Schmieders klassisches Werk, welches wir hier vorzüglich benutzten, ganz dazu geeignet, die Alchemie aus dem richtigen Gesichtspunkt aufzufassen, der durch Wieglebs einseitige „Historisch-kritische Untersuchung der Alchemie oder der eingebildeten Goldmacherkunst ꝛc. 1777" so ganz zum Nachtheil der Wissenschaft verrückt worden war). So thöricht das Bestreben ist, wirklich auf den Zweck, die unedlen Metalle in Gold oder Silber zu verwandeln, hin zu arbeiten, zu dessen Erreichung man keine größere Hoffnung hat, als der etwa besitzt, welcher seine ganze Habe in die Lotterie setzen wollte, um das große Loos zu gewinnen, so wäre doch sehr zu wünschen, daß die Untersuchung der Metalle auf wissenschaftlichem Wege nicht ganz so vernachläßiget würde, als es in neuester Zeit geschieht, wo fast nur Pflanzenanalysen zu Tage gefördert werden.

Baryta. Terra ponderosa. Baryterde. Schwererde.

Man trifft diese Erde nicht in reinem Zustande in der Natur an; sondern entweder mit Kohlensäure verbunden im Witherit, oder mit Schwefelsäure verbunden im schwefelsauren Baryt. In der neuern Zeit hat man sie auch, wiewohl nur in sehr geringer Menge, im Pyrmonter Wasser und in einigen andern Mineralwassern angetroffen. Um die Baryterde rein darzustellen, kann man sich des salpetersauren oder kohlensauren Baryts, so wie auch des Schwefelbaryums bedienen.

a.) Aus dem salpetersauren Baryt wird dieselbe gewonnen, wenn man diesen im gepulverten Zustande in einem silbernen, porcellanenen oder hessischen Schmelztiegel, welcher nur zur Hälfte damit angefüllt seyn darf, und, damit keine Kohlen hineinfallen, bedeckt seyn muß, zwischen Kohlen so lange erhitzt, bis die Säure desselben zersetzt und weggetrieben ist. Das Feuer ist dabei anfangs so lange gelinde zu unterhalten, bis der schmelzende Barytsalpeter dicklich wird und einsinkt; dann ist es aber nach und nach bis zur starken Rothglühhitze zu bringen und so lange zu unterhalten, bis der Inhalt des Tiegels zu einer porösen oder erdigen Masse erstarrt ist, d. h. bis ein in den halb geöffneten Tiegel gehaltener glimmender Holzspan sich nicht mehr entzündet. Nach dem Erkalten nehme man den im Tiegel befindlichen Baryt heraus und hebe ihn in einem Glase, das mit einem eingeriebenen Glasstöpsel verschlossen werden kann, auf. Buchholz (Theorie u. Prax. d. phar. Arb. 1. Th. S. 220) bedient sich zum Ausglühen des Barytsalpeters kleiner Apothek.-Töpfchen von gewöhnlichem Töpferzeuge, die 4 bis 8 Unzen Wasser zu halten fähig sind, stellt mehrere derselben in einen Windofen, ein jegliches auf ein Ziegelstück, und so, daß noch Raum zum Durchstreichen der Luft bleibt, bedeckt ein jedes mit einem Ziegelstück, erwärmt die Töpfchen ebenfalls nur nach und nach und erhält sie dann so lange im Glühen, bis die Zersetzung des Barytsalzes gänzlich erfolgt ist.

b.) Kohlensaurer Baryt wird mit $\frac{1}{10}$ feinen Kohlenpulver oder Kienruß innigst gemengt, das Ganze mit etwas Tragantschleim oder fettem Öl zu

einem Teige gemacht oder zu einer festen Kugel geformt und in einem mit Kohlenpulver gefütterten gut verschlossenen hessischen Schmelztiegel ¾ bis 1 Stunde der Weißglühhitze ausgesetzt. Beim Übergießen der geglühten Masse löst sich die Baryterde auf und schießt nach dem Erkalten in Krystallen an.

c.) Man bereite, nach Vogels Angabe (Rep. 8. B. S. 360), durchs Glühen eines mit Baumöl angerührten Gemengs aus 9 Th. feingepulverten Schwerspath und 2 Th. Kohlenpulver in einem Schmelztiegel Schwefelbaryum, löse dieses nach dem Erkalten in 8—12 Theilen Wasser durch ¼tel Stunde lang fortgesetztes Kochen damit auf, filtrire die noch heiße Auflösung in einem erwärmten Kolben, erhitze sie wieder bis zum Kochen und setze ihr nun so lange schwarzes Kupferoxyd (gepulverten und durch nochmaliges Glühen vollkommen oxydirten Kupferhammerschlag) zu, bis sie ganz wasserhell geworden ist und Bleiauflösungen nicht mehr farbig niederschlägt. Aus der nun nochmals heiß filtrirten Auflösung krystallisirt beim Erkalten Barythydrat heraus.

Duflos bemerkt (Brand. Arch. XXXVI. S. 277), daß aus einer mit überschüssigem Ätzkalk gekochten concentrirten Schwefelbaryumauflösung während des Erkaltens Ätzbaryt herauskrystallisire, jedoch sey dieß nur dann der Fall, wenn das Schwefelbaryum durch Reduktion des Schwerspaths mit Kohle in der Rothglühhitze, nicht aber in der Weißglühhitze, dargestellt worden ist. Im letztern Fall entstehe bloß die erste Schweflungsstufe des Baryts, aber keine ätzende alkalische Erde.

d.) Nach Ferrari (Ph. Centr. B. 1835 S. 254) wird ein Gemeng aus 2 Theilen Schwerspath und 3 Theilen Cremor tartari in einem Tiegel heftig geglüht, mit kochendem Wasser das schwefelsaure Kali aus der geglühten und gepulverten Masse ausgezogen, die Flüssigkeit von dem kohlensauren Baryt abfiltrirt, letzterer in salpetersauren Baryt verwandelt und aus dessen Auflösung durch Ätzkali die Baryterde ausgeschieden.

e.) Artus (J. f. prakt. Ch. VI. p. 172) schlägt folgende Bereitungsart des Baryterde-Hydrats vor: Man bringe ein Gemeng aus 130 Th. reinen kryst. salpeters. Baryt und 87½ Th. Eisenfeile in einem Porcellan-, Platin- oder auch hessischen Tiegel in glühenden Fluß, pulvere die erkaltete Masse, lauge sie mit kochendem Wasser aus, filtrire die Auflösung, verdunste sie bis auf ⅓ und überlasse sie der Krystallisation. Aus der Lauge wird durch ferneres Verdampfen noch mehr Baryt erhalten. Mittelst Schwefels. und metallischen Kupfer läßt sich die Baryterde leicht auf etwa vorhandenen salpeters. Baryt prüfen, wo sich Salpetergas entwickeln und das Kupfer angegriffen werden würde.

Beim Glühen des Barytsalpeters zerfällt die Säure in ihre Elemente — in Sauerstoff und Stickstoff — welche beide gasförmig entweichen, der Baryt aber bleibt als eine feuerbeständige Masse zurück. Meyer in Würzburg fand (Rep. 11. B. S. 114) als er Barytsalpeter 7½ Stunden lang im Tiegel glühte, daß sich fortwährend ein glühendes Spähnchen darein gehalten entzündete, und demnach ein fortwährendes Ausströmen von Sauerstoffgas statt

finden mußte. Nur nach Ablauf dieser Zeit entzündete sich das Spähnchen erst nach längerem Hineinhalten. Kohlensaure Baryterde läßt die Kohlensäure beim Glühen mit Kohlenpulver als Kohlenoxydgas fahren und verwandelt sich in Ätzbaryt. Schwerspath wird durch Glühen mit Kohle zu Schwefelbaryum reduzirt, indem die Kohle sowohl den Sauerstoff der Erde als den Sauerstoff der Säure aufnimmt und als kohlensaures Gas entweicht; kommt nun die Auflösung des Schwefelbaryums mit Kupferoxyd in Berührung, so geht der Sauerst. des letztern an das Baryum und das hergestellte Kupfer verbindet sich mit dem Schwefel zu Schwefelkupfer, die entstandene Baryterde aber bleibt im Wasser gelöst. Durchs Glühen des Schwerspaths mit Weinstein entsteht kohlens. Kali, das dann mittelst doppelter Verwandtschaft kohlens. Baryterde erzeugt. Wird Barytsalpeter mit Eisen geglüht, so entsteht zugleich Eisenoxyd, welches zurückbleibt, bei Überschuß an Eisen entsteht auch etwas Baryum-Eisen.

