chemischen Präparate nach den Vorschriften der Landespharmacopoe dargestellt werden, in noch mehren Fällen kann jedoch auch auf anderen Wegen dasselbe chemische Präparat erzielt werden, welches zu beurtheilen aber nur ein erfahrener und gebildeter Pharmaceut im Stande ist.

Erste Abtheilung.

Anorganisch-chemische Präparate.

A. Einfache Stoffe.

(Chemische Elemente, Elementa, unzerlegte Körper.)

a) Nichtmetalle.

(Einfache nichtmetallische Körper, Metalloide.)

Diese stimmen darin mit einander überein, dass ihnen der metallische Glanz fehlt und dass sie Nichtleiter der Electricität sind. Wie überall in der Natur muss man die Grenzen auch hier nicht zu scharf gebildet glauben, da sich stets Uebergänge durch Mittelglieder bemerklich machen. So hat Jod so viele Eigenschaften mit anderen Metalloiden gemein, dass es mit Recht in diese Abtheilung zu stehen kommt; der Kohlenstoff ist als Diamant ein Nichtleiter und als Graphit ein Leiter der Electricität.

Die Verbindungen der Nichtmetalle mit dem Sauerstoff sind meist Säuren.

Uebersicht der officinellen Nichtmetalle nach Gruppen.

I. Permanente Gase.	II. Halogene.	III. Gruppe.	IV. Gruppe.
Sauerstoff.	Chlor.	Schwefel.	Kohlenstoff.
Wasserstoff.	Brom.	(Selen.)	Bor.
Stickstoff.	Jod. (Fluor.)	Phosphor.	Silicium.

Sauerstoff.

Oxygenium. Oxygéne. Oxygen.

Synonyme: Lebensluft, säureerzeugender Stoff, dephlogistisirte Luft.

Symbol: O. Aequivalent = 8 (wenn H = 1).

Entdecker: Priestley und Scheele, fast gleichzeitig und unabhängig von einander im Jahre 1774 und 1775.

Vorkommen. Er bildet dem Gewichte nach etwa $^1/_5$ (genauer 23 Procent) der uns umgebenden Atmosphäre, $^8/_9$ des Wassers und vielleicht $^1/_3$ der ganzen Erde, da er ein Bestandtheil aller Erden und Gebirgsarten ist. Auch der grösste Theil der organischen Körper ist sauerstoffhaltig.

Darstellung des Sauerstoffgases.

1) Durch heftiges Rothglühen des gepulverten Braunsteins.

Unter den natürlichen Oxyden des Mangans eignet sich der Pyrolusit MnO^2 am besten hierzu. Er ist grau metallglänzend, strahlig krystallinisch und gibt ein graues Pulver. (Der Manganit, Mn^2O^3,HO krystallisirt ähnlich, gibt aber braunes Pulver.

Der Psilomelan oder das Hartmanganerz Mn^2O^3 ist unkrystallinisch, dicht und hart. Dem käuflichen Braunstein sind gewöhnlich Schwerspath (BaO,SO^3), kohlensaurer Kalk, kohlehaltige Substanzen und gewöhnlich kleine Mengen Salpeter beigemengt; sodann etwas chemisch gebundenes Wasser.

Als Glühgefäss dient am besten eine schmiedeeiserne Quecksilberflasche, mit eingeschliffenem eisernen Entwickelungsrohr. Für kleinere Mengen dient ein kurzer unten zugeschweisster Flintenlauf, mit Gasentwickelungsrohr verbunden. Verwerflich sind irdene Retorten, wegen ihrer Porosität.

Die Mündung der Gasleitungsröhre wird unter das Wasser der pneumatischen Wanne geleitet und das Sauerstoffgas in mit Wasser gefüllten Flaschen aufgefangen.

Die zuerst erscheinenden Gasblasen rühren von der in den Gefässen enthaltenen atmosphärischen Luft her. Die Entwickelung

des reinen Sauerstoffgases gibt sich an dem Entflammen eines an die Mündung gehaltenen glimmenden Holzspahns zu erkennen.

Dieser Zeitpunkt ist abzuwarten, bevor man die zum Auffangen bestimmten Flaschen über die Mündung des Rohres stürzt.

Die Arbeit ist als beendigt anzusehen, wenn bei fortgesetztem lebhaften Erhitzen nur noch einzelne Gasblasen emporsteigen.

Vorgang: Der reine Braunstein gibt bei'm Glühen höchstens $^1/_3$ seines Sauerstoffgehaltes her, nach der Gleichung:

$$\begin{array}{ccccc} 3\ MnO^2 & = & Mn^3O^4 & + & 2\ O \\ 3 \cdot (27{,}6 + 2 \cdot 8) & = & (3 \cdot 27{,}6 + 4 \cdot 8) & + & (2 \cdot 8) \\ 130{,}8 & = & 114{,}8 & + & 16 \end{array}$$

100 Theile Braunstein können sonach höchstens 12,232 Gew. Th. Sauerstoffgas geben.

Diesem Sauerstoffgas kann Stickgas, Kohlensäure und Stickoxydgas beigemengt sein, weshalb man vor dem Glühen den Braunstein durch Waschen mit Wasser von seinen salpetersauren Salzen zu befreien und Sorge zu tragen hat, einen von kohlensaurem Kalk und kohligen Theilen freien Braunstein anzuwenden.

2) Durch Erhitzen von feingepulvertem Braunstein mit concentrirter Schwefelsäure in einer Glasretorte und angefügter Gasentwickelungsröhre.

Nach der Gleichung $MnO^2 + HO,SO^3 = MnO,SO^3 + HO + O$ erhält man 18,3 Procent Sauerstoffgas. Da der Braunstein mitunter Chlorcalcium und die Schwefelsäure zuweilen Salzsäure enthält, so kann diesem Sauerstoffgase etwas Chlor beigemischt sein, durch Schütteln des Gases mit Kalkmilch zu entfernen. Auch Stickoxyd aus den Verunreinigungen der Schwefelsäure und des Braunsteins.

Da die benutzten gläsernen Tubulatretorten leicht springen, so ist diese Methode weniger vortheilhaft, als es den Anschein hat.

3) Durch Erhitzen von chlorsaurem Kali bis zum Glühen, wobei das Salz allen Sauerstoff abgibt unter Zurücklassung von Chlorkalium.

$$\begin{array}{ccccc} KO,ClO^5 & = & KCl & + & 6\ O \\ (39 + 8 + 35{,}5 + 5 \cdot 8) & = & (39 + 35{,}5) & + & 6 \cdot 8 \\ 122{,}5 & = & 74{,}5 & + & 48 \end{array}$$

100 Gewichtstheile des Salzes geben dabei 39,18 Procent sehr reines Sauerstoffgas, dem nur eine Spur Chlorgas beigemengt ist. Anfangs bildet sich eine gewisse Menge von überchlorsaurem

Kali neben Chlorkalium; später wird das Salz völlig in Chlorkalium und Sauerstoffgas zersetzt.

$$2\ (KO,ClO^5) = KO,ClO^7 + KCl + 4\ O$$
$$KO,ClO^7 = KCl + O^8$$

Das chlorsaure Kali wird in einer mit Gasentwickelungsrohr verbundenen Glasretorte über Kohlenfeuer oder über der Gas- oder Weingeistflamme erhitzt. Das Salz schmilzt und entwickelt bei anfangender Rothglühhitze unter heftigem Aufblähen Sauerstoffgas, weshalb nach Bucholz die Retorte nur zu $^1/_{16}$ mit dem Salze gefüllt sein darf. Das Gasleitungsrohr muss hinreichend weit sein, damit das Gefäss nicht durch das heftig nachdrängende Gas zersprengt werde.

Zusatz von etwas fein zerriebenem reinen Braunstein befördert die Entwickelung des Sauerstoffgases aus dem chlorsauren Kali. Dieses Salz muss vollkommen frei von allen Verunreinigungen mit organischen Körpern (Papier, Holzstückchen, kohliger Substanz des Braunsteins) sein, weil sonst bei'm Erhitzen Explosionen eintreten. Das anfangs dünnflüssige Salz wird immer zäher und schäumt, während sich zuletzt aller Sauerstoff als Gas entwickelt.

4) Durch Glühen von Salpeter. Gibt ein sehr unreines Gas, namentlich durch Stickgas verunreinigt. Dabei werden die Glasretorten von dem freigewordenen Kali durch Bildung von kieselsaurem Kali zerstört.

5) Durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure, auf zweifach chromsaures Kali. 3 Theile des letzteren und 4 Theile englische Schwefelsäure werden zusammen in einer geräumigen Retorte erhitzt. Es hinterbleibt Chromalaun.

6) Durch Glühen von rothem Quecksilberoxyd.

$$HgO = Hg + O$$
$$(100 + 8) = 100 + 8$$

Gibt nur 7,4 Procent Sauerstoffgas, untauglich zum medicinischen Gebrauche, da es mit Quecksilberdampf und Untersalpetersäuredampf verunreinigt sein kann.

7) Aus Baryumhyperoxyd durch Erhitzen desselben im Wasserdampf bei Rothglühhitze.

Sauerstoffgas entwickelt sich aus allen grünen Organen lebender Pflanzen im Sonnenschein, wobei die letzteren die Kohlensäure zerlegen.

Eigenschaften. Der Sauerstoff ist ein elastisch flüssiger Körper, der bis jetzt durch Druck oder Erkaltung in keinen anderen Aggregatzustand übergeführt werden konnte und daher zu den permanenten Gasen gehört. Das Gas ist ohne Farbe, Geruch und Geschmack. Im Vergleiche mit atmosphärischer Luft ist es etwas schwerer als diese und zeigt ein spec. Gew. = 1,1056. Ein Liter Sauerstoffgas von 0° C. bei 0,76 M. Druck wiegt 1,4298 Gramme, während 1 Liter atmosphärischer Luft unter gleichen Umständen nur 1,2932 Gramme wiegt (Regnault). 100 preuss. Cubikzoll Sauerstoffgas wiegen bei 0° R. 41,55 Gran preuss. Von gewöhnlichem Wasser wird Sauerstoff kaum aufgelöst (kaum absorbirt); durch Kochen von seiner Luft befreites Wasser nimmt nur ohngefähr 3½ Procent seines Volumens Sauerstoffgas auf. Der Sauerstoff ist besonders durch seine Verwandtschaft zu fast allen übrigen Elementen ausgezeichnet. Die Verbindung mit denselben geht entweder langsamer oder schneller vor sich, oft unter Entwickelung von Wärme und Licht und heisst dann das Verbrennen. Diese Verbrennungserscheinungen zeigen sich besonders lebhaft in reinem Sauerstoffgase. Glimmende organische Körper brennen im Sauerstoffgase mit grosser Lebhaftigkeit; glühender Eisendraht brennt mit hellem Lichte unter Funkensprühen und angezündeter Phosphor mit blendend weissem Lichte.

Das Sauerstoffgas der atmosphärischen Luft dient zur Unterhaltung des Lebensprocesses, indem dasselbe beständig von den Lungen bei'm gewöhnlichen Athmungsprocesse aufgenommen wird. Durch längere Einathmung des reinen Sauerstoffgases wirkt es auf's thierische Leben nachtheilig ein. Das Sauerstoffgas ist nothwendig zur Unterhaltung der Verbrennungsprocesse. Um Verbrennung hervorzubringen, muss der brennende Körper bis auf einen gewissen Grad erhitzt werden, der bei einem Körper, z. B. bei Phosphor niederiger ist, als bei anderen, z. B. Kohle. Eine glühende Kohle kann den Dampf des Schwefelkohlenstoffs entflammen, aber nicht den Aetherdampf (Berthelot). Wenn die Temperatur, welche ein Körper bei'm Verbrennen erzeugt, höher ist als die, bei welcher er sich entzündete, so brennt er fort, bis er ganz verzehrt ist; ist die durch sein Verbrennen erzeugte Temperatur nicht so hoch, als die zur Entzündung desselben erforderliche, so hört das Verbrennen auf, wenn nicht von Aussen Wärme hinzugeführt wird. Derselbe Fall tritt ein, wenn man brennende Körper abkühlt. Da das Verbrennen der Körper eine Verbindung derselben mit Sauerstoff, eine Oxy-

dation ist, so muss, um dasselbe zu unterhalten, beständig neuer Sauerstoff oder atmosphärische Luft zum brennenden Körper zugeführt werden. Nach diesen Grundsätzen müssen unsere Oefen construirt sein, wenn sie das Brennen gehörig unterhalten, Zug haben sollen. Die verbrennenden Elemente der Heizmaterialien sind Kohlenstoff und Wasserstoff, welche sich mit dem Sauerstoff der Luft zu Kohlensäure und Wasserdampf verbinden, die dann gasartig als ein heisser Luftstrom aus dem Schornsteine entweichen und immer neuen Schichten von atmosphärischer Luft Platz machen.

Anwendung des Sauerstoffgases bei Wiederbelebungsversuchen Scheintodter (Ertrunkener u. s. w.).

Prüfung des Sauerstoffgases. Reines Sauerstoffgas ist farblos durchsichtig, wie atmosphärische Luft. In seiner gewöhnlichen Modification ist es geruchlos.

Als Ozon (erregtes, riechendes Sauerstoffgas, wie es durch Electrisiren des gewöhnlichen Sauerstoffgases erhalten wird), besitzt es einen phosphorischen Geruch und die Fähigkeit, Jodkalium-Stärkekleister und Guajacharzlösung zu bläuen, welche Eigenschaften dem gemeinen Sauerstoffgase abgehen. Während das letztere auf blankes Silber ohne Wirkung ist, schwärzt Ozon das Silber.

Das reine gewöhnliche Sauerstoffgas ist geschmacklos und kurze Zeit ohne Beschwerde athembar.

Es unterhält lebhaft die Verbrennung von glühender Kohle, brennendem Schwamm, Lichtern, Holz, Schwefel, Phosphor, Eisen u. s. w.

Es wirkt nicht auf blaues oder geröthetes Lackmuspapier, nicht auf gelbes Curcumapapier.

Es trübt weder das Kalkwasser, noch den Bleiessig, weder Barytwasser noch Chlorbaryum, weder Silberoxyd- noch Quecksilberoxydullösung. Die genannten Reagentien dienen deshalb zur Erkennung beigemengter Kohlensäure, Salzsäure, Chlor und schwefliger Säure.

Mit Eisenvitriollösung geschüttelt bewirkt es keine Farbenveränderung derselben. (Bei Anwesenheit von Stickoxyd oder Untersalpetersäure wird die Eisenvitriollösung verdunkelt.)

Reines Sauerstoffgas bleicht nicht die Indiglösung (bei Chlorgehalt tritt Bleichung ein).

Von einer Schwefelleberlösung muss das Sauerstoffgas vollständig verschluckt werden; desgleichen durch ein Gemisch von Kalilauge und Pyrogallussäure (beigemengtes Stickgas bleibt gasförmig zurück,

gemengt mit Spuren von Kohlenoxydgas, entstanden durch Zersetzung der Pyrogallussäure).

Wasserstoff.

