluss des Lichtes.

Eigenschaften. Das Chlorsilber ist frisch dargestellt ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver. Am Lichte wird es zuerst violett, dann

schwarz, indem sich daraus metallisches Silber bildet. Bei 260° schmilzt Chlorsilber und erhärtet beim Erstarren zu einer hornartigen Masse. Hiervon hat es den Namen Hornsilber erhalten.

Chlorsilber ist ausgezeichnet durch Eigenschaften, die es besonders in der Analyse sehr wichtig machen. Es bildet sich und schlägt sich vermöge seiner Unlöslichkeit nieder aus ausserordentlich verdünnten Lösungen des Chlors, der Chlorwasserstoffsäure und den Verbindungen derselben, wenn sie mit einer löslichen Silberverbindung in Berührung kommen. Deswegen wird die Bildung von Chlorsilber in der analytischen Chemie auch stets zur Entdeckung einerseits der Chlorverbindungen, andererseits des Silbers und seiner Verbindungen verwendet. Die anderweitigen Eigenschaften erleichtern diesen Nachweis. Chlorsilber ist in Wasser und Salpetersäure unlöslich, in Aetzammoniak löslich.

Verwendung. Aus Chlorsilber wird bei Gegenwart von Metallen Silber ausgeschieden. Darauf beruht die Gewinnung von Silber durch metallisches Eisen und auch die kalte Versilberung, wozu Chlorsilber verwendet wird.

Silber und Brom

verbinden sich:

1 Aeq. Silber und 1 Aeq. Brom zu Bromsilber AgBr.

Silber und Jod

1 Aeq. Silber und 1 Aeq. Jod zu Jodsilber AgJ.

Quecksilber.

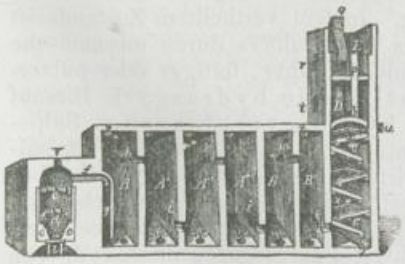
Hg = 100.

Synon. Hydrargyrum. Mercurius vivus.

Vorkommen. Quecksilber ist wenig verbreitet auf der Erde. Es kommt grösstentheils mit Schwefel als Zinnober verbunden vor. Regulinisch findet man es in den Spalten und Klüften der den Zinnober umgebenden Gesteine. Idria in Illyrien, Almaden in Spanien sind die Hauptfundorte in Europa.

Gewinnung. Gewonnen wird Quecksilber durch einen sehr einfachen Destillationsprocess. Zinnober ist Schwefelquecksilber, wird dieses an der Luft erhitzt, so wird die Verbindung zerlegt. Schwefel wird zu schwefliger Säure, Quecksilber wird in kleinen metallischen Kügelchen ausgeschieden und kann durch höhere Temperatur verflüchtigt werden. So ist der Process des Quecksilbergewinnens im Grossen. In einem gewölbten Ofenraume d Fig. 241 werden die zerbrochenen Zinnoberstücke bis zum Gewölbe e so über einander geschichtet, dass die grösseren zuerst, die kleineren oben aufgeschichtet sind, damit die Luftcirculation möglich ist. Die kleinsten Stücke füllt man auf die Schüsseln oberhalb e. a ist der Rost, b der Aschenheerd. Die Thüren werden, nachdem bis zur Rothglühhitze erhitzt worden ist, vermauert. Der Luftzug geht von den offen bleibenden Canälen c c durch eine Reihe von Kammern A′ A″ A‴, in denen sich das

Fig. 241.



verflüchtigte Quecksilber abkühlt und absetzt. Durch den Kanal f und den Mantel g gelangen die Dämpfe in die ersten Kammern A und aus dieser durch die Zwischenöffnungen in den Seitenwänden h, i, k, m in die andern Kammern A′ A″ A‴ B, B′. Das Quecksilber verdichtet sich fast alles in den ersten 4 Kammern, in den andern nur Wasser mit Spuren von Quecksilber. Die letzte Kammer D ist mit einem doppelten Schornstein o p und mehreren geneigten Brettern x und Brücken C C versehen. Auf die oberste dieser fliesst durch ein Rohr aus dem Gefässe u bei x fortwährend kaltes Wasser, tropft von einer Brücke auf die andere, und fliesst durch die Rinne y ab. Dadurch wird die Kammer stark abgekühlt und alles Quecksilber verdichtet. Um etwaige Spuren davon noch aufzufangen, gelangen die durch die letzte Kammer streichenden Gase durch den Schornstein bei sp in die Rauchkammer E, und aus dieser durch den zweiten Schornstein q ins Freie. w, w, w sind Capellen, in denen sich das Quecksilber sammelt und durch ein nach Aussen mündendes Rohr in ein Gefäss fliesst. z z sind Oeffnungen, durch welche man die Temperatur des Ofens beobachtet; t, r Seitenmündungen des Kamins.

An anderen Orten wird das Quecksilber aus eisernen Retorten mit eingeschraubten eisernen Röhren, von denen bis 20 in einem Ofen stehen mit Kalkerde oder auch mit Eisen destillirt. Hierbei wird in letzterem Falle Schwefeleisen, im ersteren schwefelsaure Kalkerde und Schwefelcalcium gebildet, in beiden wird Quecksiber metallisch ausgeschieden, geht durch die Röhren in Dampfform über und wird in Wasser aufgefangen.