Die Baryterde stellt eine graulichweiße, leicht zerreibliche Masse dar, ihr sp. G. ist = 4. Sie hat einen sehr ätzenden, urinösen Geschmack, der stärker ist als der der Kalkerde, jedoch weniger heftig, als der der feuerbeständigen Alkalien; auf die Pflanzenfarben reagirt sie alkalisch, daher man sie auch den alkalischen Erden beizählt. Sie besitzt auch, abgesehen von der Ätzkraft, gleich allen Barytsalzen (mit Ausnahme des Schwerspaths), giftige Wirkungen. Im gewöhnlichen Ofenfeuer ist sie zwar nicht schmelzbar, wird jedoch härter und bekommt im Innern einen Stich ins Blaugrüne; vor dem Knallgas- und Sauerstoffgasgebläse fließt sie zu einer bleifarbenen Schlacke, die sich an der Luft mit einem weißen Pulver bedeckt. Mit Vitriolöl übergossen, geräth sie gleich der Bittererde ins Glühen, aber nur dann, wenn sie völlig rein ist und keinen Rückhalt an Säure mehr besitzt. An der Luft zieht sie begierig Feuchtigkeit an, sie bläht sich auf, es wird Wärme frei, und die Baryterde zerfällt mit eben den Erscheinungen, wie Kalkerde zu einem weißen Pulver, das nach und nach Kohlensäure anzieht, die Ätzbarkeit verliert und bedeutend am Gewichte zunimmt. Setzt man geschmolzene Baryterde in einer porcellanenen Tasse der Einwirkung der Luft aus, so zerspringt diese durch die Gewalt, welche die sich ausdehnenden Theile der Baryterde ausüben. Durch nach und nach aufgegossenes Wasser wird die Baryterde gleich der Kalkerde gelöscht, die Wirkung erfolgt aber ungleich rascher und es findet die Entwicklung einer größern Menge Wärme statt, die oft bis zum Glühen geht. Das Wasser verbindet sich chemisch mit der Erde zu Barythydrat, welches ein weißes Pulver darstellt und 10 PC. Wasser enthält, welches es auch in der heftigsten Glühhitze nicht fahren läßt, außer sofern Kohlens. an dessen Stelle tritt. Das Hydrat wird auch durch Schmelzen der Barytkrystalle im Silbertiegel bis zum Glühen erhalten, in welchem Fall es als eine geschmolzene weiße Masse erscheint. Wird es auf der Kohle vor dem Löthrohr geglüht, so verbreitet es ein phosphorisches Licht, schmilzt unter starkem Aufwallen (von Zersetzung des Wassers herrührend), fließt zu Kügelchen, die schnell in die Kohle eindringen und eine harte Masse bilden. Die Baryterde ist in 30 Thei-

len kaltem und 2 Theilen kochendem Wasser auflöslich. Die Auflösung, welche Barytwasser genannt wird, ist wasserhell, hat einen scharfen ätzenden Geschmack, reagirt stark alkalisch, zieht aus der Luft Kohlensäure an, sich mit einem Häutchen bedeckend, das dann als kohlensaurer Baryt zu Boden fällt. Derselbe Erfolg findet statt, wenn man Kohlensäure gasförmig hindurchgehen läßt, oder ein kohlensaures Alkali zusetzt. Schwefelsäure und alle schwefelsauren Salze fällen aus dem Barytwasser schwefelsauren Baryt, der in verdünnten Säuren fast unauflöslich ist. Aus der gesättigten heißen Auflösung der Baryterde scheidet sich beim Erkalten der größte Theil der aufgelösten Erde in wasserhellen säulenförmigen Krystallen aus, die 50 oder nach Dalton 70, nach Artus aber nur 24 PC. Wasser enthalten. Auch aus der concentr. Auflösung des Chlorbaryums, des salpeter- oder essigsauren Baryts, schlägt Ätzkali in der Kälte Barytkrystalle nieder, welche man so lange mit kaltem Alkohol aussüßt, bis alles Kalisalz entzogen ist, dann in heißem Wasser auflöst und krystallisiren läßt. Die krystallisirte Baryterde kommt bei der Temperatur des siedenden Wassers in wäßrigen Fluß, bei stärkerer Hitze verdunstet das Wasser und Baryterdehydrat bleibt zurück. An der Luft zieht sie Kohlensäure an und zerfällt zu Staub. Kochendes Wasser löst jede beliebige Menge krystallisirter Baryterde auf, weil sie bei dieser Temper. in wäßrigen Fluß kommt.

Die Baryterde bewirkt bei einer hohen Temperatur das Schmelzen der Kiesel- und Alaunerde, wie es das Kali und das Natrum thun; sie kann daher wie diese zur Zerlegung der Steine dienen. Auf die Metalle scheint sie ohne Wirkung zu seyn, mit mehreren Oxyden geht sie aber eine Verbindung ein, so wie auch mit einigen Stoffen des organischen Reichs.

Mit Säuren bildet die Baryterde die Barytsalze und hat zu vielen Säuren von allen salzfähigen Basen die größte Verwandtschaft. Die Barytsalze haben alle ein beträchtliches spec. Gew., sind farblos, wenn die Säure nicht gefärbt ist, und sehr viele sind in Wasser schwer- oder unauflöslich; mit Ausnahme des Schwerspaths werden sie jedoch von der Salz- und Salpeters. aufgelöst. Mit Schwefelsäure geben sie einen weißen Niederschlag; sie werden auch durch kohlensaure, phosphorsaure, sauerklee- und bernsteinsaure Salze gefällt. In einer Auflösung, welche $\frac{1}{534000}$ Barytsalpeter enthält, bringt freie Schwefelsäure, desgleichen Glaubersalzauflösung, noch nach einigen Minuten eine sehr leichte Trübung hervor. Die Barytsalze sind, wenn die Säure nicht zersetzbar ist, feuerbeständig.

Man hat der reinen Baryterde wegen ihres kaustischen Geschmacks und großen Energie, mit welcher sie auf viele Körper, vorzüglich die thierischen, wirkt, den Namen Ätzbaryt ertheilt und sie zu der Klasse der Alkalien gezählt. Da sie aber doch auch in vielen Eigenschaften wieder von den Alkalien abweicht, z. B. in Verbindung mit Kohlensäure alle alkalische Reaction ganz verloren hat, und sich hier ganz den Erden gleich verhält, so ist sie mit mehr Recht auch fernerhin den Erden beizuzählen und unter die Abtheilung der alkalischen Erden zu stellen. Von der Kalkerde unterscheidet sie sich

vorzüglich dadurch, daß sie, mit Kohlensäure verbunden, dieselbe nur sehr schwierig fahren läßt, was bei der kohlens. Kalkerde der Fall nicht ist; ferner ist sie viel leichter in Wasser auflöslich als jene und bildet mit den Basen mit ganz anderen Eigenschaften begabte Salze, so z. B. mit Salzsäure ein in Tafel krystallisirbares Salz (Chlorbaryum) das an der Luft beständig ist, während die Kalkerde damit ein leicht zerfließendes Salz darstellt.

Der Baryt scheint unter gewissen Umständen in einen Zustand übergehen zu können, wo er den größten Theil seiner alkalischen Eigenschaften verloren hat. Winterl nennt ihn in diesem Zustand entbasirten Baryt und will ihn durch Glühen des künstlichen kohlensauren Baryts, des salpetersauren Baryts und aus dem heftig gebrannten Chlorbaryum dargestellt haben (Schuster, System der dualistischen Ch. 1. B. S. 119), Meyer (s. am oben angef. Orte) hält ebenfalls den durch 7½stündiges Glühen des Barytsalpeters dargestellten Baryt für entbasirten Baryt. Derselbe hatte kaum noch einigen Geschmack, war äußerst schwer auflöslich; löste sich aber leichter in vegetabilischen Säuren auf, als der ätzende. Buchner (Rep. B. 12. S. 291) fand ebenfalls, daß dieser von Meyer an ihn überschickte Baryt zwar alkalisch, aber sehr mild, weit milder als die gereinigte Pottasche, schmeckte, daß er aber 18 Proc. Kohlensäure enthielt. Daß aber der aus salpetersaurer Baryterde dargestellte Baryt nicht absolut rein sey, sondern wenigstens 8 Proc. kohlensaure Baryterde enthalte, hat schon Klaproth (s. d. chemisches Wörterbuch 1. B. S. 259) bemerkt. Raab (B. Repert. 12. B. S. 293) sagt über diesen Gegenstand folgendes: Alle feuerbeständige Basen und Salze verlieren durch anhaltendes Glühen ihren Wassergehalt gänzlich oder zum Theil, Salze oft auch ihre Säure; die Moleküle der zurückbleibenden Basen oder Salze legen sich näher aneinander, diese werden dadurch dichter und härter, und widerstehen den Auflösungsmitteln viel länger, als in einem mit Wasser begabten Zustande. Daher ist geschmolzenes und geglühtes Glaubersalz so schwer in Wasser löslich, daß schon Mancher in Versuchung kam, zwei verschiedene Verbindungen der Schwefelsäure mit Natrum anzunehmen; wird es aber zerrieben und mit Wasser gekocht, so zeigt die Auflösung doch nur Glaubersalz rc. Eben so hängt auch von der verminderten Auflöslichkeit der verminderte Geschmack, das langsame Zerfließen, und der geringere (langsamere) Grad von Ätzbarkeit ab. Feuchter Zucker schmeckt süßer als trockner harter.