Hydrogenium. Hydrogène. Hydrogen.

Syn.: Brennbare Luft. Phlogiston.

Symb. H. Aequivalent = 1 (wenn Sauerstoff, O = 8).

Entdecker. Cavendish im Jahre 1781.

Vorkommen. Im freien Zustande tritt er bei gewissen Fäulnissprocessen auf, begleitet von Wasserstoffverbindungen des S, P, N und C. Mit Sauerstoff verbunden, bildet er das Wasser, mit Cl die Salzsäure, mit S den Schwefelwasserstoff, mit P den Phosphorwasserstoff, mit N das Ammoniak, mit C das Sumpfgas, ölbildendes Gas u. s. w., und ist ein Bestandtheil fast aller organischen Körper; die brennbarsten sind daran am reichsten.

Darstellung des Wasserstoffgases. Aus dem Wasser lässt sich Wasserstoffgas abscheiden

1) durch galvanische Electricität;
2) durch Einwirkung gewisser Metalle bei gewöhnlicher oder bei erhöhter Temperatur. Bei gewöhnlicher Temperatur zerlegen, z. B. Kalium, Natrium, Calcium, Baryum, Strontium, das Wasser;
   bei erhöhter Temperatur die Erdmetalle, Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel, Chrom, Uran, Molybdän, Zink, Zinn.

$$K + 2HO = KO, HO + H;$$
$$3\,Fe + 4\,HO = Fe^3O^4 + 4\,H;$$

3) durch Einwirkung gewisser Metalle bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur auf Wasser, welches entweder alkalisch gemacht oder angesäuert wurde.

Alkalisches Wasser mit Zink und Eisenfeile behandelt, gibt Wasserstoffgas:

$$Zn + (KO, HO) = (KO, ZnO) + H.$$

Angesäuertes Wasser entwickelt Wasserstoffgas beim Zusammentreffen mit Magnium, Erdmetallen, Eisen, Kobalt, Nickel, Mangan, Zink, Kadmium, Zinn. Zum Ansäuern dient vorzüglich verdünnte Schwefelsäure, zuweilen auch Salzsäure. Salpetersäure taugt hiezu nicht.

Das gewöhnlichste Verfahren zur Darstellung von Wasserstoffgas ist, 1 Theil gekörnten Zinks in einer Gasentbindungsflasche mit einem Gemisch aus 1½ Theilen concentrirter Schwefelsäure und 8 Theilen Wasser zu übergiessen und das entweichende Wasserstoffgas in geeigneten Gefässen über Wasser oder Quecksilber aufzufangen:

$$Zn + (HO, SO^3) = (ZnO, SO^3) + H$$
$$32{,}5 + 49 = 80{,}5 + 1.$$

In diesem so wie in allen folgenden Fällen, wo Schwefelsäure mit Wasser gemischt werden soll, wird erstere zu letzterem gegossen und zwar, indem man das Wasser durch Rühren in eine wirbelnde Bewegung bringt und während dem Rühren die Schwefelsäure in einem dünnen Strahle zugiesst. Es entwickelt sich hierbei viel Wärme; sind grosse Quantitäten zu mischen, so setzt man das Gefäss in kaltes Wasser.

Wasserstoff wird auch frei, wenn Wasserdämpfe über, in einer Röhre zum Glühen gebrachtes Eisen geleitet werden. Das eine Ende der Röhre verbindet man luftdicht mit einem Gefässe, worin Wasser zum Sieden gebracht wird und das andere Ende mit einer gebogenen und unter das Wasser der Wanne geleiteten Röhre.

Reinigung des Wasserstoffgases. Das so dargestellte Gas kann durch Stickoxyd, schweflige Säure, Arsenwasserstoffgas, Kohlenwasserstoffgas, Spuren von Zink, Schwefelwasserstoffgas und salzsaures Gas verunreinigt sein, wenn eine unreine Schwefelsäure oder unreine Metalle zur Darstellung dienten. Man leitet das unreine Gas nach Stenhouse durch ein 10 Zoll langes, 1¼ Zoll im Durchmesser haltendes Glasrohr, das mit erbsen- bis bohnengrossen Stückchen frischgeglühter Holzkohle gefüllt ist, so dass der Durchgang des Gases nicht merklich gehindert wird. Dieses Kohlenrohr schaltet man zwischen die Ausmündungsröhre des Gasentwickelungsapparates und die Waschflasche ein. So erhält man das Wasserstoffgas geruchlos. (Auch Kohlensäuregas lässt sich so geruchlos machen.)

Von Schwefelwasserstoffgas befreit man das Gas durch Waschen mit salpetersaurem Bleioxyd, von Arsenwasserstoffgas und HS durch Behandlung mit einer Lösung von schwefelsaurem Silberoxyd. (Dumas.) Diese Waschflüssigkeiten vertheilt man auf Stückchen Glas oder Bimsstein in Uförmige Röhren.

Zur weiteren Reinigung dienen Kalilauge, Aetzkali in Stücken, concentrirte Schwefelsäure und wasserfreie Phosphorsäure (die letztere um das Wasser zu entfernen).

Wasserstoffgas auf solche Weise gereinigt, diente Dumas zu Ermittelung des Wasserstoffäquivalentes.

Ist das Zink und die Schwefelsäure unrein, so entwickelt sich das Wasserstoffgas rascher, als aus reinen Materialien; man beschleunigt die Gasentwickelung, indem man zu dem Zink und der verdünnten Schwefelsäure einige Tropfen einer Lösung von chemisch reinem Kupfervitriol bringt.

Eisen, namentlich Gusseisen, liefert ein sehr unreines Wasserstoffgas, welches mit Schwefel, Phosphor, Arsen und Kohlenstoff verunreinigt ist.

Eigenschaften. Der Wasserstoff ist ein permanentes Gas, ohne Farbe, Geruch und Geschmack. Er ist der leichteste aller Körper. Mit der atmosphärischen Luft verglichen, ist er 14½ Mal leichter als diese, 16mal leichter als Sauerstoffgas, oder hat ein spec. Gew. = 0,0693. 100 Cub.-Zoll Preuss. wiegen 2,59 Gran Preuss. Zum Unterhalten des Athmens und Brennens ist er untauglich; er selbst ist entzündlich, brennt mit gelblicher Flamme, unter Entwickelung sehr grosser Hitze, da er unter allen Körpern die grösste Menge Sauerstoff zum Verbrennen nöthig hat (auf 1 Gewichtstheil H 8 Gewichtstheile O).

Das Wasser absorbirt 4,6 Procent seines Volumens Wasserstoffgas bei 22°,5 C.

Mit dem Sauerstoff bildet der Wasserstoff zwei Oxyde:

1) Wasser . . . . = HO
2) Wasserstoffhyperoxyd = HO^2.

Prüfung auf seine Reinheit. Sie ergibt sich aus dem bei der Reinigung Gesagten. Es muss geruchlos sein, darf Blei- und Silberlösungen nicht schwärzen. Durch glühende enge Glasröhren geleitet, darf es kein Arsenmetall absetzen; das aus enger Oeffnung strömende Gas darf angezündet auf einer Porzellantasse keine Flecken geben und das entstandene Wasser muss neutral, nicht sauer reagiren. Reines Wasserstoffgas mit seinem halben Volumen Sauerstoffgas gemischt und in einer starken Glasröhre über Quecksilber mittelst des electrischen Funkens entzündet, muss völlig verschwinden und zu Wasser verbrennen.

Anwendung. Man hat medicinisch das Wasserstoffgas, vermischt mit atmosphärischer Luft zum Einathmen angewandt. Es dient ferner zu manchen chemischen Operationen, namentlich zu Reductionen

von Metalloxyden in der Hitze zu Metallen, z. B. $Fe^2O^3 + 3H = 2 Fe + 3 HO$ (Ferrum hydrogeni roeductum) und zur Füllung von Luftballons.

Osann's erregter Wasserstoff fällt Silber aus Silberlösungen; nach Beketoff nur unter starkem Drucke in verschlossenen Glasröhren.

Döbereiner's Wasserstoff-Zündmaschine.

Stickstoff.

Nitrogenium. Azote.

Syn.: Salpeterluft, Azot, Zoogenium.

Symb. N. Aequivalent = 14 (wenn Salpetersäure = NO^5 und Ammoniak = H^3N).

Entdecker. Rutherford im Jahre 1772.

Vorkommen. Der Stickstoff macht einen Bestandtheil der Atmosphäre aus und ist hierin zu 77 Gew. Procent enthalten. Er ist ein wesentlicher Bestandtheil der meisten thierischen Körper, mit Ausnahme der Fette. Auch in vielen Pflanzenstoffen (im Eiweissstoff, in den Alkaloiden etc.) vorhanden. Im Ammoniak, in der Salpetersäure, im Cyan u. v. a. V.

Darstellung des Stickgases.

1) aus atmosphärischer Luft. Man entzieht derselben das Sauerstoffgas entweder durch verbrennenden Phosphor, oder durch gelöste Schwefelleber, oder durch überschüssiges Stickoxydgas, dessen Rest man durch Schütteln mit einer Lösung von Eisenvitriol entfernt.

Mittelst Phosphors. Ein Schälchen von dünnem Eisenblech, auf einem Korke befestigt, lässt man auf Wasser schwimmen, legt in dasselbe ein Stückchen Phosphor, das man entzündet, und stürzt rasch eine ziemlich hohe Glasglocke so über den brennenden Phosphor, dass der Glockenrand unter Wasser befindlich ist. Die nach dem Erlöschen des Phosphors in der Glocke befindliche Luft ist Stickstoff (Stickgas), noch mit etwas Phosphordampf verunreinigt, und desshalb medicinisch unbrauchbar.

Erklärung. Die atmosphärische Luft ist ein Gemenge von $^1/_5$ Sauerstoff und $^4/_5$ Stickstoff (genauer: von 21 Volumprocenten Sauerstoffgas und 79 Volumprocenten Stickgas, oder von 23 Gewichtsprocenten Sauerstoffgas und 77 Gewichtsprocenten Stickgas.

Wenn Phosphor unter einer mit atmosphärischer Luft gefüllten Glocke verbrannt wird, so dauert diess bei hinreichendem Phosphor so lange, bis aller Sauerstoff der Luft verschwunden ist. Dieser bildet mit dem verbrannten Phosphor Phosphorsäure und phosphorige Säure, welche sich im Sperrwasser der Glocke auflösen. Das Sperrwasser steigt in der Glocke auf und füllt ungefähr $^1/_5$ ihres Raumes, gleich dem Volum des verschwundenen Sauerstoffgases, an; der Stickstoff bleibt gasförmig zurück.

Nach Dumoulin werden 100 Volumen atmosphärische Luft mit 42 Volumen Wasserstoffgas gemengt, das Gemenge wird durch Schütteln mit Kalilauge von Kohlensäure befreit und über Platinschwamm geleitet. Es wird alles Sauerstoffgas (21 Volumen) mit allem Wasserstoffgas (42 Volumen) zu Wasser vereinigt (indem immer 2 Volumen Wasserstoffgas mit 1 Volumen Sauerstoffgas zusammentreten) und alles Stickgas bleibt übrig.

Auch beim Hinüberleiten von atmosphärischer Luft über glühendes metallisches Kupfer erhält man das Stickgas derselben rein, während das Kupfer den Sauerstoff bindet.

2) Aus Ammoniak. Man leitet Chlorgas durch mässig verdünnte Aetzammoniakflüssigkeit.

$$4\ H^3N + 3\ Cl = 3(H^4NCl) + N.$$

Gefahr bei diesem Versuche, wegen möglicher Bildung von Chlorstickstoff, der leicht explodirt. Diesem Stickgas ist etwas Sauerstoffgas beigemengt.

3) Aus salpetersaurem Ammoniak. Nach Maumené erwärmt man 75 Gramme trockenes salpetersaures Ammoniak und 25 Gramme trockenes Chlorammonium mit 400 Grammen trockenem Quarzsand. Es entwickelt sich ein Gemenge von 26 Liter Stickgas und 5 Liter Chlorgas, welches letztere durch Schütteln mit Kalkmilch entfernt wird.

$$2\ (H^4NO,NO^5) + H^4NCl = 12\ HO + Cl + 5\ N.$$

4) Aus salpetrigsaurem Ammoniak. Nach Corenwinder leitet man in Aetzkalilauge von 1,38 specifischem Gewicht die Dämpfe, welche bei Einwirkung von 10 Theilen Salpetersäure auf 1 Theil Stärkemehl sich bilden, bis die Flüssigkeit sauer reagirt, und setzt nun so viel Aetzkalilauge zu, dass das Gemisch deutlich alkalisch reagirt. Diese Lösung enthält hauptsächlich salpetrigsaures Kali und kann unzersetzt aufbewahrt werden. Um daraus Stickgas zu entwickeln, fügt man zu 1 Volumen derselben 3 Volumen einer kalt gesättigten Salmiaklösung und erwärmt gelinde. Das ent-

wickelte Stickgas befreit man von etwas anhängendem Ammoniakgas durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure. Das so erhaltene Gas ist nun vollkommen rein. Beim Erhitzen einer Lösung des salpetrigsauren Ammoniaks erhält man ebenfalls reines Stickgas, allein das genannte Salz ist schwieriger darzustellen.

$$KO, NO^3 + H^3 N, HCl = KCl + 4 HO + 2 N.^{*)}$$

Reinigung. Das Stickgas kann durch Chlorgas, Phosphordampf, Ammoniakgas, Stickoxydgas, Schwefelwasserstoffgas, Kohlensäuregas und Reste von Sauerstoffgas verunreinigt sein. Durch Schütteln mit Kalkmilch, Bleizuckerlösung, Eisenvitriollösung und verdünnter Schwefelsäure wird es gereinigt. Zu medicinischen Zwecken wird das nach Corenwinder dargestellte den Vorzug verdienen.

Eigenschaften des Stickgases. Farbloses, geruchloses, permanentes Gas von 0,972 specifischem Gewicht (atmosphärische Luft = 1,000 angenommen). 100 Cubikzoll desselben wiegen 37 Gran. Nicht brennbar, kann weder das Athmen unterhalten, noch das Brennen. Vom Wasser wird es höchst wenig absorbirt (etwa zu $\frac{1}{50}$ Volumen). Der Stickstoff zeichnet sich durch seine geringe Verwandtschaft zu den meisten Elementen aus, mit denen er sich gewöhnlich nicht direct verbinden kann (Ausnahmen: Bor, Titan, Silicium, Magnesium, Chrom, Aluminium, Eisen und Zink).

Prüfung des Stickgases. Es muss farblos und geruchlos sein; neutral gegen Lackmus- und Curcumapapier, weder brennbar noch die Verbrennung unterhaltend; darf auf Zusatz von Stickoxyd sich nicht (weder gelb noch orange) färben und Kalkwasser nicht trüben, Eisenvitriollösung nicht verdunkeln, Silberlösung nicht milchig machen und Bleizuckerlösung nicht schwärzen.

Verbindungen. Der Stickstoff bildet mit Sauerstoff die Verbindungen Stickoxydul NO, Stickoxyd NO^2, salpetrige Säure NO^3, Untersalpetersäure NO^4 und Salpetersäure NO^5.