Reines Quecksilber. Derartiges Quecksilber ist nicht rein. Das natürliche Schwefelquecksilber führt immer auch Schwefelverbindungen anderer Metalle, insbesondere Schwefelblei und Schwefelwismuth mit. Diese Metalle werden auch reducirt und sind durch die Gegenwart des Quecksilbers im Stande sich mit diesem zu verflüchtigen. Von diesen fremden Metallen reinigt man es durch nochmalige Destillation mit Eisen. Reines Quecksilber stellt man sich durch Glühen von reinem Quecksilberoxyd dar. Dieses wird in hoher Temperatur in Sauerstoff und metallisches Quecksilber zerlegt.

Eigenschaften. Reines Quecksilber ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, bei — 40° wird es fest und krystallisirt in Octaëdern. Schon bei + 20° fängt es an zu verdampfen, bei + 360° kocht es und verdampft mit farblosem Dampfe. Es hat eine silberweise Farbe und starken Metallglanz. Das spec. Gew. ist 13,59. An der Luft verändert sich reines Quecksilber nicht. Das Ueberziehen des Quecksilbers mit einer grauschwarzen Schicht und die geringere Beweglichkeit desselben, das Zurücklassen eines Streifens auf Papier, über welchen man es fliessen lässt, sind Kennzeichen seiner Verunreinigung mit fremden Metallen.

Wird Quecksilber anhaltend mit Wasser gekocht, so verflüchtigen sich Quecksilberdämpfe mit dem Wasser zusammen. An der Luft für sich anhaltend erhitzt oxydirt es sich allmälig. In fein vertheiltem Zustande ist Quecksilber schwarz. Die Vertheilung des Quecksilbers durch mechanische Mittel, durch Reiben oder Schütteln vermittelst zäher, fettiger oder pulverförmiger Vehikel bezeichnet man als mortificatio hydrargyri. Hierauf beruht die Bereitung des unguentum hydrargyri cinereum. Salpetersäure löst das Quecksilber als verdünnte Säure und in der Kälte zu salpetersaurem Quecksilberoxydul. Concentrirte Salpetersäure löst Quecksilber in der Wärme zu salpetersaurem Quecksilberoxyd. Verdünnte Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure greifen Quecksilber nicht an. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Hitze als schwefelsaures Quecksilberoxyd; von Königswasser wird es bei jeder Temperatur als Quecksilberchlorid gelöst.

Quecksilber verbindet sich mit Schwefel, Chlor, Jod unmittelbar.

Die Verbindungen des Quecksilbers mit Metallen heissen Amalgame.

Verwendung. Quecksilber giebt insbesondere durch seine Verbindungen mit dem Chlor, Jod etc. sehr wichtige und viel gebrauchte pharmaceutische Präparate. Die wichtigste technische Verwendung des Quecksilbers ist dessen Benutzung zur Ausbringung und Gewinnung der edlen Metalle. Aber auch ausser dieser Verwendung wird Quecksilber in sehr vielfältiger Weise zur Spiegelbereitung, zu physikalischen Instrumenten, Barometer, Thermometer, Manometer, Araeometer etc. verwandt.

Quecksilberdämpfe wirken äusserst giftig.

Quecksilber und Sauerstoff.

verbinden sich:
2 Aeq. Quecksilber u. 1 Aeq. Sauerstoff zu Quecksilberoxydul Hg_2O.
1 „ „ „ 1 „ „ „ Quecksilberoxyd HgO.

Quecksilberoxydul.

Hg_2O.

Darstellung. Salpetersaures Quecksilberoxydul wird gelöst und das Quecksilberoxydul mit verdünnter Aetznatronlauge gefällt, der Niederschlag ausgewaschen und getrocknet.

Salpetersaures Quecksilberoxydul giebt mit Natriumoxydhydrat salpetersaures Natriumoxyd und Quecksilberoxydul, welches als unlöslicher Niederschlag zu Boden fällt.

Eigenschaften. Quecksilberoxydul ist ein schwarzes schweres in Wasser unlösliches Pulver. In höherer Temperatur ist es vollständig flüchtig, es zerfällt in Quecksilber und Quecksilberoxyd. Chlorwasserstoffsäure verwandelt es in Quecksilberchlorür. Andere Säuren lösen es leicht auf.

Quecksilberoxyd.

HgO.

Synon. Hydrargyrum oxydatum rubrum, Mercurius praecipitatus ruber. Oxydum hydrargyri. Bothes Quecksilberoxyd. Rother Präcipitat.

Darstellung. Die Darstellung des Quecksilberoxydes war früher eines der alchemistischen Phänomene. In besonders gestalteten langhalsigen Phiolen, wie man sie jetzt noch auf den Hogarth'schen Gemälden sieht, wurde Quecksilber monatelang in einer dem Siedepunkte nahe liegenden Temperatur erhalten. Das eigenthümliche Produkt, das sich so auffallend durch Farbe, Verhalten, Aggregatzustand von dem Quecksilber unterschied, das mehr wog, als das verwandte Quecksilber, ohne dass doch etwas hinzu gekommen war, nannte man Mercurius praecipitatus per se. Es war Quecksilberoxyd. Quecksilbermetall nahm durch Erhitzen an der Luft Sauerstoff auf. Gegenwärtig kürzt man den Prozess der Sauerstoffaufnahme dadurch ab, dass man statt der Luft dem Quecksilber eine andere energischere Sauerstoffquelle bietet. Diese Quelle ist die Salpetersäure. In einer Porzellanschale wird reines Quecksilber bei gelinder Wärme in verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung abgedampft und für sich, oder auch mit Zusatz noch von metallischem Quecksilber zerrieben und in einem Kolben oder einem flachen Schmelztiegel so lange erhitzt, als noch Dämpfe von salpetriger Säure sich bilden. Nach einigen Pharm. soll der Rückstand mit Wasser, das mit einem kleinen Antheil Aetzkali versetzt worden ist und dann mit reinem Wasser ausgewaschen werden.