Die aus dem Schwerspath abgeschiedene Baryterde ist gewöhnlich von geringen Mengen Strontianerde begleitet. Es läßt sich die Strontianerde von der Baryterde dadurch unterscheiden, daß, wenn man ein von der Erde, die man zu erkennen sucht, gebildetes auflösliches Salz in Wasser auflöst, sodann der Auflösung schwefelsaures Natrum im Überschuß zusetzt, sie filtrirt und nun in die klare Flüssigkeit kohlensaures Kali gießt, ein jetzt entstehender Niederschlag Strontianerde anzeigt; dagegen wenn die Flüssigkeit hell bleibt, blos Baryterde (die durch das schwefels. Natr. ausgefällt wurde) vorhanden war. Neutralisirt man ein Gemisch von Baryt und Strontianwasser mit

Äpfelsäure, engt die Flüssigkeit bis zum beginnenden Klebrigwerden ein, und fügt nun so lange eine gesättigte wäßrige Auflösung von Äpfelsäure hinzu, als noch ein feiner krystallinischer Niederschlag erfolgt, so besteht dieser aus saurem äpfels. Strontian, während saurer äpfelsaurer Baryt in der Flüssigkeit verbleibt. Berzelius trennt beide Erden dadurch, daß er der Auflösung derselben in Salzsäure oder Essigs. flüssige kieselhaltige Flußsäure zusetzt, welche die Baryterde fällt, und bestimmt durch das Gewicht des Niederschlags die Baryterde. Eine sehr geringe Menge Schwefelsäure schlägt den in der Flüssigkeit gebliebenen Barytgehalt nieder, ohne auf den Strontian zu wirken. Die Flüssigkeit wird filtrirt, bis zur Trockne abgedampft und mit Schwefelsäure zersetzt, worauf die Strontianerde als schwefelsaures Salz gewogen wird. Nach Liebig (Geig. Magazin XXXIV S. 31) werden die Auflösungen von Strontiansalzen durch jodsaures Natrum nicht gefällt, die auflöslichen neutralen Barytsalze hingegen sogleich oder in einigen Minuten in weißen Flocken so vollkommen niedergeschlagen, daß in der darüberstehenden Flüssigkeit kein Baryt mehr aufgelöst bleibt. Die reine Baryterde muß sich vollkommen im W. auflösen, durch Bleizuckerlösung nicht gefärbt, von Schwefelsäure aber so vollkommen gefällt werden, daß die überstehende Flüssigkeit beim Verdampfen keinen Rückstand hinterläßt.

Die Baryterde kann noch einmal so viel Sauerstoff aufnehmen, als sie bereits enthält und dadurch in den Zustand eines Hyperoxyds übergehen. Diese Verbindung erfolgt, wenn wasserleere Baryterde in einer mit Sauerstoffgas gefüllten Glasröhre erhitzt wird, wo sie das Sauerstoffgas schnell verschluckt. Auch dem durch Glühen aus salpeters. Baryt erhaltenen Ätzbaryt scheint nach Buchner Baryumhyperoxyd beigemischt zu seyn, das nach Quesneville (Annal. d. Ch. et de Ph. XXXV S. 108) durch Erhitzen des salpeters. Baryts in einer porcellanenen Retorte bis zur Sauerstoffentwicklung dargestellte und in der Oxygenatmosphäre erkaltete angebliche Hyperoxyd ist, wie Berzelius bemerkt, bloß Stickstofforydulbaryt. Eine andere Bereitungsart des Baryumsuperoxyds haben Liebig und Wöhler (Pogg. Annal. XXIV 172) beschrieben. Man erhitzt kaustische Baryterde in einem Platintiegel bis kaum zum Glühen, und streut alsdann in kleinen Antheilen das gleiche Gewicht chlorsaures Kali darauf. Die Baryterde oxydirt sich alsdann unter Feuerscheinung auf Kosten des Sauerstoffs in chlorsaurem Kali zu Superoxyd. Die erhaltene Masse, ein Gemenge von Chlorkalium mit Baryumsuperoxyd, wird durch Auswaschen mit Wasser von Chlorkalium befreit, sodann gut ausgepreßt und an der Luft (ohne Wärmeanwendung) getrocknet. Nach de Saussure schießt das Baryumsuperoxyd in meßbaren Krystallen aus mit Kohlensäure freier atmosphärischer Luft durch längere Zeit in Berührung gewesenem Barytwasser an. Das Baryumsuperoxyd verwandelt sich in der Hitze unter Entwicklung von Sauerstoffgas in Baryt, zersetzt sich mit heißem Wasser in Sauerstoffgas und Barytwasser und wird durch viele Substanzen zerlegt, an die es seinen überschüssigen Sauerstoff abgibt, und zur Baryterde zurückkehrt. Bei seiner Auflösung in Salzsäure gibt es seinen überschüssigen

Sauerstoff, indem es gewöhnliches Chlorbaryum bildet, an das Wasser ab, dieses in oxydirtes Wasser verwandelnd.

Die Baryterde besteht aus 1 At. Baryum und 1 At. Sauerstoff, ist demnach zusammengesetzt aus 89,55 Baryum und 10,45 Sauerstoff. Sie wird durch Electricität, durch Kalium in der Glühhitze, durch Wasserstoffgas in der Hitze des Knallgasgebläses zersetzt. Von den Barytsalzen wird nur das Chlorbaryum (salzsaure Baryterde) als Arzneimittel, dann aber auch als Reagens angewendet. Dasselbe findet sich beim Artikel Chlor beschrieben. In den Fällen, wo die Salzsäure hinderlich ist, bedient man sich statt des Chlorbaryums als Reagens der salpetersauren oder essigsauren Baryterde.

Das Baryum, die metallische Grundlage der Baryterde, wird erhalten, wenn man mit Wasser befeuchtetes Baryterdehydrat im Kreise einer mächtigen voltaischen Säule durch eine Platinplatte positiv und durch ein in demselben liegendes Quecksilberkügelchen negativ electrisirt, und das dadurch gewonnene Baryumamalgam in einer mit Steinöl angefüllten Glasröhre durch Feuer zersetzt, wo dann das Baryum als ein weißgraues, schwachglänzendes und dehnbares, an der Luft und in Wasser sich oxydirendes und beim Erhitzen an der Luft verbrennendes Metall von 4,0 spec. Gewicht zurückbleibt.

Die Verbindung des Schwefels mit Baryum zu Schwefelbaryum (Baryum sulphuratum) kann auf verschiedenen Wegen bewerkstelligt werden. Der Reduktion des Schwerspaths zu Schwefelbaryum ist schon oben gedacht worden. Sie gelingt am besten, wenn man den Schwerspath mit so viel Kohle glüht, daß Kohlenoxydgas, nicht aber Kohlensäure entweicht. Das richtige Verhältniß ist dann 1 Theil Kohle auf 5 Th. Schwerspath. Vortheilhaft ist es, dem Gemenge noch etwas Colophonium, Harz oder Mehl zuzusetzen, damit diese in der Hitze leicht schmelzenden Substanzen mit dem schwefels. Baryt in vollkommenere Berührung kommen, und so deren Kohle die Reduktion erleichtert. Man setze daher ein Gemenge aus 5 Th. fein gepulvertem Schwerspath, 1 Th. Kohlenpulver und 1 Unze Colophonium in einem bedeckten Tiegel eine Stunde lang einer bis zum Weißglühen gesteigerten Hitze aus, wo dann das Schwefelbaryum als eine blaß leberfarbene (gewöhnlich von beigemengter Kohle schwarz gefärbte) Masse gewonnen wird. Setzt man, wie Buchholz vorgeschlagen hat, halb so viel Kochsalz hinzu, als man Schwerspath genommen hat, so geräth dies Gemenge leichter in Fluß, und die Zersetzung erfolgt schon in der Rothglühhitze, wobei das Kochsalz nur als Schmelzungsmittel dient, ohne selbst eine Zersetzung zu erleiden, und es kann nachher das Schwefelbaryum durch Krystallisation von dem Kochsalz geschieden werden. Es läßt sich auch das Schwefelbaryum aus dem Schwerspath auf die Weise darstellen, daß man das Gemenge aus 5 Schwerspath und 1 Th. Kohlenpulver (am besten von dem Steinkohlenruß) mit Mehlkleister zu einem Teige anrührt, diesen in längliche Cylinder formt, sie trocknet und dann in einem gewöhnlichen Windofen mit Holzkohle so schichtet, daß zwischen der untersten Schicht und dem Roste eine wenigstens Fußhohe Lage