Mit Wasserstoff liefert der Stickstoff die Verbindung Ammoniak, H^3N, so wie die nur in Verbindung mit anderen Stoffen auftretenden: Amid H^2N und Ammonium H^4N. Mit dem Kohlenstoff liefert der Stickstoff unter andern Verbindungen das Cyan.

Medicinische Anwendung. Zuweilen bei Lungenkranken zum Einathmen.

---

*) Nach dieser Bildung kann der Stickstoff als das Nitril des salpetrigsauren Ammoniaks angesehen werden = (NN).

Atmosphärische Luft.

Aër atmosphaericus.

Die atmosphärische Luft ist ein mechanisches Gemenge der beiden permanenten und elementaren Gase Stickgas und Sauerstoffgas und zwar aus 79,2 Volumprocenten Stickgas und 20,8 Volumprocenten Sauerstoffgas oder dem Gewicht nach aus 77 Gewichtstheilen Stickstoff und 23 Gewichtstheilen Sauerstoff in 100 Gewichtstheilen Luft. Diesen Hauptbestandtheilen sind veränderliche Mengen von Wasserdampf, kohlensaurem Gas, Dampf des kohlensauren Ammoniaks, Spuren von Kohlenwasserstoffgasen, organischen Substanzen, Erdstaub und fein zerstäubten Meerwassers beigesellt.

Obige Zahlenverhältnisse zwischen O und N Gehalt der atmosphärischen Luft ändern sich in der freien Luft nur höchst wenig, jedenfalls nicht um 1 Procent, meistens kaum um 0,1 Procent. Die Verschiedenheit von Jahren, Jahreszeiten, Winden, Witterungen, Erdgegenden, Lufthöhen und der Salubrität der Luft hat geringen oder unmerklichen Einfluss auf dieses Verhältniss. Die Formel N^2O verlangt 77,848 Gewichtsprocent Stickstoff und 22,152 Gewichtsprocent Sauerstoff; aus diesem um beinahe 1 Procent von der Analyse abweichenden Zahlenverhältniss ergibt sich schon, dass die atmosphärische Luft keine chemische Verbindung sein kann. Unterstützt wird diese Annahme einer mechanischen Mengung durch andere Gründe, namentlich durch die folgenden:

1) Sauerstoffgas und Stickgas, in dem Verhältnisse, wie sie sich in der atmosphärischen Luft gemengt finden, mit einander zusammengemischt, zeigen dabei weder Temperaturerhöhung, noch Temperaturerniedrigung, weder Vermehrung noch Verminderung des Volumens: die Dichtigkeit der atmosphärischen Luft ist genau das Mittel der Dichtigkeiten ihrer Bestandtheile.

2) Die Absorption der Gemengtheile der atmosphärischen Luft durch das Wasser geschieht in einem anderen Verhältnisse, als in demjenigen, nach welchem sie die atmosphärische Luft zusammensetzen.

Während die atmosphärische Luft 20,8 Volumprocent Sauerstoffgas und 79,2 Volumprocent Stickgas enthält, finden sich in der Luft, die man aus Wasser, welches mit atmosphärischer Luft in Berührung gewesen ist, ausgetrieben hat 32,5 Volumprocent Sauer-

stoffgas und 67,5 Volumprocent Stickgas. Dieses letztere Verhältniss ergibt sich durch Rechnung wie folgt:

1 Maass Wasser absorbirt 0,046 Maass Sauerstoffgas.
1 „ „ „ 0,025 „ Stickgas.
20,8 (Maass Sauerstoffgas) × 0,046 = 0,9568 Maass O
79,2 („ Stickgas) × 0,025 = 1,9800 „ N
100,0 Maass atmosph. Luft entsprechen 2,9368 Maass Luft durch 100 Maas Wasser absorbirt.

2,9368 : 0,9568 = 100 : x; x = 32,58 Maass O
2,9368 : 1,9800 = 100 : y; y = 67,42 „ N
100,00

Noch andere Gründe für das mechanische Gemengtsein der atmosphärischen Luft sind von dem Strahlenbrechungsvermögen derselbe hergenommen, so wie von der Leichtigkeit, mit welcher dieselbe durch höhere Oxydationsstufen des Stickstoffs, namentlich durch Stickoxyd NO^2 ihres Sauerstoffs beraubt wird. Immerhin bleibt es merkwürdig, dass die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft der Formel N^2O sich so sehr nähert.

Die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes in der atmosphärischen Luft führt den Namen Eudiometrie (Luftgüteprüfung), weil man früher irrig glaubte, die Salubrität der Luft hänge von ihrem Sauerstoffgehalte ab. Als eudiometrische Substanzen dienen Sauerstoff absorbirende Mittel, so z. B. Wasserstoffgas, welches mit der Luft gemengt in einer graduirten Röhre über Wasser oder Quecksilber durch den electrischen Funken entzündet, verpufft wird (Eudiometer von Volta); fein zertheiltes metallisches Kupfer, in einer Röhre, in einem Strome der zu analysirenden Luft zum Glühen erhitzt (Eudiometer von Dumas und Boussingault); Bleischrot (Saussure); Phosphor (Brunner'sches Eudiometer); Schwefelkalium (Scheele und de Marty), Pyrogallussäure und Kalilauge (Liebig); Stickoxydgas allein (Fontana) oder mit Eisenvitriol gemengt (H. Davy) u. s. w.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes der Luft dienen eigenthümliche Instrumente, die sogenannten Hygrometer.

Den Kohlensäuregehalt der Luft zu ermitteln benutzt man Barytwasser, den Ammoniakgehalt ermittelt man durch Behandlung grosser Mengen Luft mit verdünnten Säuren, durch

welche man vermittelst des Aspirators die Luft hindurch saugt. Organische Gase ermittelt man in der atmosphärischen Luft durch Hinüberleiten der von Kohlensäure und Wasser befreiten Luft über glühendes Kupferoxyd aus den dabei gebildeten Verbrennungsproducten Kohlensäure und Wasser. Staub und feinvertheilte Meerwassertheilchen ergeben sich bei den Analysen des Regenwassers, durch welches die atmosphärische Luft gewissermassen gewaschen worden ist.

Während für feste und tropfbarflüssige Körper das dichteste reine Wasser (bei 4° C.) gleich 1,0000 gesetzt wird, hat man für Gase und Dämpfe das specifische Gewicht der atmosphärischen Luft bei 0° C. und 0,760 Meter (760 Millimeter) Barometerstand gleich 1,0000 angenommen. (Sauerstoffgas hat dann unter denselben Verhältnissen das spec. Gew. = 1,10566 und Stickgas das spec. Gew. = 0,97140.)

Das absolute Gewicht von 1000 Cubikcentimeter (1 Liter) atmosphärischer Luft (frei von Wasserdampf und Kohlensäure) ist bei 0° C. und 0,760 Meter Druck nach Biot und Arago = 1,2991 Grammen, nach Dumas und Boussingault = 1,2995 Grammen, nach Regnault = 1,293187 Grammen (1 Liter Sauerstoff = 1,429802 Grammen und 1 Liter Stickgas = 1,256167 Grammen).

Der Ausdehnungscoëfficient der atmosphärischen Luft für eine Temperaturerhöhung von 0° C. bis 100° C. ist 0,3665 nach Magnus. Die specifische Wärme des tropfbarflüssigen Wassers = 1 gesetzt, ist die der atmosphärischen Luft = 0,267, also nahezu nur ¼ von der des Wassers.

Da die Luft nun 770mal specifisch leichter ist als Wasser, so können 4 · 770 = 3080 Cubikfuss atmosphärische Luft mit derselben Wärmemenge auf dieselbe Temperatur gebracht werden, als 1 Cubikfuss Wasser.

Das Gewicht, mit welchem die atmosphärische Luft auf die Oberfläche der Erde drückt, ist zwar nach meteorischen Veränderungen (Trockenheit, Regenwetter, Temperaturwechsel) so wie nach der Höhe eines Ortes verschieden, kommt jedoch an der Meeresfläche im Durchschnitt dem Drucke gleich, den eine 28 pariser Zoll und 0,9 pariser Linien oder 760 Millimeter hohe Quecksilbersäule ausüben würde.

Der dieser Höhe der Quecksilbersäule entsprechende Luftdruck wird als normaler Luftdruck, Druck einer Atmosphäre oder als Normalbarometerstand bezeichnet.

Der Druck der Luft auf die Fläche eines Quadratzolls beträgt ungefähr 15 Pfund, oder auf die Fläche eines Quadratcentimeters nahezu 1 Kilogramm.

Das absolute Gewicht der ganzen Erdatmosphäre beträgt nach den Berechnungen von H. Wackenroder und Ludwig Schrön 5 Trillionen 157,200 Billionen Kilogramme.

Chlor.

Chlorum Chlore. Chlorine.

Syn.: Halogen, oxydirte Salzsäure, dephlogistisirte Salzsäure.

Symb. Cl. Aequiv. Cl = 35,5.

Entdecker. Scheele, im Jahre 1774; er nannte es dephlogistisirte Salzsäure. Gay-Lussac und Thenard im Jahre 1809 und später H. Davy erkannten seine elementare Natur; letzterer gab ihm den Namen Chlorine nach seiner grünlich gelben Farbe.

Das Chlor bildet mit dem Brom, Jod und Fluor eine natürliche Gruppe von einfachen Körpern, welche wegen ihrer Eigenschaft, mit den Metallen den Sauerstoffsalzen ähnliche Körper zu bilden, Halogene, Salzzeuger, genannt werden.

Vorkommen. Das Chlor kommt in der Natur nicht frei vor, selten als Salzsäure. Am häufigsten finden wir es in Verbindung mit Natrium als Steinsalz oder Kochsalz. Ausserdem kommt es noch mit anderen Metallen, z. B. Kalium, Calcium, Magnium, Blei, Quecksilber, Silber u. s. w. verbunden vor.

Darstellung. In einen Kolben oder eine Retorte, mit einer gläsernen Gasentwickelungsröhre verbunden, gibt man einen Theil gepulverten Braunstein und übergiesst denselben mit 3—4 Theilen concentrirter Salzsäure, die mit wenig Wasser verdünnt wurde. Die Chlorentwickelung beginnt schon in der Kälte und wird durch gelindes Erhitzen der Mischung gesteigert. Das entwickelte Chlorgas wird in Flaschen aufgefangen, die mit bis zu 40° C. erwärmten Wasser angefüllt sind. Soll das Chlorgas aufbewahrt werden, so wählt man hierzu Flaschen mit eingeriebenen Stöpseln, reibt diese mit etwas Fett ein, verschliesst die Flaschen unter Wasser und bewahrt sie mit der Mündung unter Wasser gelegt, an dunklen Orten auf.

Weniger zweckmässig stellt man das Chlor dar durch Destillation eines Gemenges von 6 Theilen getrocknetem Kochsalz und 5 Th. Braunstein, die mit einer Mischung von 14 Th. englischer Schwefelsäure und 7 Th. Wasser übergossen werden.

Erklärung. Salzsäure besteht aus Chlor und Wasserstoff = HCl; kommt diese mit Braunstein = MnO^2 zusammen, so zersetzen sich beide nach folgender Gleichung:

$$MnO^2 + 2HCl = MnCl^2 + 2HO \text{ (in der Kälte)}$$
$$\text{und } MnCl^2 = MnCl + Cl \text{ (in der Wärme).}$$

Die Hälfte des Chlorgehaltes der Salzsäure wird demnach nur frei, während die andere Hälfte mit Mangan zu Manganchlorür verbunden im Entwickelungsgefässe bleibt.

Bei der Anwendung von Kochsalz, Braunstein und Schwefelsäure hat man folgende Gleichung:

$$\begin{array}{ccccccc} NaCl & + & MnO^2 & + & 3(HO,SO^3) & = & \\ 58{,}5 & + & 43{,}5 & + & 147 & = & \\ (NaO,2SO^3 + HO) & + & (MnO,SO^3,2HO) & + & Cl & & \\ 120 & & 93{,}5 & & +35{,}5 & & \end{array}$$

Eigenschaften. Das Chlor ist ein Gas, welches sich durch Anwendung von Kälte und starkem Druck zu einer grünlichgelben, sehr flüchtigen Flüssigkeit condensiren lässt. Im gasförmigen Zustande ist es blass grünlichgelb, riecht erstickend eigenthümlich und bewirkt eingeathmet Reiz der Luftröhre, Husten, und kann lebensgefährliche Wirkungen hervorbringen. (Anilindunst eingeathmet als Gegenmittel, nach Bolley.) Kohlenhaltige Stoffe verbrennen nicht in demselben; einige Metalle z. B. Antimon, entzünden sich, wenn sie im feingepulverten Zustande mit Chlorgas in Berührung kommen. Das Chlorgas ist nicht brennbar. Sein spec. Gew. ist = 2,470. 1 Liter Chlorgas wiegt 3,2088 Gramme bei 0° C. und 0,76 Meter Druck. Die merkwürdige Einwirkung auf organische Körper macht das Chlor sehr wichtig; es zerstört die flüchtigen Krankheitsstoffe (Miasmen) und organische Farben, wenn es mit diesen im feuchten Zustande zusammenkommt. Diese Wirkung beruht entweder darauf, dass das Chlor den Wasserstoff des Wassers bindet, während der Sauerstoff desselben die Farben zerstört (oxydirt) oder indem ein Theil des Chlors den organischen Körpern Wasserstoff entzieht und ein anderer Theil Chlor an die Stelle des Wasserstoffs mit dem organischen Körper in Verbindung tritt (Substitution des Wasserstoffs durch Chlor).

Anwendung. Man benutzt das gasförmige Chlor zur Reinigung der Luft von Gerüchen und Ansteckungsstoffen. Die zu diesem Zwecke empfohlenen Räucherungen heissen: Guyton-Morveausche, Fumigationes Guyton-Morveauianae und werden bereitet durch Zusammenmischen von 1 Theil gepulvertem Braunstein und 2 Theil getrocknetem Kochsalz, welche man mit einem erkalteten Gemische aus 2 Theilen Schwefelsäure und 2 Theilen Wasser in einem flachen irdenen Gefässe übergiesst. Die zu durchräuchernden Räume müssen vorher so viel als möglich von metallischen Gegenständen geleert und nach der Räucherung gut gelüftet werden. Selbstverständlich ist, dass während des Räucherns kein lebendes Wesen in den Räumen sich aufhalten darf. Zum Bleichen von Kupferstichen, Schwämmen u. s. w. stellt man das Gefäss mit obiger Mischung in einen zu verschliessenden Kasten und hängt die angefeuchteten Gegenstände, welche gebleicht werden sollen, in dem Kasten auf. Eine nicht so lästige Chlorentwickelung in Krankenzimmern bewirkt man durch Chlorcalciumhaltigen unterchlorigsauren Kalk (Chlorkalk), den man mit Wasser angemengt, in offenen Gefässen sich selbst überlässt.

Chlorwasser.