Quecksilber und Salpetersäure geben in der Wärme und in den angewendeten Verhältnissen basisches salpetersaures Quecksilberoxyd und Stickstoffoxyd. Der Sauerstoff des Quecksilberoxydes ist von einem Antheil Salpetersäure genommen, welche sich in Sauerstoff und Stickstoffoxyd zerlegt hat. Erhitzt man das salpetersaure Quecksilberoxyd für sich, oder noch mit metallischem Quecksilber gemischt, so wird auch die noch vorhandene Salpetersäure zersetzt und das vorhandene metallische Quecksilber zu Quecksilberoxyd verwandelt, die Salpetersäure aber ganz in Stickstoffoxyd und Sauerstoff zerlegt.

Eigenschaften. Quecksilberoxyd auf diese Weise dargestellt ist ein gelbrothes Pulver, das erhitzt kein farbiges Gas abgeben, in Chlorwasserstoff und Salpetersäure sich vollkommen lösen und sich vollständig verflüchtigen lassen muss. Es zerfällt bei höherer Temperatur in Sauerstoff und Quecksilber, welches letztere sich an den Wänden in Form metallischer Kügelchen absetzt. Während des Erhitzens wird das Quecksilberoxyd fast schwarz. Organische Substanzen Zucker, Fett etc. zersetzen es allmälig, indem sie es zu Oxydul und endlich zu Metall reduziren. Hierauf beruht das Grauwerden der rothen Quecksilberoxydsalbe. Auch am Licht wird es reduzirt. Das spec. Gew. des Quecksilberoxyd $= 11,3$. Es wirkt als starkes Gift. Gegenmittel sind Magnesia usta mit Milch, oder Eiweiss verdünnt mit Wasser.

Salpetersaures Quecksilberoxydul.

$Hg_2O.NO_5$.

Synon. Hydrargyrum nitricum oxydulatum.

Zusammensetzung. 1 Aeq. Salpetersäure verbindet sich mit 1 Aeq. Quecksilberoxydul zu salpetersaurem Quecksilberoxydul, welches mit 2 Aeq. Wasser als $Hg_2O.NO_5 + 2$ aq. krystallisirt. Ausser diesem neutralen salpetersauren Quecksilberoxydul besteht ein basisch salpetersaures Quecksilberoxydul aus 3 Aeq. Quecksilberoxydul, 2 Aeq. Salpetersäure und 1 Aeq. Wasser $3Hg_2O.2NO_5 +$ aq., ein anderes basisch salpetersaures Quecksilberoxydul besteht aus 2 Aeq. Quecksilberoxydul 1 Aeq. Salpetersäure und 1 Aeq. Wasser $2Hg_2O.NO_5 +$ aq.

Darstellung. Quecksilber wird in Salpetersäure in der Kälte aufgelöst. Das salpetersaure Quecksilberoxydul scheidet sich in Krystallen ab, die von dem ungelösten Quecksilber zu sondern sind. Man muss mehr Quecksilber anwenden als sich zu lösen vermag. Die Krystalle müssen abgewaschen, rasch zwischen Fliesspapier getrocknet und in gut verschlossenen dunkel gefärbten Gläsern aufbewahrt werden.

Eigenschaften. Salpetersaures Quecksilberoxydul bildet weisse Krystalle, in Form von Krusten an einander hängend. Die Krystallform ist die vierseitige Säule. Salpetersaures Quecksilberoxydul ist sehr leicht veränderlich. Es soll oxydfrei sein. Es löst sich in salpetersäurehaltigem Wasser sehr leicht und ohne zu zerfallen. Mit mehr Wasser und ohne Zusatz von Säure zerfällt es in schwer lösliche basische Salze, Verbindungen, die nach den zugesetzten Wassermengen verschieden zusammengesetzt sind. Je mehr Wasser zugesetzt wird, ja basischer werden die Verbindungen. Das erst entstehende basische salpetersaure Quecksilberoxydul ist weiss und hat folgende Zusammensetzung $3Hg_2O.NO_5$. Wird mehr Wasser zugesetzt, so bildet sich eine basischere Verbindung aus $6Hg_2O.NO_5$ von gelber Farbe.

Liquor hydrargyri nitrici.

Syn. Liquor hydrargyri nitrici oxydulati. Mercurius nitrosus. Liquor nitratis hydrargyrosi.

Darstellung. Gereinigtes Quecksilber und Salpetersäure werden an einem kühlen Orte in Berührung gelassen. Die entstandenen Krystalle von neutralem salpetersaurem Quecksilberoxydul werden in destillirtem Wasser, welchem ein kleiner Antheil Salpetersäure zugesetzt wird, gelöst.

Eigenschaften. Die Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyduls soll frei von salpetersaurem Quecksilberoxyd sein. Das spec. Gew. = 1,100.

Hydrargyrum oxydulatum nigrum Hahnemanni.

$$3\ Hg_2O + NH_4O.NO_5.$$

Synon. Mercurius solubilis Hahnemanni. Mercurius praecipitatus niger Hahnemanni. Hahnemanns schwarzes Quecksilberpräcipitat.

Zusammensetzung. Die Zusammensetzung des Präparates hat man vielfach verschieden angenommen. Die einfachste ist die Annahme seiner Zusammensetzung aus 3 Aeq. Quecksilberoxydul mit 1 Aeq. salpetersaurem Ammoniumoxyd $3\ Hg_2O + NH_4O.NO_5$.