Kohlen befindlich ist, dann glühende Kohlen auflegt und das Ganze fortbrennen läßt, bis der Ofen in volle Gluth gekommen ist. Den obern Theil des Ofens bedeckt man nun mit Asche und Backsteinen, schließt alle Züge desselben und läßt erkalten. Nach 5—6 Stunden ist die Masse in Schwefelbaryum verwandelt. Zum Behuf der Bereitung auflöslicher Barytsalze findet Duflos folgende Zersetzungsart des Schwerspaths am zweckmäßigsten: Ein inniges Gemeng von 6 Th. feingepulv. Schwerspath, 1 ½ Th. wasserfreiem Glaubersalz, 1 Th. Kohlenpulver wird in einem gewöhnlichen Schmelztiegel einem 2stündigen heftigen Glühfeuer ausgesetzt (durch Vermittelung des entstehenden leichtflüssigen Schwefelnatriums schmilzt hiebei die Masse leicht zusammen, ohne doch vollkommen flüssig zu werden), der Tiegel nach dem Erkalten zerschlagen, die zusammengesinterte röthliche Masse herausgenommen, gröblich gepulvert und in derjenigen verdünnten Säure aufgelöst, deren Salz man erhalten will. Dieses Verfahren eignet sich vorzüglich gut zur Darstellung des salpetersauren Baryts, dessen Trennung von dem mitentstandenen salpeters. Natr. durch die Krystallisation wegen seiner geringern Auflöslichkeit vollständig bewerkstelligt werden kann. In denjenigen Fällen aber, wo die anzuwendende Säure mit beiden Basen Salze von ziemlich gleicher Auflöslichkeit erzeugt, ist es vortheilhafter, den Baryt als kohlensaures Salz mittelst kohlens. Natrums auszufällen, und dieses dann in der betreffenden Säure aufzulösen.

Schwefelbaryum entsteht ferner beim Glühen der kohlensauren Baryterde mit Schwefel und wenn man über in einer Röhre erhitzten Baryt Schwefelwasserstoff, so lange es verschluckt wird, leitet.

Das Schwefelbaryum ist blaß leberfarben, sehr kaustisch von Geschmack und sich übrigens den Schwefelalkalimetallen ähnlich verhaltend. Es ist in Wasser ziemlich schwer auflöslich und krystallisirt aus der concentrirten, heißen, wässerigen Lösung in weißen, durchsichtigen, tafelartigen, an der Luft schnell gelb werdenden Krystallen, die in 24 Theilen kaltem Wasser auflöslich sind. Bleibt beim Behandeln des gepulverten Schwefelbaryums mit der entsprechenden Menge heißem Wasser (50 Th.) noch Vieles unaufgelöst zurück (als Schwerspath), so ist die Reduction nur unvollkommen gelungen. Eine höhere Schweflungsstufe des Baryums entsteht, wenn man das durch Reduktion des Schwerspaths erhaltene Schwefelbaryum mit Wasser und Schwefel kocht, wo eine dunkelgelbe Auflösung erhalten wird. Versetzt man dieselbe mit Salzsäure, so fällt Schwefelmilch nieder, Schwefelwasserstoffgas entweicht gasförmig und Chlorbaryum bleibt in der Flüssigkeit aufgelöst zurück. Schwefelwasserstoffsaures Schwefelbaryum entsteht, wenn durch Barytwasser oder durch die Auflösung des einfachen Schwefelbaryums so lange Schwefelwasserstoffgas durchströmt, als dieses verschluckt wird.

Wird der schwefelsaure Baryt mit nur wenig kohliger Materie behandelt, so daß ein nicht mit Kohle, sondern mit etwas unzersetztem Schwerspath verbundenes Schwefelbaryum entsteht, so erhält man ein eigenthümliches Product, das den Namen Boonischer Leuchtstein oder Lichtmagnet er-

halten hat. Die Darstellung desselben geschieht folgendermassen: Reiner zu Pulver zerriebener Schwerspath (mit Zusatz von ganz wenig Bittererde, welche die Phosphorescenz des Leuchtsteins sehr erhöhen soll) wird mit Traganthschleim zu einem Teig angerührt, aus welchem man Figuren eines Messerrücken dick formt. Nachdem diese an einem warmen Ort ausgetrocknet worden, füllt man einen Windofen, auf dessen Rost einige glühende Kohlen befindlich sind, bis oben mit kleinen todten Kohlen an, und legt auf diese die formirten Körper. So wie die Kohlen auf die Hälfte niedergebrannt sind, wird der Ofen nochmals mit Kohlen angefüllt, und wenn auch diese verzehrt worden, finden sich die Leuchtsteine auf dem Roste des Ofens liegen. Bleiben diese Leuchtsteine einige Minuten an dem Tageslichte liegen, so leuchten sie dann im Dunkeln wie eine glühende Kohle.

Bismuthum. Marcasita. Wismuth.

Das Wismuth ist eins der am längsten bekannten Metalle. Früher wurde es jedoch oft mit Zinn, Blei und Antimon verwechselt. Es kommt nicht sehr häufig vor. Meistens findet es sich gediegen, fast immer etwas weniges silberhaltig, gewöhnlich in Kobalterzen, dann auch mit Schwefel vererzt als Wismuthglanz und selten oxydirt als Wismuthocker. Das Wismuth wird im Großen aus seinen Erzen durch eine mechanische Saigerung ausgeschieden, indem die Erze zwischen Kohlen oder Holz erhitzt werden, wobei das Metall ausfließt und sich in einer Grube unter dem Ofen sammelt. Das auf diese Weise vor seiner Gangart ausgeschmolzene Metall ist jedoch nicht rein, sondern mit andern Metallen, gewöhnlich Arsen, Eisen rc. verbunden; von diesen Beimengungen wird es gereinigt und chemisch rein dargestellt, wenn man das käufliche Wismuth in Salpetersäure auflöst, die Auflösung mit Wasser mischt, welches das Wismuth als basisches salpeters. Salz niederschlägt, während die andern in Oxyd verwandelten Metalle in der Auflösung zurückbleiben, darauf den Niederschlag trocknet, mit etwas schwarzem Fluß vermengt und bei gelindem Feuer in einem Tiegel reducirt. Das Metall findet sich auf dem Boden des Tiegels und kann nach dem Erkalten durch heißes Wasser von der aufsitzenden Salzmasse befreit werden.

Das Wismuth ist röthlichweiß, hat viel Ähnlichkeit mit dem Antimon, besteht aber aus breiten glänzenden, an einander gefügten Blättern, besitzt vielen Glanz, ist spröde, läßt sich daher weder strecken, noch zu Drathe ziehen, aber sehr leicht zu Pulver stoßen, das eine graue Farbe besitzt; das ganz reine Wismuth soll jedoch etwas biegsam seyn. Es ist eins der leichtflüssigsten Metalle, früher, als Blei, schmelzend und beim Erkalten schneller, als die meisten andern Metalle, Krystalle bildend. Die Krystallisation des Wismuths ist nach Quesneville (Jour. de Ph. XVI. S. 554) vorzüglich schön zu erhalten, wenn man folgendermassen verfährt: Das Wismuth wird in einem Tiegel geschmolzen, und von Zeit zu Zeit Stücke von Salpeter darauf geworfen: so erhält man es mehrere Stunden lang in einer Temperatur, daß der

Salpeter von dem Metall vollkommen zersetzt wird. Die Erhitzung hat lange genug gedauert, wenn das mit einem Löffel herausgenommene Wismuth sich beim Umschütteln darin grün oder goldgelb färbt, und diese Farbe auch nach dem Erstarren behält; zeigt sich dagegen die umgeschüttelte Probe roth, violett oder indigblau und wird sie nach der Abkühlung farblos, so ist es noch nicht fertig. Das schmelzende Metall wird nun in ein zuvor erwärmtes Gefäß von Tiegelmasse gegossen, und sein zu schnelles Erkalten durch ein aufgelegtes Eisenblech verhindert, auf das einige glühende Kohlen gelegt werden. Findet man beim Nachsehen die Oberfläche erstarrt, so schmilzt man vermittelst einer glühenden Kohle ein Loch hinein und gießt das noch flüssige Metall aus. Diese Krystallisation übertrifft an Schönheit Alles, was die Chemie nur aufzuweisen hat; sie erscheint in purpurrothen, stahlblauen und smaragdgrünen, zollgroßen, äußerst glänzenden Würfeln und quadratischen Säulen, welche zuweilen ganz hohl und meist treppenförmig sind. Man muß aber wenigstens 3 bis 4 Pfund auf einmal anwenden. Diese Behandlungsweise des Wismuths scheint sich auf die Entfernung der fremden Metalle durch Oxydation zu gründen, unter denen besonders das Arsen einer regelmäßigen Krystallisation hinderlich ist. Bei der Erstarrung des Wismuths wird die zuerst erstarrte Oberfläche durchbrochen, und eine gewisse Menge geschmolzenes Metall fließt heraus, ohne daß hiebei eine Gasentwicklung mitwirkend wäre. Es hat also das Wismuth, so wie das Wasser, einen Punkt der höchsten Dichtigkeit, welcher kurz vor der Temperatur, wobei das Metall erstarrt, eintritt, deshalb auch erstarrendes Wismuth die Gefäße, worin es erstarrt, unter denselben Umständen, wie Wasser, wenn es gefriert, zersprengt. Das Wismuth ist in einer höhern Temperatur flüchtig, kann daher in verschlossenen Gefäßen überdestillirt werden, wobei es sich in Blättchen sublimirt. Wird es an freier Luft bis zum Schmelzen erhitzt, so bedeckt es sich bald mit einer gelblichbraunen Haut und verwandelt sich, wenn man die Haut bei Seite schiebt, so daß alles Metall von der Luft berührt wird, in ein dunkelbraunes Pulver, Wismuthasche genannt, das Berzelius als eine eigene Oxydationsstufe (Wismuthsuboxyd), Proust aber als ein Gemeng von Metall und Oxyd betrachtet. Stärker erhitzt und dem Zutritt der Luft bloß gestellt, fängt es an zu verdampfen und brennt endlich mit einer kaum wahrnehmbaren blauen Flamme, die in einen gelben Rauch übergeht, der sich an kalten Körpern zu einem gelblichen Pulver, den sogenannten Wismuthblumen (Flores bismuthi), verdichtet, die Wismuthoxyd sind.