Aqua chlorata. Eau de Chlorine. Oxymuriatic Water.

Syn.: Wässerige Chlorflüssigkeit, flüssige oxydirte Salzsäure. Aqua oxymuriatica. Acidum muriaticum oxygenatum. Chlorum solutum.

Wenn das nach pag. 162 entwickelte Chlor in Wasser geleitet wird, welches nahe zum Gefrierpunkte erkaltet ist, so verbindet es sich mit demselben zu einem gelben krystallinischen Körper, welcher 10 Aeq. Wasser enthält $= Cl + 10\ HO$. Dieses Hydrat gehört zu den seltenen Fällen wo sich ein einfacher Körper mit einem zusammengesetzten verbunden hat. Wasser von gewöhnlicher Temperatur nimmt sein doppeltes Volumen Chlorgas auf und stellt so das genannte pharmaceutische Präparat dar.

Die Löslichkeit des Chlors im Wasser nimmt von 0° C. bis + 9° C. zu, weil sich bei diesen Temperaturen das Chlor noch im Zustande des krystall. Hydrats befindet; von 9° C. aufwärts nimmt

sie ab und ist bei 100° C. fast Null. Bei 10° C. gesättigt hält das Chlorwasser fast 3 Volume Chlorgas gelöst (Gay-Lussac).

Damit der Arbeiter bei der Bereitung des Chlorgases nicht von dem sich verflüchtigenden Chlorgase leide, bindet sich derselbe einen grossen feuchten Waschschwamm, der von Zeit zu Zeit mit etwas Weingeist benetzt wird, quer vor Mund und Nase. Als Gegenmittel gegen eingeathmetes Chlorgas dienen einige Tropfen Liquor Ammonii anisatus oder reinen Weingeists auf Zucker; noch besser aber ist das Einathmen von Wasserdämpfen. (Anilindunst nach Bolley.)

Darstellung des Chlorwassers. Man bringt eins der oben angegebenen chlorliefernden Gemische (am besten Braunstein und Salzsäure) in eine Kochflasche mit langem Halse, verschliesst die Mündung mit einem Kork, in welchem eine Sicherheitsröhre und eine Entwickelungsröhre angebracht sind, leitet das Gas zuerst durch eine mit wenig Wasser versehene Woulf'sche Waschflasche, um es von anhängender Salzsäure und überspritzendem Chlormangan zu reinigen und von hier aus in eine zu $^1/_3$ mit reinem destillirten Wasser von 9° C. gefüllte Flasche. Hat sich das Wasser in derselben mit Chlorgas gesättigt und erfüllt letzteres den Raum oberhalb des Wassers, so nimmt man die Flasche hinweg, ersetzt sie durch eine andere zu $^1/_3$ mit Wasser gefüllte, verschliesst die erstere mit einem gut schliessenden Glasstöpsel und schüttelt kräftig.

So verfährt man mit der zweiten, dritten Flasche, überhaupt so lange, als die Chlorentwickelung bei gelinder Wärme anhält. Mit dem Chlorwasser füllt man kleinere Flaschen vollständig; verschliesst sie mit gut passenden Glasstöpseln, versieht die Flaschen mit einem das Licht abhaltenden Ueberzug und verwahrt sie an einem kühlen und dunklen Orte.

Im Sommer umgibt man die Absorptionsflaschen mit in kaltes Wasser getauchten Tüchern, im Winter sorgt man dafür, dass die Temperatur des Wassers nicht unter 9° C. sinke. Während der Darstellung muss das direkte Sonnenlicht von der Absorptionsflasche abgehalten werden.

Im Handel bekommt man jetzt Chlorentwickelungsapparate durchaus von Glas, um die Berührung des Gases mit Kork gänzlich zu vermeiden.

Eigenschaften. Das Chlorwasser ist klar, von grünlichgelber Farbe, riecht wie das Gas, schmeckt herbe und nicht sauer. Mit organischen Körpern in Berührung wird es zerlegt, indem sich Salzsäure bildet, weshalb man es nicht in Flaschen mit Korkstöpseln, sondern in solchen mit Glasstöpseln aufbewahrt; durch Licht wird es auf gleiche Weise zerlegt (tithonisirtes Chlor). Es werde daher an dunklen Orten wohlverschlossen aufbewahrt.

Anwendung. Das Chlorwasser wird sowohl innerlich als äusserlich als Heilmittel angewandt und darf nicht mit organischen oder basischen Körpern zusammen verordnet werden. Man benutzt es wie das Chlorgas zum Bleichen.

Prüfung des Chlorwassers. Es muss grünlichgelb gefärbt sein, Lakmuspapier rasch bleichen, nicht röthen. Auf einer Uhrschale verdunstet darf es keinen Rückstand lassen. Mit überschüssigem Ammoniak vermischt und im Wasserbade abgedampft muss es reinen Salmiak hinterlassen, dessen Auflösung weder durch HS, noch durch H^4NS, weder durch oxals. Kali, noch durch BaCl getrübt wird.

Auf einen Gehalt an Salzsäure wird es durch Schütteln mit überschüssigem metallischen Quecksilber geprüft; alles Chlor vereinigt sich mit dem Quecksilber zu unlöslichem Calomel, der mit dem Quecksilber ein graues Pulver bildet, alle Salzsäure bleibt unverbunden und bewirkt die Röthung eines eingetauchten Lakmuspapiers (Herzog).

Auf unterchlorige Säure (die sich bildet, wenn gemeines, kalkhaltiges Brunnenwasser statt des destillirten Wassers genommen wurde) prüft man nach Wackenroder, indem man das Chlorwasser mit überschüssigem feingepulverten Calomel schüttelt. Es entsteht dabei Sublimat und alles freie Chlor verschwindet, aber nicht die unterchlorige Säure, ebensowenig die freie Salzsäure. Fügt man Kochsalz zur Mischung, so entsteht bei alleiniger Anwesenheit von Sublimat wegen Bildung des neutralreagierenden NaCl, HgCl eine Flüssigkeit, welche Lakmus weder röthet, noch bleicht. Ist Salzsäure zugegen, so wird das Lakmuspapier geröthet, ist unterchlorige Säure vorhanden, so wird es gebleicht.

Essigsaures Bleioxyd gibt auf Zusatz von kräftigem Chlorwasser einen gelben, dann braunen Niederschlag (Bleihyperoxyd).

Der Gehalt des Chlorwassers an Chlor kann bestimmt werden
1) aus der Menge von schwefelsaurer Indigolösung, welche dadurch entfärbt wird;
2) aus der Menge des aufgelösten Calomels;
3) aus der Menge des höher oxydirten Eisenvitriols;
4) aus der Menge des aus Jodkalium abgeschiedenen Jods.

Mit dem Sauerstoff bildet das Chlor mehre Oxyde, die sich als Säuren verhalten nämlich:

Unterchlorige Säure = ClO.
Chlorige Säure = ClO^3.
Unterchlorsäure = ClO^4.
Chlorsäure = ClO^5.
Ueberchlorsäure = ClO^7.

Mit dem Wasserstoff verbindet sich das Chlor zu
Chlorwasserstoffsäure = HCl.

Mit Stickstoff bildet es eine sehr leicht und heftig explodirende Verbindung, den Chlorstickstoff.

Mit den Metallen gibt es theils salzartige positive Chloride, z. B. $NaCl$, theils saure Chloride, z. B. $HgCl$.

Brom.

Bromum. Brome.

Syn.: Murid.

Symb. Br. Aequiv. Br = 80.

Entdecker. Balard, im Jahre 1826. Der Name Brom ist von seinem unangenehmen Geruche abgeleitet.

Vorkommen. Das Brom findet sich nicht frei in der Natur, gewöhnlich an Natrium und Magnium gebunden in dem Meerwasser und in den Salzsoolen, besonders häufig in denen von Kreuznach und Schönebeck. Das Wasser des Todten Meeres is reich an Brom. Es kommt mit Silber verbunden in Mexiko vor.

Darstellung. Die Salzsoolen oder das Meerwasser werden so lange verdampft, als sich noch Salze durch Krystallisation ausscheiden. Bei'm Verdampfen ist es gut, etwas Aetzkalk zuzusetzen, um das $MgBr$ in $CaBr$ überzuführen und so die theilweise Verflüchtigung des Broms zu verhüten (Desfosses). In die rück-

bleibende Mutterlauge leitet man so lange Chlorgas, als sich dieselbe noch dunkler färbt und schüttelt sie dann mit Aether. Diesen trennt man von der wässerigen Flüssigkeit und behandelt sie mit neuen Mengen Aether, so lange derselbe noch gefärbt wird. Sämmtlicher abgeschiedene bromhaltige Aether wird mit Aetzkaliflüssigkeit versetzt und geschüttelt, bis die Farbe des Aethers wieder verschwunden ist. Der von der wässerigen Flüssigkeit geschiedene Aether kann durch Rectifikation wieder gereinigt werden. Die wässerige Flüssigkeit, welche Bromkalium und bromsaures Kali enthält, wird zur Trockne verdunstet und geglüht. Der geglühte, zum grössten Theil aus Bromkalium bestehende, Rückstand wird, wie bei'm Chlor angegeben,mit Braunstein und Schwefelsäure aus einer Retorte bei sehr gelinder Wärme destillirt, wobei der verlängerte Retortenschnabel in die mit kaltem Wasser theilweise gefüllte und mit Eis umgebene Vorlage so geleitet wird, dass seine Mündung unter Wasser taucht. Zur vollständigen Reinigung muss es noch einmal über geschmolzenes Chlorcalcium rectificirt werden.

Erklärung. Durch das Eindampfen und Krystallisirenlassen der Salzsoolen bezweckt man, den grössten Theil der in ihnen enthaltenen übrigen Salze zu entfernen, da die Bromverbindungen sehr leicht löslich und schwierig zu krystallisiren sind. Man befördert diesen Zweck, wenn man der Mutterlauge so viel concentrirte Schwefelsäure zusetzt und erwärmt, dass die Chloride zersetzt werden, da die aus diesen entstandenen schwefelsauren Salze noch leichter durch Krystallisation entfernt werden können. (In diesem Falle kann man die erste Behandlung mit Chlor und Aether vermeiden und gleich zur zweiten mit Braunstein und Schwefelsäure übergehen.) Durch das in die gereinigte Mutterlauge geleitete Chlorgas werden die Bromide zersetzt; es bilden sich durch die überwiegende Verwandtschaft des Chlors zu den Metallen Chloride, während das Brom frei wird und sich in der Salzlauge mit brauner Farbe auflöst. Es muss hierbei ein Ueberschuss von Chlor vermieden werden, weil sich sonst Chlorbrom bildet und ein Verlust herbeigeführt wird. Durch Schütteln mit Aether trennen wir das Brom von der wässerigen Flüssigkeit. Durch Schütteln des Aethers mit Aetzkaliflüssigkeit bilden sich Bromkalium und bromsaures Kali nach folgender Gleichung:

$$6\ Br + 6\ KO = 5\ KBr + KO,BrO^5$$

Durch Glühen dieses Salzgemenges wird der Sauerstoff des bromsauren Kalis ausgetrieben und es bleiben im Rückstande 6 Aeq. Bromkalium. Durch Behandlung desselben mit Braunstein und Schwefelsäure wird Bromwasserstoff gebildet, welcher sich bei Gegenwart von Braunstein in Wasser und Brom zerlegt.

$$KBr + MnO^2 + 3\,(HO,SO^3) =$$
$$(KO,2SO^3,HO) + (MnO,SO^3,2HO) + Br$$

Die nochmalige Rectifikation des erhaltenen Broms über geschmolzenes Chlorcalcium bezweckt die völlige Befreiung desselben vom Wasser, welches vom Chlorcalcium gebunden wird.

Kommen in der Mutterlauge auch Jodverbindungen vor, so müssen dieselben vorher durch eine Auflösung von 1 Theil Kupfervitriol und 2½ Th. Eisenvitriol abgeschieden werden.

Eigenschaften. Bei gewöhnlicher Lufttemperatur bildet das Brom eine dunkelbraunrothe, in dünnen Schichten hyacinthrothe, durchscheinende Flüssigkeit, welche ein spec. Gew. von 2,99 hat, wenn destillirtes Wasser, wie bei allen flüssigen und festen Körpern, als Einheit angenommen wird. Bis zu — 18 bis — 25° C. erkältet, erstarrt es zu einer gelbbraunen stellenweise bleigrauen metallglänzenden krystallinisch-blätterigen Masse. Es ist schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr flüchtig und bildet stets gelbrothe, dem Chlor ähnlich riechende Dämpfe; daher man es mit einer Schicht Wasser bedeckt aufzubewahren pflegt. Bei 63° C. siedet es (J. Pierre). Es schmeckt schrumpfend, ätzend; der Dampf kann gleich dem Chlor das Athmen und Verbrennen nicht unterhalten. Mit manchen Metallen verbindet es sich unter Feuererscheinung. Eingeathmet wirkt es giftig, färbt organische Körper, besonders Stärkmehl und die Haut gelb, zerstört Farben und Gerüche.

33 Theile Wasser lösen bei 15° C. 1 Th. Brom zu einer gelbrothen nicht sauren Flüssigkeit (Bromwasser). In der Frostkälte bildet es mit Wasser eine rothe krystallisirbare Verbindung, bestehend aus: $Br + 10\,HO$. Auch in Weingeist und Aether ist das Brom löslich; die Auflösungen zersetzen sich aber sehr bald.

Anwendung. Das Brom wird, für sich in Weingeist gelöst, äusserlich angewandt und zur Darstellung von Bromkalium und anderen Brompräparaten benutzt. Die wässerige Lösung des Broms wird zur Erzeugung von Lichtbildern angewandt. Seine Güte erhellt aus den angegebenen Eigenschaften.

Von den Verbindungen des Broms mit Sauerstoff ist nur die Bromsäure = BrO^5 genauer bekannt; eine unterbromige Säure = BrO kann nur in wässeriger Lösung bestehen (Dancer). Mit Wasserstoff bildet es Bromwasserstoffsäure = HBr.

Auch mit dem Stickstoff und dem Chlor geht das Brom Verbindungen ein.

Chlorbrom entsteht bei'm Einleiten von Chlorgas in Brom unter Abkühlung des entwickelten Dampfes. Das Chlorbrom bildet eine rothgelbe, sehr dünne und sehr flüchtige Flüssigkeit, welche dunkelgelbe Dämpfe entwickelt, von sehr starkem Geruch und heissem unangenehmen Geschmack. Der Dampf reizt die Augen zu Thränen.

Chlorbromhydrat entsteht, wenn der Dampf des Chlorbroms bei 0 bis 3° C. durch eine befeuchtete Glasröhre geleitet wird. Es bildet hellgelbe, spiessige und blätterige Krystalle, vom Geruch und Geschmack des Chlorbroms, die bei + 7° C. zu einer hellgelben Flüssigkeit schmelzen.

Die gelbliche wässerige Auflösung zeigt den Geruch und die entfärbende Wirkung des Chlorbroms und gibt mit Alkalien gemischt ein Chlormetall und ein bromsaures Salz.