Darstellung. Salpetersaure Quecksilberoxydul-Lösung wird vorsichtig mit Aetzammoniak-Lösung gefällt, der Niederschlag rasch ausgewaschen und im Dunkeln und ohne Wärme getrocknet. Aus drei Aeq. salpetersaurem Quecksilberoxydul $3\ (Hg_2O.NO_5)$ und 3 Aeq. Ammoniumoxyd $3(NH_4O)$ bilden sich 2 Aeq. salpetersaures Ammoniumoxyd $2(NH_4O.NO_5)$, welche in Lösung gehen und die Verbindung aus 3 Aeq. Quecksilberoxydul und 1 Aeq. salpetersaurem Ammoniumoxyd $(3\ Hg_2O + NH_4O.NO_5)$, welche zu Boden fällt.

Eigenschaften. Es stellt ein tief schwarzes, in Wasser unlösliches, vollkommen verflüchtigbares Pulver dar. Säuren lösen es leicht. Am Licht und in der Wärme wird es leicht zersetzt. Quecksilber scheidet sich in Kügelchen aus.

Quecksilberoxydul und Schwefelsäure

verbinden sich:

1 Aeq, Quecksilberoxydul und 1 Aeq. Schwefelsäure zu schwefelsaurem Quecksilberoxydul $Hg_2O.SO_3$.

Quecksilberoxydul und Phosphorsäure

verbinden sich:

3 Aeq. Quecksilberoxydul und 1 Aeq. Phosphorsäure zu phosphorsaurem Quecksilberoxydul $3Hg_2O.cPO_5$.

Salpetersaures Quecksilberoxyd.

$$HgO.NO_5.$$

Zusammensetzung. 1 Aeq. Quecksilberoxyd und 1 Aeq. Salpetersäure vereinen sich zu neutralem salpetersaurem Quecksilberoxyd. Es ist nicht krystallisirbar. Ein in leicht zerfliessbaren Krystallen darstellbares salpeter-

saures Quecksilberoxyd ist zusammengesetzt aus 2 Aeq. salpetersaurem Quecksilberoxyd und 1 Aeq. Wasser $2(HgO.NO_5) + aq$. Ausserdem ist noch ein basisch salpetersaures Quecksilberoxyd zusammengesetzt aus 2 Aeq. Quecksilberoxyd 1 Aeq. Salpetersäure und 1 Aeq. Wasser $2HgO.NO_5 + aq$.

Darstellung. Salpetersaures Quecksilberoxyd ist nur in der Lösung als Liquor hydrargyri nitrici oxydati officinell. Man bereitet die Lösung entweder durch Auflösung aus Quecksilberoxyd in verdünnter Salpetersäure, oder von Quecksilber in heisser concentrirter Salpetersäure.

Schwefelsaures Quecksilberoxyd.

$HgO.SO_3$.

Synon. Hydrargyrum sulphuricum.

Zusammensetzung. 1 Aeq. Quecksilberoxyd und 1 Aeq. Schwefelsäure verbinden sich zu schwefelsaurem Quecksilberoxyd $HgO.SO_3$. Ausserdem ist ein basisch schwefelsaures Quecksilberoxyd, welches in Württemberg officinell ist, zusammengesetzt aus 3 Aeq. Quecksilberoxyd und 1 Aeq. Schwefelsäure $3HgO.SO_3$.

Darstellung. Quecksilber wird durch Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert. Wird aber concentrirte Säure und Quecksilber mit einander erhitzt, so wird ein Theil der Schwefelsäure zersetzt. Das Quecksilber oxydirt sich auf Kosten des Sauerstoffes der Schwefelsäure. Es wird eines Theiles Quecksilberoxyd anderen Theiles schweflige Säure gebildet. Die unzersetzte Schwefelsäure verbindet sich mit dem gebildeten Quecksilberoxyd zu schwefelsaurem Quecksilberoxyd. Aus 1 Aeq. Quecksilber Hg und 2 Aeq. Schwefelsäurehydrat $2SO_3.HO$ wird 1 Aeq. schwefelsaures Quecksilberoxyd $HgO.SO_3$, 1 Aeq. schweflige Säure SO_2 und 2 Aeq. Wasser 2HO.

Zwei Theile Quecksilber werden mit 3 Theilen Schwefelsäure in einer Retorte im Sandbade so lange erhitzt, bis das Quecksilber ganz zu schwefelsaurem Quecksilberoxyd, einer weissen trockenen Salzmasse, übergegangen ist und eine Probe mit Chlorwasserstoffsäure kein Quecksilberchlorür giebt.

Eigenschaften. Neutrales schwefelsaures Quecksilberoxyd bildet eine weisse zusammenhängende Salzmasse, die in Berührung mit Wasser in Schwefelsäure und eine basische Verbindung zerfällt. In hoher Temperatur zerfällt es in Quecksilber, schweflige Säure und Sauerstoff. Wasserstoffsäuren zersetzen es unter Freiwerden von Schwefelsäure. Mit Chlornatrium in Berührung zerfällt es in Quecksilberchlorid und schwefelsaures Natron. Darauf beruht seine Verwendung zur Darstellung des Quecksilberchlorids. Für sich ist es nicht officinell.

Basisch schwefelsaures Quecksilberoxyd.

$3HgO.SO_3$.

Synon. Hydrargyrum sulphuricum oxydatum. Turpethum minerale.

Darstellung. Neutrales schwefelsaures Quecksilberoxyd wird mit 8 Theilen Wasser übergossen und eine Viertelstunde damit gekocht. Der gebildete Niederschlag wird auf einem Filtrum gesammelt, ausgewaschen und getrocknet.