Die Wismuthasche geht beim längern Erhitzen an der Luft ebenfalls in Oxyd über. Die beßte Art aber, das Oxyd zu bereiten, ist, das aus der salpeters. Wismuthauflösung gefällte basisch salpetersaure Salz oder auch das kohlens. Wismuthoxyd zu glühen, bis es eine gelbe Farbe angenommen hat. Das Wismuthoxyd nimmt in der Hitze eine vorübergehende, pomeranzengelbe, dann röthlichgelbe Farbe an. Das aus dem basisch salpeters. Salz bereitete besitzt stets eine gelbe Farbe, dagegen erscheint es nach Phillips Angabe (Ph. Centralb. 1831. S. 776) oft von graulichschwarzer oder bläulich-

schwarzer Farbe, wenn es aus dem basisch salzs. Wismuth durch ein Alkali getrennt wird, ohne daß sich Verunreinigungen nachweisen lassen, welche diesen Unterschied bedingen könnten. Das Wismuthoxyd schmilzt in der Glühhitze zu einem in der Hitze schwarzbraunen, nach dem Erkalten durchsichtigen, gelblichen Glase, das im Fluß Erden und Metalloxyde auflöst und deshalb die Schmelztiegel leicht durchbohrt. Das Oxyd und das Wismuthglas werden schon durch Kohle vor dem Löthrohr zu Metall reduzirt, so wie auch, wenn man sie, mit Fett, Kohlenstaub oder schwarzem Flusse vermengt, dem Feuer aussetzt. Das Wismuthoxyd besteht aus 1 Doppelat. Wismuth und 3 At. Sauerstoff, enthält also in 100 Theilen 89,87 Wismuth und 10,13 Sauerstoff. Das Wismuth bildet noch eine höhere Oxydationsstufe, wenn das Oxyd desselben im fein zerriebenen Zustande mit einer Lösung von chlorigsaurem Natrum so lange gekocht wird, bis es schwarzbraun geworden ist. Dieses Wismuthsuperoxyd gleicht dem Bleisuperoxyd, zerfällt beim Erhitzen in Sauerstoffgas und in Oxyd und verglimmt mit brennbaren Körpern lebhaft, wenn das Gemenge an einem Punkt angezündet wird. Wismuthoxydhydrat fällt beim Vermischen eines aufgelösten Wismuthsalzes mit einem Alkali als ein weißes Pulver nieder, das in der Hitze in Oxyd übergeht. In den fixen Alkalien ist das Wismuthoxyd auf nassem Wege unauflöslich; denn weder Kali, noch Natrum, noch Barytwasser lösen davon etwas auf.

Das Wasser hat keine Wirkung auf das Wismuth; selbst wenn es über geschmolzenes Wismuth getrieben wird, erleidet es keine Zersetzung. Von der verdünnten Schwefelsäure und Salzsäure wird es unter Wasserstoffgasentbindung aufgelöst; das eigentliche Auflösungsmittel des Wismuths ist indessen die Salpetersäure, die es auch im gewässerten Zustande schnell auflöst (s. Bismuth. nitric.). Berzelius hat in seinem 14. Jahresbericht S. 157 geäußert, daß es noch die Frage sey, ob das nach Duflos (siehe oben S. 168) aus dem neutralen, krystallisirten Wismuthsalpeter dargestellte Mag. Bismuthi auch dieselbe Zusammensetzung habe, wie das nach der Vorschrift der meisten Pharmacopöen aus der sauren Lösung niedergeschlagene. Herberger (B. Rep. V. S. 289) behandelte, um diese Frage zu entscheiden, 2 Unzen Wismuthmetall nach der baierschen Pharmac. und erhielt 7 Drach. 52 Gran eines grobschuppigen, schweren, glänzenden Präparats; dagegen erhielt er von dem aus derselben Menge Wismuthmetall bereiteten Wismuthsalpeter nach Duflos Verfahren 2 Unzen 1 Drachme eines der gebrannten Magnesia bis auf einen matten Perlglanz sehr ähnlichen Präparats. Bei der Analyse zeigten beide Präparate eine gleiche Zusammensetzung. Es besteht nehmlich aus 4 At. Wismuthoxyd, 1 At. Salpetersäure und 3 At. Wasser. Das Duflos'sche Präparat behält jedoch hartnäckig unbestimmte Mengen von neutralem Salz zurück; es muß daher sehr gut ausgewaschen werden; doch scheint ein zu lange fortgesetztes Auswaschen die basische Verbindung wieder zu zerlegen. Buchner macht ferner auf den bisher nicht gehörig beachteten Punkt aufmerksam, daß das Mag. Bism., wenn es richtig dargestellt ist, Lakmustinktur röthen muß; denn es kam schon der Fall vor, daß ein Mag. Bism. bei der Visitation

dieser sauren Reaction wegen verworfen wurde. Das Wismuth wird aus seinen Auflösungen durch Zink, Zinn, Kadmium und Kupfer metallisch gefällt. Die Wismuthsalze werden, wenn sie keinen zu großen Säureüberschuß enthalten, durch Wasser meistens in ein auflösliches saures und in ein unauflösliches basisches Salz zerlegt. Durch Hydrothionsäure werden die aufgelösten Wismuthsalze bräunlichschwarz zu Schwefelwismuth gefällt. Mit dem Schwefel läßt es sich zusammenschmelzen, mit dem Phosphor erfolgt die Verbindung jedoch schwierig. Mit Chlor bildet das Wismuth eine grauweiße, undurchsichtige, nicht krystallisirbare Masse, die sich sublimiren läßt und früher Wismuthbutter genannt wurde. Die Metalle verbinden sich fast alle mit dem Wismuth leicht, es trägt öfters dazu bei, die Verbindung leichtflüssig zu machen. In den Künsten dient es zu verschiedenen leichtflüssigen Mischungen für Löthungen und Abdrücke. 8 Theile Wismuth, 5 Th. Blei und 8 Th. Zinn geben ein so leichtflüssiges Metall, das schon beim Siedpunkt des Wassers schmilzt und über einem Licht in einem Stück steifen Papier flüssig gemacht werden kann, ohne daß letzteres verbrennt. 1 Th. Wismuth, 5 Th. Blei und 3 Th. Zinn geben das sogenannte Bleigießerloth. 177 Th. Zinn, 310 Th. Blei, 497 Wismuth, welchen man nach dem Schmelzen in gelinder Hitze, nachdem man den Tiegel vom Feuer entfernt hat, unter beständigem Umrühren 101,26 Th. vorher erwärmtes Quecksilber zusetzt, geben nach Göbel ein Metallgemisch, welches noch bei + 62° R. vollkommen flüssig ist, bei + 54° aber weich und amalgamartig wird und erst bei + 48° erstarrt.

Bleibt bei der Auflösung des Wismuths in Salpetersäure ein weißer Rückstand, so ist es mit Zinn verbunden gewesen. Eisen gibt sich zu erkennen, wenn die über dem mit Wasser aus der salpetersauren Auflösung gefällten Niederschlag stehende Flüssigkeit durch Cyaneisenkalium blau gefärbt wird, und vorhandenes Kupfer wird durch den mit eben diesem Reagens entstehenden braunen Präcipitat angezeigt. Arsenik fällt auf zugesetztes Kalkwasser als arsenigsaure Kalkerde nieder, die dann auf die bei Arsenik beschriebene Weise weiter zu untersuchen ist. Eine Verfälschung des Wismuths mit Blei ist dadurch zu erkennen, daß, wenn man in eine kalte Auflösung, welche beide Metallsalze enthält, gepulverten kohlens. Kalk trägt, bloß das Wismuthsalz zersetzt, und alles Wismuthoxyd niedergeschlagen wird, während das Bleisalz aufgelöst bleibt; aus der vom Bodensatz abfiltrirten Flüssigkeit kann dann das Bleioxyd mit Schwefelsäure als Bleivitriol ausgefällt werden. Hitze ist aber dabei zu vermeiden, da sonst beide Salze so gänzlich zersetzt werden, daß Schwefelammonium in der überstehenden Flüssigkeit keinen Metallgehalt mehr anzeigt. Die Prüfung mit chromsaurem Kali, welche sich auf die Voraussetzung gründete, daß chromsaures Blei in Salpetersäure unauflöslich, das chromsaure Wismuth dagegen darin auflöslich sey, ist nicht praktisch, da das chroms. Blei nicht darin unlöslich, sondern nur schwerer auflöslich ist, als das chroms. Wismuth.