Das Chlorbrom ist Bestandtheil des Landolfi'schen Causticums, welches aus Goldchlorid, Antimonchlorid, Zinkchlorid, Chlorbrom und Stärkemehl besteht, mit so viel Wasser versetzt, dass ein Teig entsteht.

Jod.

Jodum. Jode. Jodine.

Symb. J. Aeq. J = 127.

Entdecker. Der Salpetersieder Courtois, im Jahre 1812; von Gay-Lussac 1813—14 genauer untersucht. Den Namen erhielt es nach seinem veilchenblauen Dampfe.

Vorkommen des Jods. Bis jetzt nur in Verbindungen in der Natur gefunden.

In der Asche vieler Meeresalgen, so der Fucus- und Ulvaarten, Ceramium u. s. w.

So in Fucus sacharinus, siliquosus, digitatus, saccatus, filum, vesiculosus, serratus, nodosus, cartilagineus, membranaceus, palmatus rubens und Lorcus.

In Ulva Lactuca, umbilicalis, linza, pavonia.

In Ceramium Helminthochortos, Sphaerococcos crispus.

Nach Gaedechens enthalten die Aschen von Fucus digitatus, vesiculosus, nodosus und serratus 0,32 bis 3,34 Proc. Jodnatrium, 16 bis 26 Proc. Chlornatrium, reichliche Mengen schwefelsaurer Salze (entsprechend 12 bis 24,2 Proc. SO^3, 4 bis 20,7 Proc. Kali, 8 bis 18,7 Proc. Natron, 8,4 bis 14,4 Proc. Kalk, 6 bis 10,3 Proc. Talkerde), kleine Mengen von Eisenoxyd, Kieselerde, Phosphorsäure, Kohlensäure und unverbrannter Kohle (0,3 bis 0,6 Proc. Fe^2O^3, 0,4 bis 1,5 Proc. SiO^2, 1,2 bis 4 Proc. Phosphorsäure, 1,2 bis 8 Proc. CO^2 und 0,5 bis 14 Proc. unverbrannter Kohle); die Menge des kohlensauren Natron ist darin sehr unbedeutend.

Auch in anderen Meeres- und Strandpflanzen ist Jod nachgewiesen, so in Zostera marina. Die Pilae marinae, d. h. die zu rundlichen Ballen verfilzten grauen und bräunlichen Fasern der Blätter von Zostera (Posidonia) oceanica, Fam. Najadeae enthalten Jod.

Statice armeria, Grimmia maritima und Lichen confinis auf Felsen in der Nähe des Meeres sind jodhaltig.

In vielen Seethieren. So vor allen im Badeschwamm (Achilleum lacinulatum).

Die Schwammkohle ist ein altes Kropfmittel. In der Pharmacopoea pro Republica Augustana von 1597 findet sich ein Pulvis ad strumam Arnoldi de Villanova (dieser starb 1312):

R. Spongiae combustae, Pilae marinae tostae, ossis sepiae, piper. long., piper. nigr., Zingiberis, cinnamomi, salis gemmae, Pyrethri, gallarum, lapid. spong. ar. ana Unciam unam. P. ac M.

Die Menge des Jods in der Schwammkohle wird verschieden angegeben: 2,56 Proc. Brom- und Jodkalium (Ragazzini); 2,1 Proc. Jodnatrium und 0,7 Proc. Brommagnium (Sommer und Preuss); 1,16 Proc. NaJ und 0,7 Proc. KBr und KJ (Herberger). A. Heyl fand in der Schwammkohle:

0,24 Proc. Jodmagnium (aus dem wässerigen Aschenauszug wurde das Jod durch Chlorpalladium gefällt);
0,16 Proc. KCl, 6,15 Proc. NaCl, 8,88 CaO,SO^3, 1,88 phosphorsaurer Kalk;
27,37 Proc. CaO,CO^2, 0,47 Proc. CaS;
6,85 Proc. FeO, 29,18 Proc. kieselsaure Thonerde, 4,01 Proc. Sand;

13,74 Proc. Stickstoffkohle (entsprechend 3,27 Cyan und 10,47 Kohle; an Wasser gibt die Kohle nur Spuren von Cyan ab).

Das Oel der Leber mehrer Gadusarten ist jodhaltig, namentlich das von Gadus Morrhua, der Berger Leberthran.

100 Th. hellbrauner Berger Leberthran enthalten 0,0846 Th. Jod (Graeger), 0,162—0,324 Th. Jod (Wackenroder). Nach de Jongh enthält der schwarze Leberthran 0,0295, der blanke 0,0374 und der braune 0,0406 Proc. Jod.

Das Oel der Leber von Raja clavata und Raja Batis enthält Jod.

Das Jod ist aufgefunden in Pleuronectes Flesus, Mytilus edulis, Arten von Doris, Venus, in den Austern, in Arten von Flustra, Sertularia, Tubularia, Gorgonia, Rhyzostoma, Cyana, Asterias, Crognon.

Das Meerwasser enthält so wenig Jod, dass man es anfangs gar nicht darin nachzuweisen vermochte; Balard fand es im Wasser des Mittelmeeres, Pfaff im Wasser der Ostsee. Die Seegeschöpfe concentriren in sich die Jodspuren des Meerwassers.

Schon früher hatte man Jod (als NaJ, CaJ, MgJ) in vielen Salzsoolen und Mineralquellen nachgewiesen; in neuester Zeit erkannte man dasselbe auch als einen Bestandtheil vieler Landpflanzen, besonders solcher des süssen Wassers klarer Bäche. Die Gegenwart des Jods in der Luft ist viel behauptet und ebenso oft bestritten worden. Da die käufliche Pottasche jodhaltig, ebenso der Chilisalpeter und die daraus bereitete Salpetersäure, so wird oft Jod da gefunden, wo es fehlt, indem man die Reagentien zu prüfen versäumte.

Der Chilisalpeter enthält das Jod als jodsaures Natron; manches Steinsalz führt Jod als Jodnatrium.

In Mexico findet sich auch Jodsilber.

Darstellung. Man gewinnt das Jod aus der Asche von Fucusarten, welche, ausgelaugt und zur Trockne verdunstet, Kelp oder Varec Soda genannt wird. Das Jod ist hierin mit Natrium verbunden zugleich mit anderen Salzen enthalten. Die Aschenlauge wird, wie bei'm Brom angegeben, durch Abdampfen und Krystallisiren von den fremdartigen Salzen so viel wie möglich befreit. Die so vorbereitete Lauge versetzt man mit so viel Schwefelsäurehydrat,

bis sie stark sauer reagiert und überlässt sie einen Tag lang sich selbst. Die saure Lauge wird aus Bleiretorten unter Zusatz von Braunstein destillirt und die Joddämpfe werden in mehren hinter einander befestigten gläsernen Ballons aufgefangen. Es wird durch Waschen und Pressen zwischen Fliesspapier gereinigt und wenn es nothwendig, noch einmal sublimirt.

Aus der Mutterlauge kann man das Jod auch durch eine Auflösung von 1 Theil Kupfervitriol und 2½ Theil Eisenvitriol als Kupferjodür fällen, den Niederschlag sammeln und durch Destillation mit Schwefelsäure und Braunstein aus demselben das Jod gewinnen.

Erklärung des Vorgangs und der Erscheinungen. Die Mutterlauge wird, aus dem bei'm Brom angegebenem Grunde, vom Kochsalz, kohlen- und schwefelsauren Natron durch Krystallisiren befreit. Durch Vermischen derselben mit concentrirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur entweichen Kohlensäure, Chlorwasserstoff, Schwefelwasserstoff, schwefelige Säure und Schwefel setzt sich ab in Folge der Zersetzung noch vorhandener unterschwefligsaurer Salze, so wie einiger Sulphurete und Chloride. Die gereinigte Lauge enthält nur noch schwefelsaure Salze und Jodnatrium, welches letztere durch die noch vorhandene freie Schwefelsäure und den zugesetzten Braunstein bei'm Erwärmen zersetzt wird und Joddämpfe entwickelt.

$$KJ + MnO^2 + 3\,(HO,SO^3) =$$
$$(KO,2SO^3,HO) + (MnO,SO^3 + 2HO) + J.$$

Bei der zweiten angegebenen Methode bildet sich bei Einwirkung von Eisenvitriol und Kupfervitriol, auf Jodnatrium schwefelsaures Natron, schwefelsaures Eisenoxydul und Kupferjodür. Der Niederschlag von Cu^2J mit Schwefelsäure und Braunstein behandelt, liefert freies Jod und schwefelsaures Kupferoxyd.

Eigenschaften. Das Jod ist bei gewöhnlicher Lufttemperatur fest, und bildet metallglänzende, schwarzgraue Blättchen. Aus Auflösungen krystallisirt es in sehr verlängerten rhombischen Oktaedern. Dünne Blättchen scheinen gegen das Licht gehalten roth durch. Das specifische Gewicht desselben ist = 4,948. Es ist zerreiblich, schmilzt bei 107° C. und siedet bei 175 bis 180° C. Schon in gewöhnlicher Temperatur verdunstet das Jod und entwickelt dabei einen chlorähnlichen Geruch; mit den Dämpfen des siedenden Wassers entweicht Joddampf. Die Joddämpfe zeich-

nen sich durch eine prächtige violette Farbe aus und legen sich an kalte Körper als schwarzgraue Schüppchen an. Das Jod schmeckt herbe und scharf, wirkt innerlich giftig und färbt die Haut so wie andere organische Substanzen braungelb, das Stärkmehl ausgenommen, mit dem es eine schön blaue unlösliche Verbindung bildet (durch ZnCl oder HO,SO^3 aufgequellte Cellulose färbt sich mit Jod ebenfalls blau. Gleich dem Chlor und Brom zerstört es die organischen Farben. 7000 Theile reines Wasser lösen 1 Theil Jod; Wasser, welches HJ enthält, löst das Jod viel reichlicher. Alcohol und Aether lösen es leichter auf; von ersterem erfordert 1 Theil Jod 10 Theile und bildet damit eine dunkelbraune Lösung (Tinctura Jodi). Chloroform und Schwefelkohlenstoff entziehen das Jod der wässerigen Lösung und färben sich schön violett.

Prüfung des Jods.

1) In der unten verschlossenen Glasröhre erhitzt muss es sich in violetten Dämpfen vollständig verflüchtigen und im oberen Theile der Röhre als ein eisenschwarzes krystallinisches Sublimat sich anlegen. Etwa beigemengter Graphit, Sand, Steinkohlenpulver bleiben als feuerbeständig zurück.

2) Das Jod muss trocken sein und darf die Wände des Aufbewahrungsgefässes nicht feucht machen, nicht an denselben kleben.

Die Menge des Wassers bestimmt man durch Zusammenreiben von 1 Gramm Jod mit 8 Grammen Quecksilber in einem tarirten Reibschälchen mit tarirtem Pistill und Trocknen bei 100 °C., aus dem Gewichtsverluste. So fand Bolley in käuflichem Jod 3,6 bis 6,3 Proc. Wasser.

3) Das Jod muss sich in 10 Theile Spirit. vini rectificatiss. vollständig lösen. Beigemengter Graphit hinterbleibt, ebenso Jodschwefel.

4) Der Schwefel des beigemengten Jodschwefels hinterbleibt beim Eisen, wenn man das Jod mit seinem gleichen Gewicht gepulverten Eisen (welches schwefelfrei sein muss) und Wasser erhitzt und die Lösung des Eisenjodürs abfiltrirt.

5) Beimengung von Jodcyan C^2NJ (von F. Meyer, Th. Klobach und C. Herzog beobachtet) erkennt man durch Sublimation, wo die weit flüchtigeren weissen nadelförmigen Krystalle des Jodcyans

zuerst sublimiren; sie besitzen einen penetranten Geruch und einen beissenden, senfölartigen Geschmack und geben mit Schwefelsäure destillirt im Destillat Blausäure.

Das Jodcyan löst sich in Kalilauge zu Cyankalium, Jodkalium und jodsaurem Kali. Wird diese alkalische Lösung mit Eisenvitriol, der etwas oxydhaltig ist, versetzt, dann mit Salzsäure angesäuert, so entsteht Berlinerblau (Woehler).

6) Beimengung von Brom und Chlor. Umwandlung in Eisenjodür, Fällung durch reines kohlensaures Kali; Ansäuern des Filtrats, welches KJ, KBr und KCl neben KO,CO^2 enthält, mit reiner Salpetersäure, Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd, Sammeln des Niederschlags auf einem Filter, Auswaschen mit Ammoniak, Ansäuern der ammoniak. Flüssigkeit mit Salpetersäure; alles Brom und Chlor fallen als Silberverbindungen nieder.

Da die Aequivalente des Chlors, Broms, Jods und Silbers sich verhalten wie Cl = 35,5 : Br = 80 : J = 127 : Ag = 108, so wird bei Verbindung von 1 Gramm reinen Jods mit Silber weniger Jodsilber entstehen, als bei Verbindung von 1 Gramm reinen Broms mit Silber Bromsilber, oder bei Verbindung von 1 Gramm reinen Chlors mit Silber, Chlorsilber:

denn J : AgJ = 1 : x
127 : (108 + 127) = 1 : x; x = 1,850 Gramme Jodsilber
ferner Br : AgBr = 1 : x
80 : (108 + 80) = 1 : x; x = 2,35 Gramme Bromsilber
und Cl : AgCl = 1 : x
35,5 : (108 + 35,5) = 1 : x; x = 4,04 Gramme Chlorsilber

Liefert sonach ein verdächtiges Jod bei seiner oben angegebenen Umwandlung in Silberverbindung mehr derselben als die eben mitgetheilte Rechnung verlangt, so ist es mit Chlor oder Brom oder mit beiden verunreinigt. Eine Prüfung des Gemisches von Brom- und Chlorsilber kann geschehen durch Glühen mit Soda auf Kohle, Auslaugen der Schmelze und Prüfung mit Chlorwasser und Aether auf Bromgehalt.

Prüfung von Aschen und Salzen auf Jodgehalt. Das Jod kann in Form von Jodmetall (jodwasserstoffsaurem Metalloxyd) oder von jodsaurem Salz vorhanden sein. Im ersten Falle prüft man durch salpetrigsaures Kali in der mit Schwefelsäure schwach angesäuerten Lösung; denn

$$(KO, HJ) + NO^3 + NO^5 = KO, NO^5 + NO^2 + HO + J$$

Bei vermutheter Anwesenheit von Jodsäure prüft man mit schwefliger Säure in der mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuerten Lösung; denn

$$KO, JO^5 + SO^3 + 5SO^2 = KO, SO^3 + 5SO^3 + J.$$

Das freigewordene Jod erkennt man dann: an der braunen bis gelben Färbung der Flüssigkeit, an der Bläuung des zugesetzten dünnen Stärkekleisters, oder an der violetten Färbung eines mit der Mischung geschüttelten Tropfens Schwefelkohlenstoff oder Chloroform.

Bei Leberthran muss der Prüfung eine Verseifung mit jodfreier Kalilauge oder Natronlauge und Einäscherung der Seife vorangehen.