Eigenschaften. Basisch schwefelsaures Quecksilberoxyd ist ein gelbes schweres Pulver. Das spec. Gew. 6,44. Es bedarf 2000 Theile

kalten Wassers zur Lösung. Durch Schwefelsäure wird es in das neutrale weisse schwefelsaure Quecksilberoxyd verwandelt und löst sich als solches in schwefelsäurehaltigem Wasser auf. In starker Hitze zersetzt es sich zuerst in schweflige Säure und Quecksilberoxyd und verflüchtigt sich dann ohne Rückstand.

Quecksilber und Schwefel.

verbinden sich:

2 Aeq.	Quecksilber	und	1 Aeq.	Schwefel	zu	Quecksilbersulphuret Hg_2S.
1 „	„	„	1 „	„	„	Quecksilbersulphid HgS.

Quecksilbersulphid.

Das Quecksilbersulphid kommt in einer rothen und einer schwarzen Modification vor.

Rothes Quecksilbersulphid.

Synon. Hydrargyrum sulphuratum rubrum. Bisulphuretum hydrargyri. Cinnabaris. Rothes Schwefelquecksilber. Zinnober.

Vorkommen. Zinnober kommt in Idria und Almaden theils als derbe Masse theils in krystallisirtem Zustande vor.

Darstellung. Der natürliche Zinnober wird nur zum geringsten Theile so rein vorgefunden, wie er sich zur technischen Verwendung eignet. Der grösste Theil des im Handel vorkommenden Zinnobers wird künstlich dargestellt. Es geschieht dies theils an den Gewinnungsorten des Quecksilbers selbst, theils in Belgien und Frankreich. Die Darstellung ist eine verschiedene. Nach der einen Methode werden Schwefel und Quecksilber gemischt und der Sublimation unterworfen; nach der andern Schwefel und Quecksilber im feuchtem Zustande durch anhaltendes Schütteln bei bestimmter Temperatur (36° R.) für sich und dann als gebildetes schwarzes Quecksilbersulphid mit Kaliumoxydhydrat in innige Berührung gebracht. Es wird dabei Schwefelkalium gebildet. In diesem löst sich das schwarze Schwefelquecksilber auf, trennt sich später daraus in der rothen Modification, gleichsam heraus krystallisirend, während neue Mengen des vorhandenen schwarzen Schwefelquecksilbers in dem Schwefelkalium in Lösung gehen, um ebenso in der rothen Modification sich abzuscheiden. Auf diese Weise wird der unter dem Namen Vermillon vorkommende Zinnober, der sich besonders durch sein Farbenfeuer auszeichnet, gewonnen.

Einige Pharmacopöen, bayr., würt., hamb., kurh., schreiben die Bereitung des Zinnobers vor. Die Bereitungsarten sind von einander abweichend, in soferne die zwei letzgenannten Pharm. die Sublimation des Gemisches von Schwefel und Quecksilber vorschreiben, während die beiden ersteren die Bildung von rothem Schwefelquecksilber dadurch erzeugen lassen, dass sie durch Zusammenreiben von Schwefel mit Quecksilber erst schwarzes Schwefelquecksilber bereiten und dies durch Zerreiben mit Kaliumoxydhydrat und Wasser bei einer Temperatur von 36° R. in breiartigem Zustande digeriren lassen. Sobald das Ausscheiden der rothen Modification beginnt, was an der rothen Farbe und einer gallertartigen Gestaltung des Gemenges ersichtlich

ist, wird dasselbe mit mehr Wasser angerührt und der entstandene Niederschlag getrennt und abgewaschen.

Eigenschaften. Rothes Schwefelquecksilber bildet ein sehr feines, lebhaft rothes Pulver. In derben Massen erscheint es grauroth und von krystallisinisch fasriger Textur. Die Krystalle sind fast durchsichtig. Es krystallisirt im rhombischen System. Das spec. Gew. 8,12. Säuren, Königswasser ausgenommen, lösen Zinnober nicht. An der Luft und im Wasser wird Zinnober bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert. In der Glühhitze lässt es sich in geschlossenen Gefässen sublimiren. In offenen Gefässen erhitzt, verbrennt der Schwefel und schweflige Säure und Quecksilberdämpfe bilden sich. Mit Metallen in Berührung oder mit Alkalien und Calciumoxyd erhitzt, wird Zinnober zersetzt. Quecksilber wird frei. Zinnober geht unter gewissen Umständen, so unter andern dadurch, dass man ihn stark erhitzt, in Wasser wirft, in die schwarze Modification über.

Verwendung. Zinnober ist schon seit mehr als 2000 Jahren eine vielfach verwendete Malerfarbe. Schon die alten Aegypter haben Zinnober gekannt und verwendet.

Schwarzes Quecksilbersulphid.

Synon. Hydrargyrum sulphuratum nigrum. Sulphuretum hydrargyri nigrum. Aethiops mineralis.

Darstellung. Gleiche Theile reines Quecksilber und Schwefel werden in einem Porzellanmörser unter jeweiligem Hinzufügen von etwas Wasser so lange gerieben, bis weder durch die Lupe noch durch Reagentien metallisches Quecksilber in der Mischung als vorhanden nachgewiesen werden kann.

Dies durch blosse Berührung dargestellte Schwefelquecksilber ist eine Mischung von Quecksilbersulphid und Schwefel.

In der chemischen Zusammensetzung stellt man es dar durch Fällung von Quecksilberoxydsalz- oder Quecksilberchlorid-Lösungen durch Schwefelwasserstoff. Der sich bildende Niederschlag ist schwarzes Quecksilbersulphid.