Bromium. Brom.

Das Brom wurde vom Apotheker Balard in Montpellier im Jahr 1826 in der Mutterlauge entdeckt, die nach Auskrystallisirung des Kochsalzes aus dem Wasser vom mittelländischen Meere zurückbleibt, worin es sich in Verbindung mit Magnesium befindet und ein zerfließliches Salz darstellt, das in der Flüssigkeit zurückbleibt, nachdem das meiste Kochsalz herauskrystallisirt ist. Kindt und Wöhler fanden das Brom hierauf im Wasser der Ostsee, Gmelin und Hermbstädt im Wasser des todten Meeres; eben so ist es fast in allen Salzsoolen Deutschlands, am reichlichsten in der Soole bei Creutznach, von verschiedenen Chemikern gefunden worden. Ferner hat man es neben Jod in einigen Zinkerzen, dann auch im Steinsalz angetroffen, und endlich enthalten es auch die im Meere lebenden niedrigen Pflanzen und Thiergattungen. In allen den genannten Substanzen kommt es aber nur in geringer Menge vor. Das Brom erhält man dadurch, daß man in die nach Auskrystallisirung des Kochsalzes zurückbleibende Mutterlauge Chlorgas leitet, so lange als sich letztere tief rothgelb färbt. Das Chlor, sich wegen näherer Verwandtschaft zum Magnesium mit demselben verbindend, setzt das Brom in Freiheit; doch hat man einen Überschuß von Chlor zu vermeiden, indem sonst zugleich Chlorbrom gebildet wird. Die bromhaltige Flüssigkeit schüttelt man jetzt mit Äther, welcher das Brom aufnimmt und sich schön hyacinthroth färbt. Der bromhaltige Äther wird hierauf von der entfärbten Mutterlauge abgegossen und möglichst schnell mit Ätzkalilauge versetzt (weil bei längerer Berührung des Broms mit dem Äther Bildung von Bromkohlenstoff statt findet), das Gemenge bis zur Entfärbung des Äthers geschüttelt und letzterer mittelst eines Scheidetrichters von der Salzlauge getrennt, welcher jetzt wiederum zur Auflösung von Brom aus neuen Portionen von mit Chlor behandelter Mutterlauge angewendet werden kann. Das Kali, welches das Brom aus dem Äther aufgenommen hat, ist jetzt in Bromkalium und bromsaures Kali umgewandelt worden, dadurch nehmlich, daß ein Antheil Brom sich mit dem Sauerstoff eines Antheil Kalis zur Bromsäure vereinigte, die mit dem unzersetzten Kali bromsaures Kali bildete, während das reduzirte Kalium, mit dem übrigen Brom sich verbindend, Bromkalium erzeugte. Man dampft die Salzauflösung zur Trockne ab und glüht das Salz, damit alles dabei befindliche bromsaure Kali in Bromkalium verwandelt werde, indem durch die Hitze sowohl der Sauerstoff des Kali, als der Säure gasförmig entwickelt wird. Das erhaltene Bromkalium vermenge man jetzt mit der Hälfte feingeriebenen Braunsteins, gieße auf das in eine kleine Retorte gegebene Gemenge das gleiche Gewicht des Salzes vorher mit der Hälfte Wasser verdünnter Vitriolsäure, leite die Mündung des Retortenhalses unter die Oberfläche des in der Vorlage enthaltenen kalten Wassers und erhitze jetzt den Inhalt der Retorte bis zum anhaltenden Sieden. Das Brom, sich gasförmig entwickelnd, verdichtet sich im Retortenhals zu kleinen Tropfen, die in das Wasser hinabfließen und sich allda ansammeln. Um es völlig rein zu haben, ist es, nach-

dem das überstehende Wasser abgegossen worden, noch einmal über Chlorcalcium in einem kleinen Destillationsapparat zu rectifiziren. Bei beiden Destillationen muß die Vorlage durch kaltes Wasser, Eis oder Schnee möglichst abgekühlt werden. Wenn auf das Gemenge aus Bromkalium, Braunstein und Schwefels. Wärme einwirkt, so verwandelt der überschüssige Sauerst. des Braunsteins das Kalium des Bromkaliums in Kali, mit welchem sich die Schwefels. zu schwefels. Kali verbindet, und das in Freiheit gesetzte Brom destillirt in die Vorlage über. Man kann auch das aus den Mutterlaugen der Salzsoolen durch Chlor ausgeschiedene Brom, ohne es zuvor mit Äther auszuziehen und mittelst Kali in Bromkalium verwandelt zu haben, sogleich durch Destillation der Lauge erhalten; allein man muß dann vorher das in der Flüssigkeit vorhandene Jod durch eine Kupferoxydauflösung herausfällen (S. Jod). Desfosses hat die Bereitungsart des Broms dahin verbessert, daß er die eingekochte Salzlauge, nachdem sich das Kochsalz herauskrystallisirt hat, mit Kalkhydrat vermischt und damit kochen läßt, die Flüssigkeit von der gefällten Bittererde abfiltrirt, durch Verdunsten concentrirt und dann daraus entweder mit Chlor und Äther, wie oben angegeben, oder mit Braunstein und Salzsäure das Brom abscheidet. Das Brommagnesium, welches beim Kochen der Lauge zum Theil zersetzt wird und Brom entweichen läßt, wird durch das Kalkhydrat in Bromcalcium und Talkerde umgewandelt, und da ersteres durch die Wärme allein keine Veränderung erleidet, so kann die Lauge ohne Verlust an Brom bis zur gehörigen Concentration verdunstet werden. Die Mutterlauge der Creutznacher Soole liefert Brom, wenn sie nach Löwig bis auf $\frac{1}{5}$ abgedampft, durch Krystallisation daraus die fremden Salze möglichst entfernt, und der flüssige Rückstand mit Schwefels. und Braunstein destillirt wird. Bei diesen Darstellungsarten des Broms entsteht häufig Chlorbrom, aus welchem sich das Brom ausscheiden läßt, wenn man die über dem Brom in der Vorlage stehende Flüssigkeit mit Baryterdehydrat sättigt, die Salzlauge bis zur Trockne verdunstet und zur Umwandlung des bei dem Salz befindlichen bromsauren Baryt in Brombaryum die Salzmasse so lange glüht, als sich Sauerstoffgas entwickelt, nachher mit absolutem Alkohol auszieht, der das Brombaryum auflöst, das Chlorbaryum aber zurückläßt und nun ersteres mit Schwefels. und Braunstein destillirt.

Das Brom ist eine schwarzbraune, in dünnen Schichten hyacinthrothe Flüssigkeit, von widrigem, höchst durchdringendem, dem Chlor ähnlichem Geruch und schärfer schrumpfendem Geschmack. Es besitzt ein sp. G. von 2,966, ist ein Nichtleiter der Electrizität, färbt die Haut und andere organische Substanzen gelb, später braun und erregt auf ersterer heftiges Brennen und Entzündung. Bei einer Temperatur —22—25° erstarrt es zu einer spröden, krystallinisch-blättrigen, bleigrauen, metallisch-glänzenden Masse, welche noch bei —12° fest bleibt. Es ist sehr flüchtig, verdunstet stark an der Luft, einen gelbbraunen Dampf verbreitend, kocht bei + 47° und bildet ein Gas, das die Farbe der salpetrigen Säure hat und über 5mal so schwer, als die atmosph. Luft ist. In diesem Gas brennt Phosphor und mehrere Metalle, die Flamme

einer Kerze verlöscht aber darin unter grünlichem Schein; es ist selbst nicht brennbar. Im Wasser löst sich das Brom nur wenig; aber Alkohol und besonders Äther nimmt es in beträchtlicher Menge auf, selbst Baumöl löst, wiewohl schwierig, etwas davon auf. Es sinkt aber, ohne aufgelöst zu werden, in Schwefels. unter, weshalb es recht gut in offenen Gefäßen unter einer Schicht dieser S. aufbewahrt werden kann. Es bleicht und entfärbt, gleich dem Chlor, gefärbte vegetabilische Substanzen, zerstört die Gerüche, Miasmen und Contagien auf dieselbe Weise, ja nach Löwig soll es selbst in letzterer Beziehung dem Chlor vorzuziehen seyn. Es wirkt giftig, verursacht eingeathmet ein dem von dem Chlorgase verursachten ähnliches Katarrhal-Leiden, welches aber nach einigen Stunden wieder verschwindet und überhaupt selten einen so hohen Grad erreicht. — Mit dem Wasser verbindet sich das Brom zu einem Hydrat. Man erhält es, wenn Brom mit wenig W. dem Frostpunct des letztern ausgesetzt wird, in hyacinthrothen, regelmäßigen Oktaedern oder in Blättchen, welche unter + 15° unverändert bleiben, darüber aber in Brom und Wasser zerfallen und aus 28 Th. Brom und 72 Wasser bestehen. Die Auflösung des Broms in Wasser ist orangeroth, mit einer Schichte Bromdampf bedeckt, riecht und schmeckt stark nach Brom und gefriert bei — 29° noch nicht. Durch gelindes Erwärmen entweicht alles Brom und durch längeres Aufbewahren, besonders im Lichte, verwandelt sich das Bromwasser, welches eben so bleicht, wie Chlorwasser, in Bromwasserstoffsäure durch Wasserzersetzung unter Entwicklung von Sauerstoffgas.