Auch Chlorwasser, vorsichtig angewendet, scheidet aus Jodmetallen (nicht aus jodsauren Salzen) das Jod ab. $KJ + Cl = KCl + J$.

Ein Ueberschuss des Chlors giebt JCl bis JCl^3, welche Stärkekleister nicht bläuen.

Anwendung. Das Jod wird für sich und in Verbindungen als Arzneimittel angewandt; es ist hierbei auf das Excipiens die nöthige Aufmerksamkeit zu richten, da es mit vielen Stoffen, z. B. mit Weingeist und fetten Körpern leicht Verbindungen eingeht und sie zersetzt. Sie dürfen daher nie lange vorräthig gehalten und müssen vor dem Lichte geschützt aufbewahrt werden. Auch zur Erzeugung der Lichtbilder wird das Jod benutzt. Es ist wichtig als Reagens zur Entdeckung des Stärkmehls und der Cellulose.

Mit Bestimmtheit kennen wir nur zwei Verbindungsstufen des Jods mit Sauerstoff. Jodsäure $= JO^5$ und Ueberjodsäure $= JO^7$.

Mit Wasserstoff stellt es die Jodwasserstoffsäure dar $= HJ$.

Mit Stickstoff bildet das Jod eine feste schwarze explodirende Verbindung, den sogen. Jodstickstoff; er entsteht bei'm Zusammenbringen von Jod oder Chlorjod mit wässerigem ätzenden oder kohlensaurem Ammoniak.*)

Einfach Chlorjod $= JCl$ ist ein rothbrauner öliger Körper, der Stärkmehl nicht bläut.

Dreifach Chlorjod JCl^3 bildet pommeranzengelbe Krystalle, Bromjod braune Krystalle und JBr^5 eine braune Flüssigkeit.

---

*) Dieser sogenannte Jodstickstoff hält gewöhnlich noch Wasserstoff zurück; man kennl z. B. die Verbindungen HJ^2N (Bineau und Gladstone), H^3N,J^3N (Bunsen), H^3JN (Millon) und $(H^3NJ)J$ nach Guthrie.

Das, Fluor, F = 19 kommt in der Natur häufig mit Calcium verbunden im Flussspath vor. Es ist bisher noch nicht gelungen, dasselbe im isolirten Zustande darzustellen, weil es so bedeutende Verwandtschaften zu den übrigen Elementen zeigt und sich abgeschieden mit den Stoffen der Gefässe alsbald wieder vereinigt. Fremy erhielt das Fluor vorübergehend, indem er auf in Platinretorten schmelzendes KF den galvanischen Strom einwirken liess. So weit als bekannt, besitzt es Eigenschaften, die es zwischen Chlor und Sauerstoff stellen. Es hat für den Pharmaceuten Interesse in Bezug auf's Glasätzen, welches durch das Fluorwasserstoffgas = HF (die Flusssäure) bewirkt wird.

Schwefel.

Sulfur. Sulphur.*) Soufre. Brimstone.

Symb. S. Aequivalent S = 16 (wenn O = 8 und H = 1).

Entdecker. Unbekannt; des Schwefels geschieht schon in den ältesten Zeiten Erwähnung. Die Griechen nannten ihn θεῖον (i. e. divinum quoddam). „Sulfur habet et in religionibus locum ad expiandos suffitu domus.“ (Plinius.)

Vorkommen. Der Schwefel findet sich frei in der Nähe von Vulkanen, gediegener Schwefel, besonders auf Sicilien. Der meiste Schwefel des Handels wird hier durch Ausschmelzen gewonnen. Ferner kommt er häufig in Metallverbindungen vor, die in der Mineralogie mit dem Namen Kiese, Blenden, Glanze bezeichnet werden, z. B. mit Kupfer, Eisen, als Kupferkies, Schwefelkies, mit Zink als Zinkblende, mit Blei und Silber als Blei- und Silberglanz; ausserdem auch verbunden mit Sauerstoff und Wasserstoff. Die Schwefelsäure kommt vor: gebunden an Kalk (Anhydrit und Gyps), Baryt (Schwerspath), Strontian (Coelestin), Talkerde (Bittersalz), Natron (Glaubersalz), an Schwermetalloxyde (Eisen-, Zink-, Blei-, Kupfervitriol); an Thonerde und Alkalien (Alaun). In organischen Körpern findet sich der Schwefel seltener und macht hier einen Bestandtheil des Eiweises, Senföls u. m. a. aus.

Darstellung. In Sicilien gewinnt man den mit der Gangart (einem Mergel) verunreinigten Schwefel durch Ausschmelzen, so dass der geschmolzene Schwefel in eine im Boden befindliche Grube abfliesst. Die Operation ist so unvollkommen, dass hierbei der grösste Theil des Schwefels verbrennt und als schweflige Säure sich verflüchtigt. In Frankreich gewinnt man den Schwefel durch trockene

*) Dass „Sulfur“ und nicht „Sulphur“ die richtige Schreibweise sei, zeigte Th. Geiseler (Arch. Pharm. Juniheft 1864, S. 247).

Destillation aus einem gusseisernen Kessel, der luftdicht mit einer gemauerten Kammer in Verbindung steht, in welche die Schwefeldämpfe geleitet werden. Diese verdichten sich in der Kammer anfangs pulverförmig, später wird die Kammer aber durch die gebundene Wärme der Schwefeldämpfe so warm, dass der pulverige Schwefel schmilzt und auf den Boden der Kammer fliesst. Nach beendigter Operation wird er hier durch einen am Boden befindlichen Tubus in befeuchtete hölzerne conische Gefässe abgezapft, in welchen er erstarrt und den Stangenschwefel, Sulfur in baculis (Soufre en canons, Boll Brimstone) darstellt. Wird obige Destillation nur soweit fortgesetzt, dass die Wände der Kammer sich nicht bis zum Schmelzen des Schwefels erhitzen, so erhält man ein pulverförmiges Fabrikat, die Schwefelblumen, den gereinigten Schwefel, Flores sulfuris seu Sulfur depuratum (fleurs de soufre, flowers of Sulfur, sublimed Sulfur). Was nach der Destillation zurückbleibt ist Schwefel mit erdigen Theilen vermengt und wird unter dem Namen Rossschwefel, Sulfur caballinum, Sulfur vivum (Horse Brimstone) in der Vieharzneikunde verbraucht.

Aus dem Schwefelkiese, einer Verbindung von Eisen mit Schwefel = FeS^2 wird durch trockene Destillation 1 Aeq. Schwefel gewonnen, indem FeS zurückbleibt. Der so gewonnene Schwefel ist gewöhnlich arsenikalisch, während der sicilianische frei von Arsen ist.

Eigenschaften. Der Schwefel ist bei gewöhnlicher Lufttemperatur fest, spröde, hellgelb, fast geschmacklos und nur beim Reiben einen schwachen eigenthümlichen Geruch verbreitend. Von 1,982 bis 2,045 spec. Gew. Im Innern der Schwefelstangen findet man ihn krystallisirt als schiefe rhombische Säulen; aus seinen Auflösungen z. B. in Schwefelkohlenstoff krystallisirt er als spitze rhombische Oktaeder. Man unterscheidet nach der Form: oktaedrischen Schwefel, rhombischen Schwefel und amorphen; nach der Farbe: grünlichgelben, rothen, blauen und schwarzen Schwefel (der blaue Schwefel von Noellner und der schwarze von Magnus sind problematischer Natur; Spuren organischer Substanz bewirken leicht eine dunklere Färbung des Schwefels); nach der Lösslichkeit in Schwefelkohlenstoff, löslichen und unlöslichen Schwefel (nach Deville und Berthelot); nach den Verbindungen aus denen er sich ausgeschieden: positiven und negativen Schwefel. Gewöhnlich

ist der Schwefel undurchsichtig, doch kommt er auch durchscheinend bis durchsichtig vor. Gerieben wird der feste Schwefel negativ electrisch. Beim Erwärmen in der Hand lässt er ein knisterndes Geräusch vernehmen und zerspringt dabei oft in Stücke. Bei 112° C. schmilzt der Schwefel und bleibt dünnflüssig. Ueber 160° C. erhitzt fängt er an dicker und röthlich zu werden; giesst man ihn in diesem Zustande in Wasser, so bleibt er auch nach dem Erkalten eine Zeit lang röthlich, zähe, durchscheinend, (amorpher Schwefel). Ueber 260° C. erhitzt wird er wieder dünnflüssig bei 440° C. fängt er an zu sieden und verflüchtigt sich bei dieser Temperatur als ein orangefarbener Dampf, der das Brennen nicht unterhalten kann; nur einige Metalle verbinden sich mit dem dampfförmigen Schwefel unter Feuererscheinung. Der Schwefel ist sehr entzündlich und fängt, an der Luft geschmolzen, schon vor seinem Siedpunkte an zu brennen. Er ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether und Alkohol, leichter löslich in fetten und ätherischen Oelen. (Schwefelbalsame).

Prüfung. Beim Erhitzen des Schwefels im Tiegel darf kein Rückstand von mechanisch beigemischten erdigen, kohligen, bituminoesen oder metallischen Theilen bleiben. Nicht selten ist der Schwefel arsenhaltig, welcher Gehalt sich durch Digestion des feingepulverten Schwefels mit Aetzammoniak zu erkennen giebt. Das Arsen wird sich mit Schwefel verbunden als Schwefelarsen vorfinden, welches in Aetzammoniak löslich ist und durch Sättigen der abfiltrirten Flüssigkeit mit Salzsäure als ein gelber Niederschlag gefällt wird. Seltener findet sich ein Selengehalt im Schwefel, der erkannt wird, wenn man Schwefel mit seinem gleichem Gewichte Braunstein in einer kleinen Glasretorte erhitzt. Es entwickelt sich hierbei ein Gas (schweflige Säure) welches man von Wasser absorbiren lässt. Die so erhaltene Flüssigkeit schüttelt man mit Braunsteinpulver, wodurch der schweflige Geruch verschwindet und ein rettigartiger bleibt, wenn dem Schwefel Selen beigemischt war.

Anwendung. Der Stangenschwefel und die rohen Schwefelblumen sollen für sich als Arzneimittel nur in der Vieharzneikunde und zum äusserlichen Gebrauche angewandt werden. Sie dienen aber zur Darstellung vieler pharmaceutischen Präparate; ferner zur Bereitung von Schiesspulver, Zündhölzern u. s. w. Die zum innerlichen Gebrauche anzuwendenden Schwefelformen sind gewaschener und präcipitirter Schwefel.

Gewaschener Schwefel.

Sulfur lotum. Fleurs de soufre lavées. Washed Sulfur.

Syn.: Sulfur depuratum. Flores sulfuris loti. Gereinigte Schwefelblumen.

Darstellung. Die käuflichen Schwefelblumen enthalten beigemengte Schwefelsäure, welche durch Oxydation von etwas Schwefel bei'm Sublimationsprocesse entstanden ist, daher sie das blaue Lakmuspapier röthen. Eine beliebige Menge derselben reibt man nach und nach mit kaltem Wasser zu einem möglichst gleichförmigen dünnen Brei an, mischt mehr Wasser in einem hohen und schmaalen steinzeugenen Gefässe hinzu, giesst dieses nach dem Absetzen des Schwefels ab und erneuert das Wasser unter fleissigem Umrühren des Schwefels mit einem hölzernen Spatel so oft, bis er vollkommen frei von Säure durch Prüfung mit Lakmuspapier gefunden wird. Den ausgewaschenen Schwefel sammelt man im Spitzbeutel oder auf einem leinenen Colirtuche, befreit ihn durch starkes Pressen möglichst schnell von seinem Wasser und trocknet ihn dann ausgebreitet bei gelinder Wärme rasch aus, damit er sich durch längere Berührung mit der Luft im feuchten Zustande nicht abermals säure. Der getrocknete Schwefel wird durch ein Sieb von mechanisch beigemengten Unreinigkeiten befreit. Benetzen der rohen Schwefelblumen mit Weingeist vor dem Waschen mit Wasser erleichtert dieses Auswaschen sehr. Man muss alle Schwefelklümpchen sorgfältig zerdrücken, um die Berührung mit dem Wasser allseitig stattfinden zu lassen. Den rohen Schwefelblumen häufig beigemengte Steinchen und Mörtelstückchen müssen vor dem Waschen ausgelesen werden.

Eigenschaften. Der gewaschene Schwefel unterscheidet sich von den gewöhnlichen Schwefelblumen durch hellere Farbe und geringere Neigung zum Zusammenballen, und ist frei von jeder sauren Reaction.

Prüfung. Wie die der gewöhnlichen Schwefelblumen; ausserdem darf er, mit Wasser angerührt, das blaue Lakmuspapier nicht röthen.

Anwendung. Wenn Schwefel zum innerlichen Gebrauche verschrieben wird, soll nur der gewaschene angewandt werden.

Präcipitirter Schwefel.

Sulfur praecipitatum. Soufre précipité. Precipitated Sulfur.

Syn.: Schwefelmilch. Lac sulfuris. Milk of sulfur.

Entdecker. Die Schwefelmilch wurde schon von dem Araber Geber (im 8. Jahr. n. Chr.) bereitet. Seine Vorschrift lautet:

Sulfur vivum, clarum et gumosum tere subtilissime et coque in lixivio facto de cineribus clavellatis et calce viva, colligendo super combustibilitatem, ejus oleagineam extrahendo, quousque clarum videtur: quo facto extrahe illud, quod, cum lixivio egressum habuerit, partes grossiores inferius relinquendo. Illud autem extractum infrigida parum et impone ei quartum ejus de aceto bono et ecce, totum congelabitur ut lac. Lixivium extrahe clarum, quo ad poteris, residuum ad lentum desicca ignem et serva. (Geber.)

Darstellung nach Pharmacop. boruss. ed. VII. Man löscht 10 Theile frischen Aetzkalk mit 60 Theilen Wasser und mischt den Kalkbrei mit 24 Theilen arsenfreien Schwefelblumen. Während dem werden in einem blanken eisernen Kessel 240 Theile Wasser zum Sieden gebracht, das breiige Gemenge wird zugegeben, das Ganze unter Umrühren und Ersetzen des verdampften Wassers eine Stunde lang gekocht, dann filtrirt. Das Ungelöste wird mit 150 Theilen Wasser ½ Stunde lang gekocht, der Auszug filtrirt und der Rückstand mit heissem Wasser gewaschen. Sämmtliche Filtrate werden vereinigt, in verschlossenen Flaschen einige Tage absetzen gelassen, dann filtrirt und mit destillirtem Wasser verdünnt, so dass die ganze Menge der Flüssigkeit 500 Theile beträgt. In einem passenden Gefässe wird unter Umrühren ein Gemenge von 30 Theilen Salzsäure von 1,124 spec. Gew. und 60 Theilen Wasser zugefügt, oder so viel davon, dass das Gemischte nur noch schwach alkalisch reagirt. Diese Operation nehme man im Freien oder so vor, dass das sich entwickelnde Schwefelwasserstoffgas ohne zu belästigen einen Ausweg findet. Der entstandene weisse Niederschlag wird möglichst schnell von der Flüssigkeit durch Coliren entfernt, vom Colirtuche wieder in ein Aussüssgefäss gegeben und so lange mit neuen Quantitäten destillirten Wassers gewaschen, bis ein wenig desselben verdunstet keinen bemerkbaren Rückstand mehr hinterlässt. Nach dem völligen Aussüssen, wodurch er eine mehr oder weniger gelbe Farbe angenommen hat, befreit man den Niederschlag abermals durch

Coliren und Pressen von der Flüssigkeit und trocknet ihn möglichst rasch bei 25 bis höchstens 35° C. Sollte dem frischgefällten Niederschlage noch ein Eisengehalt anhängen, so muss dieses durch Waschen mit verdünnter Salzsäure, zuletzt mit reinem Wasser entfernt werden.