Eigenschaften. Das schwarze Quecksilbersulphid nach den Pharmacopöen dargestellt, stellt ein schwarzes glanzloses Pulver dar. Quecksilberkügelchen dürfen darin nicht zu erkennen sein und Salpetersäure kein Quecksilber lösen.

Hydrargyrum stibiato-sulphuratum, Hydrargyrum et stibium sulphuratum. Aethiops antimonialis. Es ist eine Mischung von Schwefelantimon und Schwefelquecksilber.

Quecksilber und Chlor

verbinden sich:

2 Aeq. Quecksilber und 1 Aeq. Chlor zu Quecksilberchlorür Hg_2Cl.
1 „ „ „ 1 „ „ zu Quecksilberchlorid $HgCl$.

Quecksilberchlorür.

Hg_2Cl.

Synon. Hydrargyrum chloratum mite. Protochloretum hydrargyri. Hydrargyrum muriaticum mite. Calomel. Mercurius dulcis. Aquila alba. Panacea mercurialis. Einfach Chlorquecksilber. Versüsstes Quecksilber.

Darstellung. Die Darstellung des Quecksilberchlorür beruht darauf, dass 1 Aeq. Quecksilber und 1 Aeq. Quecksilberchlorid Quecksilberchlorür geben. 3 Gewichtstheile Quecksilber und 4 Gewichtstheile Quecksilberchlorid werden in einer Reibschale, befeuchtet mit etwas Weingeist, so innig gemengt, dass keine Quecksilberkügelchen mehr zu erkennen sind. Dies Gemenge wird in gewöhnlich grüne Arzneigläser geschüttet, die man nur bis zum dritten Theile anfüllt, mit einem Kreidestöpsel verschlossen in ein Sandbad setzt und darin sublimirt. Das Feuer ist so zu reguliren, dass die Kapelle und die Sublimirgefässe allmälig, dann aber zur Rothgluth der Kapelle erhitzt werden. Das Sublimat setzt sich an dem obern Theile der Gläser an. Es wird aus den zerschlagenen Gläsern herausgenommen, von Glas- und Quecksilberkügelchen sorgfältig gereinigt, auf das feinste zerrieben und anhaltend und so lange mit destillirtem Wasser gewaschen, bis alles Quecksilberchlorid daraus entfernt ist. Hierauf wird es getrocknet und vor dem Licht geschützt, aufbewahrt.

Die Bereitung bietet gar keine Schwierigkeiten. Die Regelung des Feuers ist die Hauptsache. Die Gläser müssen nicht zu tief in die Sandschichte hineinreichen. Sind diese durch allmälige aber doch auch nicht zu langsame Feuerung gleichmässig durchwärmt, bemerkt man einen Anflug an der Wand der Gefässe sich bilden, dann steigert man rasch die Temperatur und entfernt den Sand bis auf eine schmale Schicht von dem Boden der Gefässe. Ist aller Inhalt der Gefässe sublimirt, so erhält man trotzdem die Kapelle noch einige Zeit in derselben Temperatur, lüftet von Zeit zu Zeit die Kreidestöpsel und nimmt, wenn der grauliche Anflug von regulinischem Quecksilber verschwunden ist, die Gefässe noch heiss heraus, überdeckt sie so, insbesondere den Theil derselben, wo das Sublimat sich angesetzt hat, mit einem nassen Tuche und entfernt dann behutsam die Glassplitter. Man erhält das Sublimat immer in einem massiven, der Form der obern Wandung der Gläser entsprechenden Stücke. Die Trennnng des noch etwa eingemengten Quecksilberchlorids hat keinerlei Schwierigkeiten. Wasser, Alkohol, Aether lösen, während sie keinen Einfluss auf Quecksilberchlorür haben, Quecksilberchlorid leicht auf. Die Trennung beider erreicht man vollständig durch Waschen mit Wasser. Auf nassem Wege kann man Quecksilberchlorür durch Zersetzung und Fällung einer Quecksilberoxydulsalzlösung vermittelst Chlornatrium darstellen. Es bildet sich schwefelsaures Natron und Quecksilberchlorür fällt zu Boden.

Eigenschaften. Quecksilberchlorür, wenn es durch Sublimation gewonnen worden ist, stellt eine weisse durchsichtige strahlige krystallinische Masse dar. Zerrieben oder auf nassem Wege dargestellt bildet es ein weisses oder gelblich weisses, schweres, in Wasser unlösliches Pulver. Das specifische Gew. 7,1. Am Licht wird es zersetzt, indem sich nach und nach metallisches Quecksilber ausscheidet. In hoher Temperatur verflüchtigt sich Quecksilberchlorür ohne zu schmelzen. Verdünnte Säuren greifen es nicht an, concentrirte Säuren lösen es in der Hitze auf. Salpetersäure bildet daraus Quecksilberchlorid und salpetersaures Quecksilberoxyd, Schwefelsäure bildet damit Quecksilberchlorid und schwefelsaures Quechsilberoxyd, Chlorwasserstoffsäure und Königswasser bilden damit Quecksilberchlorid.

Verunreinigungen kann das sublimirte Quecksilberchlorür ausser Quecksilberchlorid nicht enthalten, es sei denn, sie seien absichtlich zugesetzt worden. Quecksilberchlorid wird sehr leicht dadurch erkannt, dass aus dem fraglichen Quechsilberchlorür von Wasser, Alkohol und Aether, Queksilberchlorid aufgelöst wird und in der abfiltrirten Lösung durch Schwefelwasserstoff erkannt werden kann, indem sich in solchem Falle schwarzes Quecksilbersulphid daraus niederschlägt.