Zu den chemisch-einfachen Stoffen verhält sich das Brom, wie das Chlor, dem es überhaupt sehr ähnlich ist, und es geht mit ihnen Verbindungen ein, die in ihren Eigenschaften den entsprechenden Chlorverbindungen so gleich kommen, daß sie oft nur schwer davon zu unterscheiden sind. Hinsichtlich seiner Verwandtschaft zu den einfachen Stoffen steht es dem Chlor nach und wird daher von diesem aus seinen Verbindungen ausgetrieben. Dem Jod aber geht es hierin vor. Mit dem Sauerstoff verbindet es sich nicht unmittelbar; aber in Berührung mit einem Alkali bringt es, gerade wie Chlor, ein bromsaures Salz und ein Brommetall hervor. Die Bromsäure wird durch Fällung des bromsauren Baryts mit Schwefelsäure und Abdampfung der sauren Flüssigkeit dargestellt. Die concentr. Säure ist geruchlos, von rein saurem, nicht ätzendem Geschmack, röthet anfangs das Lakmus, bleicht aber später die Farbe aus. Sie läßt sich zum Theil unverändert überdestilliren; ein Theil wird aber in Brom und Sauerstoffgas zerlegt. Die mit Sauerstoff nicht gesättigten Sauerstoffsäuren und alle Wasserstoffsäuren zerlegen die Bromsäure schnell. Mit Basen bildet sie die bromsauren Salze, welche mit den chlorsauren Salzen große Ähnlichkeit haben und eben so verpuffen, wobei sie aber Bromdampf entwickeln. Wirkt aber Brom, auf dieselbe Weise, wie Chlor, auf verdünnte wässerige Alkalien, so entstehen den Chloralkalien ähnliche, bleichende Verbindungen. Die Bromsäure besteht aus 1 At. Brom und 5 At. Sauerstoff.

Mit Wasserstoff vereinigt sich das Atom ebenfalls, wiewohl nicht leicht direct, und bildet damit die sehr starke Bromwasserstoffsäure, Hydro-

bromsäure (Acidum hydrobromicum). Man kann diese Säure durch Zerlegung des Bromkaliums mit verdünnter Schwefelsäure bereiten, wo man sie aber mit Brom und schwefliger Säure verunreinigt erhält. Rein wird sie durch Erhitzen von Phosphor, Brom und wenig Wasser gewonnen, wobei Feuerentwicklung statt findet, und sich phosphorige Säure und Bromwasserstoffsäure bilden. Letztere entweicht als Gas und kann über Quecksilber aufgefangen werden. Der Phosphor oxydirt sich auf Kosten des Wassers, und der Wasserstoff desselben verbindet sich mit dem Brom. Die gasförmige Bromwasserstoffsäure ist hinsichtlich ihrer äußeren Eigenschaften eine dem salzsauren Gas ähnliche Wasserstoffsäure, welche einen demselben gleichkommenden Geruch und sauren Geschmack besitzt, an der Luft raucht, sauer reagirt, nicht zum Athmen tauglich ist und auf der Haut ein Jucken und Entzündung erregt. Chlor scheidet Brom daraus ab, sich in Salzsäure verwandelnd, und zu den Metallen und ihren Oxyden verhält sich die Bromwasserstoffsäure, wie die Salzsäure; nur von Sauerstoffgas wird es selbst in der Glühitze nicht zerlegt. Sie wird sehr rasch vom Wasser absorbirt und bildet damit, wenn es gesättigt ist, eine rauchende Flüssigkeit mit allen Eigenschaften einer concentrirten Säure. Die wässerige Bromwasserstoffsäure erhält man gewöhnlich, wenn man das auf obige Weise entwickelte Gas in Wasser leitet; oder wenn man Phosphor, Brom und viel Wasser zusammenbringt und die Bromwasserstoffs. von der Phosphorsäure abdestillirt, oder wenn man Bromwasser und wässerige Schwefelwasserstoffs. zusammen mischt, den gefällten Schwefel abfiltrirt und das Filtrat durch Abdampfen concentrirt. Die concentrirte Säure ist wasserhell, von 1,29 sp. Gew., raucht an der Luft stark, schmeckt stark sauer, sich übrigens, wie die gasförmige S., verhaltend. Mit Chlor oder Salpetersäure vermischt, wird sie gelb und löst in beiden Fällen Gold auf. Auch Brom löst sie in bemerklicher Menge zu einer rothgelben Flüssigkeit auf, die Gold auflöst. Mit den Basen verbindet sich die Bromwasserstoffsäure zu Brommetallen, welche in allen ihren Eigenschaften und Verhältnissen mit den Chlormetallen übereinkommen; nur entwickelt Chlor daraus Brom und der mit Silberauflösung erhaltene weiße Niederschlag (Bromsilber) ist nur in concentrirtem Ammoniak löslich. Auch unmittelbar verbindet sich das Brom mit den Metallen oft mit Licht und Wärmeentwicklung. Durch Zerlegung der Metalloxyde und Metalloxydsalze mit Brom und Bromwasserstoffs. erhält man ebenfalls Brommetalle (Bromsalze), die aber bis jetzt eben so wenig, als die Bromsäuren, officinell sind, doch wird in der neusten Zeit das Quecksilberbromür hie und da als Arzneimittel angewendet. Die Bromsalze sind bei gewöhnlicher Temperatur fest und nicht metallischglänzend, schmelzen entweder in der Hitze, oder verflüchtigen sich, oder erleiden gar keine Veränderung und sind zum Theil in Wasser auflöslich. Das Brom färbt die Stärke gelb, den Alkohol und Äther hyacinthroth und oxydirt Holz, Kork, Harze, flüchtige Öle ꝛc. mittelst seiner Verwandtschaft zum Wasserstoff und dadurch herbeigeführten Wasserzersetzung.

Das Brom geht mit Phosphor, Schwefel, Jod und Chlor eine Verbindung ein. Bromkohlenstoff entsteht nicht unmittelbar, sondern durch Zerlegung des Jodkohlenstoffs mit Brom und Trennung des Jodbromürs mit alkalischer Lauge. Diese Verbindung ist eine naphthaartige süßschmeckende Flüssigkeit, welche unter + 5 fest wird und dem Campher ähnlich ist. Beim Zusammentreffen von Brom und ölbildendem Gas, bei Einwirkung von Brom und Äther und Destillation der Mischung bildet sich ein Bromkohlenwasserstoff. Brom und Cyan gehen auch eine Vereinigung ein. Bromwasserstoffsäure und Phosphorwasserstoff geben eine krystallisirte Verbindung. — Leitet man Chlorgas in Brom und fängt man die sich entwickelnden Dämpfe in einer kühlgehaltenen Vorlage auf, so entsteht eine röthlichgelbe Flüssigkeit von durchdringendem Geruch und höchst widerlichem Geschmack, die sehr flüchtig ist und in ein dunkelgelbes dem Chloroxyd ähnliches Gas übergeht, in welchem mehrere Metalle zu Chlor und Brommetallen verbrennen. Mit Wasser bildet das Chlorbrom in der Kälte ein festes gelbes Hydrat. — Um Brom und Chlor zu trennen, hat Berzelius (d. Lehrbuch der Chemie N. Aufl. B. 1 S. 254) folgendes Verfahren angegeben: Man sättigt die wässerige Auflösung des chlorhaltigen Broms vollständig mit Chlorgas. Sollte sich das chlorhaltige Brom in einer salzhaltigen Flüssigkeit befinden, so destillirt man es mit gehöriger Vorsicht in eine Wasser enthaltende Vorlage ab, sättigt dann das Destillat zuerst mit Chlorgas und setzt so viel Ätzkali zu, bis die Flüssigkeit farblos ist. Hiebei bildet sich Chlorkalium nebst chlorsaurem und bromf. Kali. Die Lösung wird nun mit Silbersalpeter gefällt, wodurch Chlorsilber und bromsaures Silberoxyd niederfallen. Der ausgewaschene Niederschlag wird in einer verkorkten Flasche mit Barytwasser macerirt, wodurch sich in der Flüssigkeit bromf. Baryt bildet, ohne daß das Chlorsilber zersetzt wird. Nach Abdampfung des Barytwassers, welches in Überschuß angewandt worden seyn muß, erhält man krystall. bromsaure Baryterde; die, zur sichern Befreiung von jeder Spur von Chlorbaryum mit ein wenig Alkohol von 0,84 gewaschen werden kann; darauf verwandelt man sie durch Glühen in Brombaryum und zersetzt dieses dann durch Braunstein und Schwefelsäure. — Jod und Brom vereinigen sich in 2 Verhältnissen. Das feste Jodbromür entsteht, wenn Brom mit überschüssigem Jod zusammentrifft; das Jodbromid, eine dunkelbraune Flüssigkeit, entsteht beim Überschuß von Brom. Beide lösen sich in Wasser, ohne dasselbe zu zerlegen.