Erklärung. Wenn Aetzkalk, Calciumoxyd, mit Wasser gelöscht wird, so bildet sich Kalkhydrat, welches, mit Wasser zur Milch angerührt, fähig ist, den Schwefel aufzulösen, nach der Gleichung $3CaO + 12S = CaO,S^2O^2 + 2CaS^5$, so dass 1 Aeq. unterschwefligsaures Calciumoxyd und 2 Aeq. eines Schwefelcalciums gebildet werden, in welcher letzteren Verbindung mit 1 Aeq. Calcium 5 Aeq. Schwefel vereinigt sind.

Die erhaltene Auflösung lässt man einige Zeit gegen die Luft abgeschlossen stehen, damit sich suspendirte Schwefelmetalle (namentlich FeS) absondern können, die den Schwefelniederschlag färben würden; man schliesst die Luft hierbei ab, weil sonst auf Kosten derselben das Schwefelcalcium sich theilweise oxydiren würde. Die gehörig verdünnte Lösung, damit der Niederschlag zart ausfalle, wird mit verdünnter Salzsäure versetzt, wodurch Schwefelwasserstoffgas entwickelt und ein weisser Niederschlag entsteht, der die Flüssigkeit milchartig trübt und sich senkt. Die Auflösung enthält Chlorcalcium und unterschweflig sauren Kalk.

Die zugesetzte Säure zerlegt zuerst das fünffach Schwefelcalcium nach der Gleichung $2CaS^5 + 2HCl = 2CaCl + 2HS + 8S$. Würde nun ein Ueberschuss der Säure zugefügt, so würde sich das vorhandene unterschwefligsaure Salz ebenfalls zersetzen, wie folgt:

$$CaO,S^2O^2 + HCl = CaCl + HO + S^2O^2.$$

Die freigewordene unterschweflige Säure S^2O^2 würde sich aber weiter zerlegen in Schwefel und schweflige Säure nach der Gleichung $S^2O^2 = S + SO^2$.

Die schweflige Säure, mit dem Schwefelwasserstoff HS zusammentreffend, würde sich mit diesem in Schwefel, Wasser und Pentathionsäure S^5O^5 zersetzen, die dann in der sauren Flüssigkeit gelöst bliebe:

$$5SO^2 + 5HS = 5HO + 5S + S^5O^5.$$

Um diese Zersetzung des unterschwefligsauren Kalks zu vermeiden, fügt man zu der alkalischen Schwefelcalciumlösung nur so viel Salzsäure hinzu, dass das Gemisch nur noch schwach alkalisch reagirt.

Aus 12 Aeq. Schwefel, welche man mit Hülfe von 3 Aeq. Aetzkalk in Lösung versetzt, erhält man also nur 8 Aeq. als Schwefelmilch wieder, während 2 Aeq. in Form von Schwefelwasserstoffgas entweichen und 2 Aeq. als unterschwefligsaurer Kalk in Lösung zurückbleiben. 3 Theile Schwefelblumen geben also höchstens 2 Theile Schwefelmilch.

Wenn die Auflösung des Schwefels durch Aetzkalilauge bewirkt worden wäre, so würde sich $KO,S^2O^2 + 2KS^5$ in der Mischung befinden, und es könnte die Zersetzung auch durch verdünnte Schwefelsäure, statt durch Salzsäure, vorgenommen werden. Wollte man aber im ersten Falle zur Zerlegung der Schwefelcalciumlösung Schwefelsäure anwenden, so müsste sich statt Chlorcalcium schwefelsaurer Kalk bilden, der in Wasser sehr schwer löslich ist und daher den Niederschlag zwar vermehren, aber sehr verunreinigen würde.

Eigenschaften. Der Schwefelniederschlag unterscheidet sich vom sublimirten Schwefel nur durch die feinere Zertheilung und besitzt gewöhnlich auch eine viel hellere, mehr gelblichweisse oder auch ins Graue spielende Farbe. In seinen übrigen Eigenschaften unterscheidet er sich nicht vom reinen Schwefel. Man hielt ihn früher für einen festen Schwefelwasserstoff oder auch für einen mit Wasser verbundenen Schwefel, für Schwefelhydrat.

Prüfung. Unter dem Mikroskop erscheint die Schwefelmilch als höchst feine einzelne Kügelchen, während die Schwefelblumen zusammenhängende Kügelchen darstellen, die weit grösser sind als die Stäubchen der Lac Sulphuris. Krystallinische Beschaffenheit ist ein Fehler, farblos durchsichtige Kryställchen deuten auf Gypsgehalt. Durch Kochen in Zinnkesseln wird die Schwefelmilch zinnhaltig. Man prüft den Schwefelniederschlag ebenso, wie beim Schwefel angegeben worden, auf Arsen, zugleich muss aber auch darauf gesehen werden, dass er vollkommen durch Auswaschen von Salzen befreit sei. Man erwärmt zu dem Zwecke eine Probe mit etwas Wasser und filtrirt; die klar filtrirte Lösung darf sich mit der Lösung des salpetersauren Baryts, des oxalsauren Kalis und mit der des salpetersauren Silberoxyds nur unbedeutend trüben. Das erstere Reagens zeigt die Gegenwart der Schwefelsäure oder ihrer Salze, das zweite die Gegenwart des Kalks an, das letztere die Gegenwart von Chlorverbindungen, wenn die Trübung in Salpetersäure nicht löslich und in Aetzammoniak löslich ist. Auf Platinblech erhitzt, muss die Schwefelmilch vollständig verbrennen,

ohne Rückstand zu lassen, der hier gewöhnlich aus schwefelsaurem Kalk bestehen wird.

Mit Sauerstoff bildet der Schwefel 5 Verbindungen, die sich als Säuren verhalten.

Unterschweflige Säure	$= S^2O^2$.	Die Säuren des Schwefels mit mehr als einem Aeq. S heissen Polythionsäuren, die mit 1 Aeq. S Monothionsäuren.
Schweflige Säure	$= SO^2$.	
Unterschwefelsäure	$= S^2O^5$.	
Trithionsäure	$= S^3O^5$.	
Tetrathionsäure	$= S^4O^5$.	
Pentathionsäure	$= S^5O^5$.	
Schwefelsäure	$= SO^3$.	

Mit Wasserstoff bildet der Schwefel die Hydrothionsäure (den Schwefelwasserstoff) $= HS$
und die hydrothionige Säure $= HS^5$.

Von Verbindungen des Schwefels mit den Halogenen hat bis jetzt nur der Jodschwefel pharmaceutische Wichtigkeit erlangt.

Selen.

Symb. Se. Aequivalent Se = 39,7.

Entdecker. Berzelius, 1817. Der Name aus σελήνη (Mond) gebildet, deutet an, dass dieses Element den Schwefel begleitet, wie derMond die Erde.

Vorkommen. Frei, im Riolith. An Schwefel gebunden im Selenschwefel; an Blei, Kupfer, Silber, Quecksilber gebunden. Als selenigsaures Bleioxyd. Ausserdem in kleinen Mengen in manchen Schwefelkiesen, Kupferkiesen, Bleiglanzen, Molybdänkies, Tellurerzen.

In den Schwefelkiesen von Fahlun in Schweden, Kraslitz und Luckawitz in Böhmen, von Bodenmais und in dem Schwefelkies, aus welchem das Vitriolöl in Nordhausen bereitet wird, findet sich Selen und gelangt hieraus in die Schwefelsäure.

Abscheidung.

1) Aus dem Selenblei.

Man entfernt aus dem gepulverten Erze durch Behandlung mit verdünnter Salzsäure den beigemengten Kalkspath und Spatheisenstein, vermischt das ausgewaschene und getrocknete Erzpulver sehr innig mit dem gleichen Gewicht kohlehaltigen kohlensauren Kalis (verkohlten Weinstein) und setzt dieses Gemenge mit gro-

bem Kohlenpulver bedeckt in einem verklebten Tiegel eine Stunde lang einer mässigen Rothgluth aus. Nach dem Erkalten wird die Masse, die nun alles Selen als Selenkalium enthält, in einer warmen Reibschale rasch zerrieben, in ein Filtrum auf einen Trichter gegeben, mit wohlausgekochtem, noch heissen Wasser übergossen und so lange damit gewaschen, als das Wasser noch gefärbt abläuft, indem man den Trichter stets mit Wasser vollgefüllt erhält, damit die Masse nicht mit der Luft in Berührung komme. Die bierroth gefärbte Lösung von Selenkalium fängt sogleich an, auf der Oberfläche eine Haut von Selen abzusetzen, dessen ganze Menge sich nach einigen Tagen in Gestalt dünner röthlich schwarzer Krusten abgeschieden hat. Nur eine kleine Menge bleibt oxydirt aufgelöst (als selenige Säure) und kann durch Vermischung der Flüssigkeit mit Salzsäure und schwefliger Säure und Erhitzen des Gemisches gefällt werden. (Woehler.)

2) Aus dem selenhaltigen Schwefelsäureschlamm. Dieser besteht aus schwefelsaurem Bleioxyd, dem selensaures und selenigsaures Bleioxyd, Selenquecksilber und freies Selen anhängen.

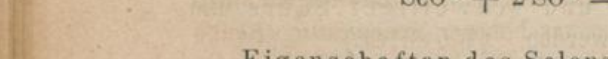
Man rührt die Masse mit einer Mischung aus gleichen Theilen concentrirter Schwefelsäure und Wasser zu dünnem Brei an, erhitzt längere Zeit unter Zusatz kleiner Mengen Salpetersäure oder chlorsauren Kalis bis alle röthliche Farbe des Schlammes verschwunden ist. Die Masse wird nun mit Wasser verdünnt und das Flüssige abfiltrirt. Dieses enthält jetzt alles Selen als selenige Säure und Selensäure gelöst, zugleich auch Eisenoxyd, Kupferoxyd, Quecksilberoxyd und ein wenig Bleioxyd. Man löst darin etwa halb so viel Kochsalz auf, als man Selenschlamm in Arbeit genommen hat, oder mischt statt des Kochsalzes ½ Volumen roher rauchender Salzsäure zu und kocht das Gemenge bis auf ¼ seines Volumens ein.

Durch die Salzsäure wird hierbei die Selensäure zu seleniger Säure reducirt: $SeO^3 + HCl = SeO^2 + HO + Cl$.

Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit von dem abgeschiedenen schwefelsauren Kali, oder schwefelsauren Natron, oder Kochsalz abgegossen und in die Flüssigkeit schweflige Säure bis zur Sättigung geleitet. Das Selen wird hierdurch mit schön rother Farbe gefällt. Man befördert die Abscheidung durch Digestion, zuletzt durch ¼ stündiges Kochen, wobei das Selen schwarz und dicht wird. Es wird gut gewaschen und getrocknet. (Woehler.)

Reinigung. Das rohe Selen enthält gewöhnlich noch kleine Mengen von Quecksilber, Kupfer, Blei und Eisen. Die 3 letztgenannten Metalle bleiben als Selenverbindungen im Rückstande, wenn das Selen aus einer Retorte destillirt wird.

Zur Reinigung von Quecksilber wird das destillirte Selen in Königswasser gelöst, die meiste überschüssige Säure abgedampft, so dass keine Salpetersäure mehr bleibt, die Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron übersättigt, zur Trockne verdampft und die Salzmasse zum Glühen erhitzt, wobei sich das Quecksilber verflüchtigt. Die erkaltete Masse wird im Wasser gelöst, mit überschüssiger Salzsäure gekocht, um die Selensäure zu seleniger Säure zu reduciren und aus der Lösung durch eingeleitete schweflige Säure das Selen abgeschieden. (Woehler.)



$$SeO^2 + 2SO^2 = Se + 2SO^3.$$

Eigenschaften des Selens.

Das Selen kann sich in zwei allotropischen Modificationen darstellen, nämlich glasig und metallisch. Wenn man Selen bis zum völligen Schmelzen erhitzt, darauf in einer Glasform erkalten lässt, so erstarrt es zu einer schwarzen Masse, mit glänzender Oberfläche, glasigem obsidianähnlichen Bruch, der durchaus nichts Metallisches zeigt. Sehr dünne Splitter dieser glasigen Masse erscheinen bei durchfallendem Lichte rubinroth, Zerrieben gibt es ein graues Pulver und die eigenthümliche rothe Farbe erscheint erst beim Reiben auf Papier. Man erhält das Selen immer in diesem glasigen Zustande, wenn man das geschmolzene Selen langsam erkalten lässt. Erhitzt man aber das glasige Selen so, dass sich seine Temperatur sehr langsam erhöht, bis auf 96° oder 97° C., so nimmt die Temperatur, selbst nach Entfernung der Wärmequelle, im Selen mit ungemeiner Schnelligkeit zu und erreicht in wenigen Minuten 200—230° C. Das Selen hat nun seine physicalischen Eigenschaften ganz geändert. Seine Oberfläche besitzt jetzt eine bläulichgraue Farbe und den vollkommensten Metallglanz, der Bruch ist sehr feinkörnig metallisch, dem des grauen Gusseisens täuschend ähnlich. Es lässt sich unter dem Hammer merklich abplatten, bevor es zerspringt und die abgeplattete Stelle besitzt sehr deutlichen Metallglanz Die Feile bringt daran ebenfalls metallglänzende Flächen hervor. Die metallische Modification des Selens ist ein besserer Wärmeleiter als die glasige. Selen, bei einer Temperatur über 300° C. geschmolzen und in sehr kaltes Wasser

gegossen, wird fest, bildet dicke, verwebte, sehr harte Fäden von glasigem Bruch. Das glasige Selen verliert seine charakteristischen Eigenschaften nicht beim Pulvern. Auch das aus seinen Lösungen gefällte rothe Selen gehört zur glasigen Modification. (Regnault.)

Das Selen krystallisirt in rothen, durchscheinenden, stark glänzenden Formen des zwei- und eingliedrigen Systems.

Die Farbe des frischgefällten Selens geht vom Goldgelb dünnster Häutchen durch Scharlachroth und Dunkelroth bis zum Rothschwarz.

Spec. Gew. des amorphen = 4,28, des krystallisirten = 4,80. (Man hat sonach folgende Reihe der spec. Gewichte: Schwefel = 2,05, Brom 2,99, Se len = 4,28, Jod = 4,948, Tellur = 6,26. Also in runden Zahlen S = 2, Br = 3, Se = 4, J = 5, Tellur = 6.)