Verwendung. Quecksilberchlorür ist eines der vielfachst angewandten Arzneimittel. Er wirkt auflösend, in grössern Dosen abführend.

Quecksilberchlorid.

HgCl.

Synon. Hydrargyrum bichloratum. Hydrargyrum bichloratum s. muriaticum corrosivum. Perchloridum hydrargyri. Mercurius sublimatus corrosivus. Doppeltchlorquecksilber, ätzendes Quecksilbersublimat.

Darstellung. Chlor und Quecksilber vereinigen sich nicht unmittelbar, wenn man Chlorwasserstoffsäure oder Chlor auf Quecksilber einwirken lässt. Man muss dies auf indirectem Wege erreichen. Man bereitet schwefelsaures Quecksilberoxyd. Schwefelsäure bildet mit Quecksilber unter Entwicklung von schwefliger Säure schwefelsaures Quecksilberoxyd. Wird dieses mit Chlornatrium zerrieben und einer höhern Temperatur ausgesetzt, so verflüchtigt sich das durch Wechselwirkung des Chlornatriums und des schwefelsauren Quecksilberoxyds entstehende Quecksilberchlorid und setzt sich als Sublimat an den kältern Theilen der Gefässe ab, während schwefelsaures Natron als Rückstand bleibt.

Aus 1 Aeq. schwefelsaurem Quecksilberoxyd = $HgO.SO_3$ und
1 Aeq. Chlornatrium = NaCl wird
1 Aeq. Quecksilberchlorid = HgCl und
1 Aeq. schwefelsaures Natriumoxyd = $NaO.SO_3$.

1 Theil reines Quecksilber wird mit $1^1/_2$ Theilen roher Schwefelsäure in einem passenden gläsernen Kolben übergossen und damit in einem Sandbade anfangs gelinde, dann stark und so lange erhitzt, bis sich keine schweflige Säure mehr entwickelt. Dies so erhaltene schwefelsaure Quecksilberoxyd mengt man durch Zerreiben möglichst innig mit dem gleichen Gewichte getrockneten und fein zerriebenen Chlornatrium, sublimirt das Gemisch in einer mit dicht lutirter Vorlage versehenen Glasretorte, die davon nicht mehr als zum dritten Theile angefüllt sein darf, bei allmälig verstärkter dann anhaltend hoher Temperatur. Die bayersche Pharmacopöe schreibt als Sublimationsgefäss einen Kolben vor. Quecksilbersublimatdämpfe sind sehr giftig, es ist grosse Vorsicht bei der Bereitung anzuempfehlen.

Die Bereitung geht ohne alle Schwierigkeit vor sich, wenn man die Temperatur gleichmässig verstärkt. Ist alles entfernt und hat sich das Sublimat gebildet, so erhöht man die Temperatur so lange, bis man bemerkt, dass das lockere aus einzelnen Krystallen gebildete Sublimat zu einer gleichmässigen dichten Lage zusammengesintert ist. Sublimirt man aus einem Kolben, so ist die Bereitung unter einem gut ziehenden Schornstein vorzunehmen. Bei einem etwaigen Zerspringen der Gefässe, während der Sublimation, thut man am besten sich so rasch wie möglich zu entfernen. Nach vollendeter Sublimation lässt man den Apparat erkalten, zerbricht die Retorte und trennt vorsichtig das schön glänzend strahlige Sublimat.

Eigenschaften. Quecksilberchlorid durch Sublimation dargestellt, bildet weisse fast durchsichtige, strahlig krystallinische Salzrinden. Wird es krystallisirt, so ist die Grundform der Krystalle die vierseitige Säule. Das spec. Gew. = 5,42. Bei hoher Temperatur schmilzt Quecksilberchlorid zuerst und verflüchtigt sich dann unzersetzt. Es ist in 16 Theilen kalten, 3 Theilen heissen Wasser, in $2^1/_2$ Theilen Alkohol, in 3 Theilen Aether löslich.

Verunreinigt kann sublimirtes Quecksilberchlorid kaum sein. Durch das Licht wird es zersetzt und Chlorwasserstoff und Quecksilberchlorür gebildet. Quecksilberchlorid mit Quecksilberoxyd und Wasser zusammen gekocht, giebt eine basische Verbindung von Quecksilberchloridoxyd $HgCl . 3 HgO$. Dieselbe Verbindung erzeugt sich beim Vermischen von Quecksilberchlorid mit Kalkwasser. Es entsteht ein weisser, dann ein dunkelbrauner und zuletzt ein gelblicher Niederschlag (Aqua phagedaenica). Quecksilberchlorid ist eines der heftigsten Gifte und die Einwirkungen desselben in grossen Mengen auf den menschlichen Organismus wahrhaft schrecklich. Eiweiss in Milch vertheilt, ist ein wirksames Gegengift. Die technische Verwendung des Quecksilberchlorid ist eine beschränkte.

Quecksilberchlorid-Amid.

$HgCl . HgNH_2$.

Synon. Hydrargyrum amidato bichloratum. Hydrargyrum bichloratum ammoniatum. Hydrargyrum praecipitatum album. Weisses Quecksilber-Präcipitat.