Bromkalium (Brometum kalii) dient zur Darstellung des Quecksilberbromürs und wird erhalten, wenn man zu Ätzkalilauge, welche vollkommen kohlensäurefrei seyn muß, so lange Brom setzt, bis die Flüssigkeit neutral geworden ist und eine etwas röthliche Farbe angenommen hat. Es hat sich jetzt nach der oben gegebenen Erklärung der hier statt findenden Einwirkung beider Stoffe, des Kali und des Broms, aufeinander Bromkalium und bromsaures Kali gebildet, die beide in Wasser lösliche Verbindungen darstellen. Die Flüssigkeit wird zur Trockne verdunstet, das trockne Salz geglüht, um das bromsaure Kali zu zerstören, so daß die ganze Salzmasse jetzt bloß aus Brom-

kalium besteht. Man löst das geglühte Salz nach dem Erkalten in Wasser auf, filtrirt die Auflösung und befördert dieselbe durch Verdampfen zur Krystallisation. Das Bromkalium krystallisirt in weißen durchsichtigen Würfeln oder 4seitigen Tafeln und ist dem Chlorkalium so ähnlich, daß man es durch bloßes Ansehen schwer von diesem unterscheiden kann. Sein Geschmack ist stechend salzig; es decrepitirt in der Hitze und schmilzt dann, ohne zersetzt zu werden. An der Luft ist es beständig und sowohl in Wasser, als in Alkohol auflöslich. Es besteht aus gleichen Atomen Brom und Kalium. Vom Chlorkalium läßt es sich dadurch unterscheiden, daß Chlor daraus Brom abscheidet, welches an seinem Geruch und seiner braunrothen Farbe leicht erkannt werden kann.

Bromquecksilber (Brometum hydrargyri, Hydrargyrum bromatum) wird in neuerer Zeit als Arzneimittel angewendet. Quecksilber und Brom verbinden sich in 2 Verhältnissen, zu Bromür und Bromid, wovon ersteres dem Quecksilberchlorür, und letzteres dem Quecksilberchlorid ähnlich ist. Das Quecksilberbromür (Brometum hydrargyrosum) fällt beim Zusatz einer Auflösung des sauren salpetersauren Quecksilberoxyduls als ein weißes Pulver zu Boden und kann auch erhalten werden, wenn ein Gemenge von 36 Theilen Quecksilberbromid und 20 Theilen Quecksilber der Sublimation unterworfen wird, wo es sich in weißen, faserigen Krystallen sublimirt. Das Quecksilberbromid (Brometum hydrargyricum, Hydrargyrum bibromatum) bildet sich beim Zusammentreffen von Brom mit Quecksilber unter Feuererscheinung. Man kann es auf verschiedene Weise bereiten: 1.) durch Sublimation eines Gemenges von gleichen Atomen schwefelsauren Quecksilberoxyds und Bromkaliums; 2.) durch so lange fortgesetztes Schütteln von Quecksilber mit Brom und Wasser, bis die braune Farbe der Flüssigkeit und das Quecksilber verschwunden sind, sodann durch Kochen mit Wasser, Filtriren der heißen Lösung und Krystallisation derselben; 3.) durch Auflösen von rothem Quecksilberoxyd in Bromwasserstoffsäure und Krystallisation der filtrirten Lösung, und 4.) auch durch doppelte Wahlverwandtschaft, indem man eine verdünnte salpetersaure Quecksilberoxydlösung mit einer Auflösung von Bromkalium versetzt, das Salzgemenge zur Trockne abdampft, den Rückstand mit kochendem Alkohol auszieht, der das Quecksilberbromid auflöst, und die Auflösung zur Krystallisation befördert. Ragazzini (Ph. Centr. B. 1835. S. 291) empfiehlt die gebrannten Schwämme auf Quecksilberbromid zu benutzen, indem diese durch Behandlung mit schwefelsaurem Quecksilberoxyd unlösliches Quecksilberjodid und auflösliches Quecksilberbromid geben, welches letztere man nur durch Wasser auszuziehen, zur Trockne abzudampfen und durch Sublimation zu reinigen habe. Dieses Verfahren dürfte jedoch keine praktische Anwendung finden. Das Quecksilberbromid bildet entweder plattgedrückte 4seitige Säulen oder krystallisirt in silberweißen, dünnen, glänzenden Blättchen, hat einen scharf metallischen Geschmack und wirkt auf den thierischen Organismus als ein starkes Gift. In kaltem Wasser ist es sehr schwer löslich; 4 bis 5 Theile kochendes Wasser lösen zwar 1 Theil desselben auf, allein beim Erkalten scheidet es

sich größtentheils wieder aus; nach Lassaigne (J. d. Ch. med. Avr. 1836. S. 177) lösen jedoch 100 Th. W. von + 9 1,05 davon auf; Alkohol und noch mehr Äther lösen es leicht auf. In der Hitze kommt es in Fluß und verflüchtigt sich dann unzersetzt. Nach v. Bonsdorff verbindet sich das Quecksilberbromid mit electropositiven Brommetallen zu bromquecksilbersauren Brommetallen.

Beide Bromquecksilberpräparate sind den entsprechenden Chlorquecksilbersalzen so ähnlich, daß sie nur durch die Eigenschaft, bei Behandlung mit Chlor braunrothe Dämpfe von Brom zu geben, davon zu unterscheiden sind. Quecksilberbromid erleidet aber vom chromsauren Kali keine Veränderung, während Quecksilberchlorid aus seiner Lösung nach einiger Zeit gelblichroth gefällt wird. Man kann sich daher dieses Reagens bedienen, um Brom und Bromverbindungen auf Chlorgehalt zu prüfen. Will man z. B. wissen, ob Bromkalium nicht Chlorkalium oder Chlornatrium enthalte, so vermenge man das Salz mit gleichen Theilen Quecksilbervitriol und Braunstein und unterwerfe das Pulver in einem Kölbchen einer Sublimation. Wird jetzt der erhaltene Sublimat, mit einer Lösung von chromsaurem Kali betröpfelt, mit rothen Punkten gefärbt, so ist in dem Sublimat Quecksilberchlorid vorhanden. Das Reagens darf man aber nur in geringem Verhältnisse tropfenweise anwenden, um die rothen Punkte deutlich zu beobachten, weil bei einem Überschusse desselben die Farbenveränderung gelb ins Grüne und Blaue übergehend ausfällt. Die wässerige Auflösung des Quecksilberbromids bildet zwar mit Eiweiß gleich dem Quecksilbersublimat eine Verbindung; diese bleibt aber bei einer 30fachen Verdünnung der Lösung, bei welcher der Sublimat noch Trübung und Fällung erzeugt, aufgelöst.

Caffein. Caffeum.

In den Caffeebohnen findet sich ein eigenthümlicher Stoff, der sich daraus abgesondert darstellen läßt und den Namen Caffein, Caffeesubstanz erhalten hat. Man kann denselben sowohl aus dem gebrannten, als ungebrannten Caffee auf verschiedene Weise ausscheiden; die einfachste besteht in der von Runge zuerst angegebenen und dann von Pfaff (Schw. Jour. LXI. S. 487) verbesserten Methode. Roher, gröblich zerstoßener, arabischer Caffee oder Caffee von Portorico (damit der Caffee gepulvert werden kann, wird er vorher mit so viel Wasser, bis er bedeckt ist, übergossen, dann damit zum Sieden erhitzt und nun in gelinder Wärme unter stetem Umrühren beinahe ganz ausgetrocknet, welches nachher völlig in einem gelind erwärmten Ofen geschieht) wird durch Übergießen mit kochendem dest. Wasser, Stehenlassen in gelinder Digestionswärme, Auspressen der Flüssigkeit und Wiederholung dieser Arbeit erschöpft, wozu bei Anwendung von 6 Pfund Caffee 5 Ausziehungen, die 3 ersten mit 18 Pfund, die beiden letzten mit nur 9 Pf. Wasser, erforderlich sind. Sämmtliche zusammengegossene Auszüge werden nun zuerst nach dem Filtriren mit einer Auflösung von Bleizucker, dann, wenn