Zusammensetzung. Bringt man Aetzammoniak mit Quecksilberchlorid in Lösungen zusammen, so sollte man vermuthen, dass Ammoniak an das Chlor treten und einerseits Ammoniumchlorid, andererseits Quecksilberoxyd gebildet werden müsste. Dies ist aber nicht der Fall. Der Niederschlag, den man erhält, ist rein weiss. Nur ein Aeq. des verwendeten Quecksilberchlorids wird zersetzt, das andere geht unverändert in den Niederschlag über. Aber auch das Ammoniak wird verändert, es wird eines Theiles seines Wasserstoffes beraubt. Aus 1 Aeq. NH^3 wird 1 Aeq. NH^2. Aus Ammoniak wird Amid. Das zweite Aeq. Ammoniak NH^3 mit dem 1 Aeq. Wasserstoff mehr, also NH^4, Ammonium, tritt an das Chlor des einen Aeq. zersetzten Quecksilberchlorides und bildet Chlorammonium. Das Quecksilber aber tritt mit dem Amid zu Quechsilberamid, dieses aber mit dem 1. Aeq. unzersetzten Quecksilberchlorid zu Quechsilberchlorid-Amid zusammen.

Aus 2 Aeq. Quecksilberchlorid $= 2 (HgCl)$ und 2 Aeq. Aetzammoniak $= 2 (NH_3)$ wird 1 Aeq. Quecksilberchlorid $= (HgCl)$, 1 Aeq. Quecksilberamid $= (Hg . NH_2)$ und 1 Aeq. Ammoniumchlorid $= NH_4Cl$. Ammoniumchlorid NH_4Cl bleibt in der Lösung und Quecksilberchlorid und Quecksilberamid $HgCl . HgNH_2$ bilden den Niederschlag.

Darstellung. Quecksilberchlorid wird in der 18—20 fachen Menge warmen destillirten Wassers aufgelöst, zu der erkalteten klaren Lösung giesst man unter Umrühren so lange Aetzammoniaklösung hinzu, als dadurch noch ein Niederschlag erzeugt wird und die Lösung schwach alkalisch reagirt. Der entstandene Niederschlag wird absetzen gelassen, die darauf stehende Flüssigkeit entfernt, einige Male frisches destillirtes Wasser aufgegossen, umgerührt, absetzen gelassen, der Niederschlag auf einem Filtrum gesammelt, auf demselben weiter ausgewaschen, dann zwischen Fliesspapier gepresst, bei gelinder Wärme getrocknet, zerieben und vor dem Lichte geschützt aufbewahrt.

Eigenschaften. Quecksilberchlorid-Amid ist eine rein weisse zusammenhängende pulverige Masse. Sie muss vollkommen flüchtig sein. Mit Aetzkali in Berührung muss sie Ammoniak entwickeln. Letzteres geschieht auch durch blosses Erhitzen. Verunreinigungen metallischer Art und absichtliche Verfälschungen erkennt man sehr leicht an dem Verhalten des Präparates durch Glühen auf einem Platinblech. Quecksilberchlorid-Amid wirkt giftig.

Quecksilber und Jod

verbinden sich:

2 Aeq. Quecksilber und 1 Aeq. Jod zu Quecksilberjodür Hg_2J.
1 „ „ „ 1 „ „ zu Quecksilberjodid HgJ.

Quecksilberjodür.

Hg_2J.

Synon. Hydrargyrum jodatum flavum. Protojoduretum hydrargyri. Mercurius jodatus flavus. Hydrargyrum subjodatum. Einfach oder Halb-Jodquecksilber.

Darstellung. Die Darstellung des Quecksilberjodür geschieht durch unmittelbare Vereinigung des Quecksilbers mit dem Jod. 8 Theile reines Quecksilber werden mit 5 Theilen Jod in einem Porzellanmörser, unter Befeuchten mit einigen Tropfen höchst rectificirten Weingeistes, so lange zusammen gerieben, bis mit dem Vergrösserungsglase keine Quecksilberkügelchen mehr wahrzunehmen sind und das Ganze eine grünlich gelbe Farbe angenommen hat. Es wird an einem gelind erwärmten Orte ausgetrocknet und in dunkel gefärbten Gläsern aufbewahrt.

Eigenschaften. Quecksilberjodür ist ein grünlich gelbes Pulver, das beim Erhitzen völlig flüchtig ist, sich in Wasser und Weingeist nicht löst. Es darf kein Quecksilberjodid enthalten, was man durch die Löslichkeit dieses in Weingeist und Prüfung der Lösung erkennt. Von fremden Metallen muss es ganz frei sein.

Quecksilberjodid.

HgJ.

Synon. Hydrargyrum bijodatum rubrum. Hydrargyrum jodatum rubrum. Hydrargyrum perjodatum. Deutojoduretum hydrargyri. Mercurius jodatus ruber. Rothes Jodquecksilber.

Darstellung. Zur Darstellung des Quecksilberjodid ist erforderlich, dass Quecksilberchlorid und Jodkalium in ihren Lösungen mit einander in Berührung kommen. 1 Aeq. Quecksilberchlorid = HgCl und 1 Aeq. Jodkalium = KaJ geben 1 Aeq. Quecksilberjodid HgJ und 1 Aeq. Chlorkalium KaCl.

Zur Darstellung werden 8 Theile Quecksilberchlorid in 144 Theilen heissen Wassers gelöst, filtrirt und unter Umrühren eine Lösung von $8^1/_4$ Theilen Jodkalium in 32 Theilen Wasser zugesetzt. Der entstandene Niederschlag wird auf einem Filtrum gesammelt, mit destillirtem Wasser gut abgewaschen, getrocknet und vorsichtig aufbewahrt.

Eigenschaften. Quecksilberjodid ist ein hell scharlachrothes Pulver, das in höherer Temperatur vollständig flüchtig, in Wasser unlöslich, in höchst rectificirtem Weingeist löslich ist. Es muss frei von allen Verunreinigungen sein. Es ist ein starkes Gift.