Das Selen wird bei 100° C. halbflüssig, das amorphe schmilzt bei 217° C. das krystallisirte bei etwas höherer Temperatur. Bleibt beim Erkalten lange weich, wie Siegellack, und lässt sich in lange elastische, durchsichtige Fäden ziehen.

Siedet bei etwa 700° C. Der Selendampf ist heller gelb als Schwefeldampf, dunkler gelb als Chlorgas; er verdichtet sich in engen Gefässen zu metallglänzenden Tropfen und jodähnlichen Krystallnadeln, in weiten Gefässen zu scharlachrothen Blumen, an der Luft zu rothem Nebel. Sein Dampf riecht nicht, wohl aber der des verbrennenden Selens, welcher wegen gebildeten Selenoxyds nach faulendem Rettig riecht.

Das Selen löst sich in rauchender Schwefelsäure zu einer schön grünen Flüssigkeit, die auf Wasserzusatz das Selen als rothes Pulver fallen lässt.

Das Selen gibt mit Sauerstoff 1) gasförmiges Selenoxyd von durchdringendem Rettiggeruch, noch wenig bekannt; 2) selenige Säure SeO^2, weisse Krystalle, die einen dem Chlorgas ähnlich gefärbten Dampf geben; entsteht beim Verbrennen des Selens, und 3) Selensäure SeO^3, deren Hydrat HO,SeO^3 eine bei 285° C. siedende, sehr saure Flüssigkeit ist, die über 285° C. erhitzt in selenige Säure und Sauerstoff zerfällt. Mit Salzsäure erhitzt, liefert sie selenige Säure und Chlorgas. Die selensauren Salze verpuffen auf Kohle unter Selengeruch.

Selenwasserstoff = HSe ist ein farbloses, dem Schwefelwasserstoffgas ähnlich riechendes, giftiges Gas; entwickelt sich bei'm Uebergiessen des Selenkaliums oder Seleneisens mit Salzsäure.

Die Selenalkalimetalle sind roth bis rothbraun, die Verbindungen

des Selens mit den Schwermetallen sind häufig braun bis schwarz; Selenzink und Selenmangan sind im hydratischen Zustande fleischroth.

Die Selenverbindungen haben ungemeine Aehnlichkeit mit den Schwefelverbindungen, sowie auch mit den Jodverbindungen. Das Selen hält die Mitte zwischen Jod und Schwefel.

Selen und Schwefel bilden citrongelbe bis feuerrothe Verbindungen mit einander; aus wässeriger seleniger Säure fällt Schwefelwasserstoffgas zweifach Schwefelselen = SeS^2, das bei Gegenwart von Salzsäure sich besser abscheidet, ähnlich wie Schwefelarsen aus Lösungen der arsenigen Säure.

Selen und seine Verbindungen sind nicht officinell, aber wegen ihres Vorkommens in der Schwefelsäure für den Pharmaceuten beachtenswerth.

Tellur Te = 64. Entdeckt 1782 durch Müller von Reichenstein. Zinnweisses, sprödes, seltenes Metall von 6,26 spec. Gew. Krystallisirt hexagonal. Leicht schmelzbar; bei Rothgluht flüchtig. Sein Dampf ist grünlichgelb. Das Tellur ist das verbindende Glied der Gruppe des S und Se mit der Gruppe des Antimons und Arsens; die beiden letzteren werden von Woehler mit Phosphor zu einer Gruppe vereinigt, von L. Gmelin aber unter den Metallen abgehandelt.*)

Phosphor.

Phosphorus. Phosphore.

Symb. P. Aequivalent P = 31.

Entdecker. Brandt, im Jahre 1669; kurze Zeit nachher Kunkel. (Brandt machte Geheimniss aus seiner Entdeckung, Kunkel veröffentlichte die seinige.)

Vorkommen. Der Phosphor findet sich in der Natur nicht frei; gewöhnlich mit Sauerstoff zu Phosphorsäure verbunden. Im Mineralreiche findet man phosphorsauren Kalk (Apatit), phosphorsaure Talkerde-Ammoniak (Struvit), phosphorsaure Thonerde (Wawellit), phosphorsaures Eisenoxydul und phosphorsaures Kupferoxyd. Im Thierreiche macht die Phosphorsäure, an Kalk gebunden, die Hauptmasse der Knochen aus und kommt ausserdem fast in allen Flüssigkeiten des Thierkörpers vor. Im Pflanzenreiche sind phosphorsaure Verbindungen seltener (in den Samen, die Eiweissstoffe begleitend.)

*) Weder Tellur noch Tellurverbindungen sind bis jetzt officinell.

Darstellung. Bei Luftzutritt zur Weisse gebrannte Thierknochen (sie bestehen der Hauptmasse nach aus phosphorsaurem Kalk; ihre organischen Bestandtheile, Leim und Fett, werden durch's Brennen zerstört), werden fein gemahlen und 10 Theile derselben mit 15 Theilen Wasser angerührt, dem vorher 8 Theile conc. Schwefelsäure zugemischt waren. Die Mischung wird der Digestionswärme einige Zeit ausgesetzt und der entstandene Niederschlag durch Coliren und Pressen von der Flüssigkeit befreit. Diese enthält sauren phosphorsauren Kalk gelöst und wird in einem gusseisernen Kessel zur Syrupsdicke verdampft, dann mit dem vierten Theile der angewandten Knochenasche frischgeglühter und feingepulverter Holzkohle vermischt, ferner abgedampft und bis zum Rothglühen erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Masse so schnell als möglich in eine mit feuerfestem Thon umgebene (beschlagene) irdene Retorte gebracht und diese in einen gutziehenden Windofen gelegt. Den Hals der Retorte steckt man in ein mehre Fuss langes kupfernes Rohr und leitet dieses in eine mit Wasser gefüllte Vorlage, so dass seine Mündung einige Linien unter dem Wasser befindlich ist. Die Vorlage wird so mit der Retorte verbunden, dass den sich entwickelnden Gasarten der Ausweg frei steht. Die zwischen den Kohlen frei liegende Retorte erhitzt man anfangs gelinde, später zum Weissglühen, so lange noch etwas Flüchtiges übergeht. Nach dem Erkalten wird der erhaltene Phosphor mit etwas Wasser in eine mit einem Korke verschlossene Glasröhre gebracht und diese in heisses Wasser gestellt, so dass der Phosphor schmilzt. Nach dem Erstarren stösst man die Phosphorstange aus der Glasröhre, schneidet die schmutzigen Enden ab und bewahrt den reinen Phosphor unter Wasser an einem dunkeln Orte auf. Die Bereitung des Phosphors kann nur im Grossen mit Vortheil ausgeführt werden. Er wird daher in Fabriken gewonnen.

Erklärung. Wenn Knochenasche, die aus phosphorsaurem mit etwas kohlensaurem Kalke besteht, mit Schwefelsäure digerirt wird, so bildet sich ein Niederschlag von schwefelsaurem Kalk (Gyps), und eine Auflösung von saurem phosphorsaurem Kalk. Diese wird möglichst weit verdunstet und mit dem Kohlenpulver zum Rothglühen erhitzt, um alle Feuchtigkeit zu entfernen. Wird die trockene Mischung dann der Weissglühhitze ausgesetzt, so wird die Phosphorsäure, welche aus Phosphor und Sauerstoff besteht, zersetzt. Der Kohlenstoff der

Kohle verbindet sich mit dem Sauerstoff des Antheils Phosphorsäure, welche den Kalk zu sauren phosphorsaurem Kalk machte; der Phosphor wird frei, destillirt in leuchtenden Dämpfen und Tropfen über und erstarrt unter dem Wasser der Vorlage. Der mit Kohlenstoff verbundene Sauerstoff entweicht als Kohlenoxyd $= C^2O^2$. Zugleich bildet sich aber auch etwas Phosphorwasserstoffgas durch Zersetzung des nicht völlig ausgetriebenen Wassers; beide Gasarten sind brennbar, das letzte ist selbstentzündlich. In der Retorte bleibt einfach phosphorsaurer Kalk zurück. Mit den Dämpfen des Phosphors werden zugleich fremdartige Körper übergerissen, welche sich bei'm Schmelzen des Phosphors unter Wasser in einer Glasröhre an den Enden der Stange ablagern und so entfernt werden können. Man leitet die destillirenden Phosphordämpfe unter Wasser, weil sie, mit der Luft in Berührung, wieder zu Phosphorsäure verbrennen würden. Aus demselben Grunde schmilzt man den Phosphor unter warmem Wasser. (Seubert's Apparat zum Formen der Phosphorstangen.) Reine Phosphorsäure kann zur Darstellung des Phosphors nicht benutzt werden, weil sie sich verflüchtigt, bevor sie die zur Reduction nöthige Temperatur erlangt hat.

Der Process der Phosphorgewinnung lässt sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen:

$$\text{I.}\quad (3CaO,PO^5) + 2(HO,SO^3) = (CaO,2HO,PO^5) + 2(CaO,SO^3)$$

$$\text{II.}\quad 3(CaO,2HO,PO^5) + 10C = (3CaO,PO^5) + 6HO + 5C^2O^2 + 2P.$$

Eigenschaften des gewöhnlichen Phosphors. Bei mittlerer Temperatur bildet der Phosphor eine feste, im reinsten Zustande fast farblose, gewöhnlich mehr oder weniger gelb gefärbte Masse, welche sich wie Wachs schneiden lässt, durchscheinend ist und auf dem frischen Schnitte Wachsglanz zeigt. Der gewöhnliche, rasch erkaltete P. ist glasartig auf dem Bruch und nicht krystallinisch. Krystallisirt erhält man den Phosphor aus seinen Auflösungen, oder wenn grosse geschmolzene Massen desselben halb erkaltet, und die noch flüssigen Theile von den festgewordenen abgegossen werden. Er bildet im letzten Falle regelmässige Oktaëder oder Dodekaëder. Das spec. Gew. ist = 1,77. Der Phosphor schmilzt bei 44° C. und siedet bei 290° C., indem er sich in farblosen Dampf verwandelt. Der Phosphor in Substanz ist geschmacklos und geruchlos; aufgelöster Phosphor schmeckt scharf. Der knoblauchartige Geruch des Phosphors ist Folge einer langsamen

Verbrennung desselben. Sie tritt schon bei 0° C. ein, wenn der Phosphor in einer sauerstoffhaltigen Luft befindlich ist und gibt sich durch weisse, im Dunklen leuchtende Dämpfe zu erkennen. Dieses Verbrennen tritt bis zu + 20° C. nicht ein, wenn der Luft manche Dämpfe in geringer Menge beigemischt sind, z. B. ölbildendes Gas, Terpenthinöl, Steinöl und Aetherdampf. Der trockne Phosphor entzündet sich sehr leicht, schon durch gelindes Reiben oder Erwärmen an der Luft bis zu 60° C. und verbrennt mit heller Flamme zu Phosphorsäure. Phosphor ist unlöslich in Wasser; löslich in wasserfreiem Weingeist, Aether, Fetten und ätherischen Oelen, besonders leicht in Schwefelkohlenstoff.

Man bewahrt den Phosphor seiner leichten Entzündlichkeit wegen unter Wasser auf. Er verliert hierbei Glanz und Durchsichtigkeit, indem er sich mit einer weissen Kruste bedeckt, welche durch Zersetzung des Wassers entsteht und aus einer Verbindung von Phosphoroxyd und Phosphorwasserstoff hervorgegangen ist, die sich wieder in feinzertheilten Phosphor und Wasser verwandelt hat (also eine der Schwefelmilch analoge Phosphormilch). Im Lichte färbt sich der Phosphor unter allen Umständen roth. Durch Erhitzen mit Wasser, dem etwas Salpetersäure zugesetzt worden ist, wird sowohl der weisse als rothe Phosphor wieder durchscheinend.

Man pulvert den Phosphor, um ihn zu Auflösungen vorzubereiten, indem man ihn unter verdünntem Weingeist in einem Glase schmilzt, dieses verschliesst und bis zum Erkalten schüttelt.

Amorpher, rother Phosphor. Gewöhnlicher farbloser Phosphor, 48—60 Stunden lang bei 240—250° C. (also nahe seinem Siedepunkte) erhalten, verwandelt sich grösstentheils in amorphen rothbraunen Phosphor. Zuletzt erhält man eine nach dem Erkalten vollkommen erhärtete rothbraune Masse, die auf dem Bruche muschlig ist und einen schwarzen unvollkommenen Metallglanz zeigt. Härte zwischen Kalkspath und Flussspath. Spec. Gew. bei 17° C. = 2,089 bis 2,106. Auch bei jahrelanger Aufbewahrung an der Luft geht der amorphe Phosphor nicht in Phosphorsäure über. Wie er gewöhnlich erhalten wird, stellt der amorphe Phosphor ein glanzloses, scharlachrothes bis dunkelcarmoisinrothes, dunkelbraunes bis schwarzbraunes Pulver dar, dessen spec. Gewicht = 1,964 bei 10° C. Wie der dichte amorphe Phosphor, so ist auch der pulverförmige an der Luft unveränderlich; wie dieser ist er

unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Alcohol, Aether, Naphtha und Phosphorchlorür. Im trockenen Kohlensäuregase erhitzt, verwandelt sich derselbe bei 260° C. in gemeinen Phosphor.

Der gemeine Phosphor erleidet die Umwandlung in rothen Phosphor auch in einer trockenen sauerstofffreien Atmosphäre, unter Wasser im directen Sonnenlicht, selbst im zerstreuten Tageslicht. Von dem ihm beigemengten gemeinen Phosphor befreit man ihn durch Behandlung mit Schwefelkohlenstoff, Kalilauge von 1,30 spec. Gew., salpetersäurehaltigem Wasser, reinem Wasser und Trocknen in Kohlensäurestrome.

Der amorphe Phosphor ist im Ganzen weit indifferenter als der gemeine Phosphor (A. Schrötter).

Prüfung. Der Phosphor enthält häufig Arsen, wenn zur Bereitung des sauren phosphorsauren Kalkes arsenhaltige Schwefelsäure verwandt wurde; auch Schwefel und manche Metalle, z. B. Eisen, Blei, Antimon kommen als Verunreinigungen des Phosphors vor. Man reinigt ihn von diesen Beimischungen durch Schmelzen unter Wasser, dem $\frac{1}{8}$ Salpetersäure beigemischt ist und wiederholt diese Operation nach Umständen 2—3mal. Den Arsengehalt des Phosphors entdeckt man, wenn man ihn in Salpetersäure löst und durch die mit Wasser verdünnte Lösung einige Stunden Schwefelwasserstoffgas streichen lässt; der Arsengehalt setzt sich nach gelindem Erwärmen als gelbes Schwefelarsen ab. Den beigemischten Schwefel erkennt man in dieser Auflösung durch hinzugetröpfelte Lösung von salpetersaurem Baryt, welche einen weissen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt erzeugen wird, weil sich der Schwefel zu Schwefelsäure oxydirt hat.

Anwendung. Der Phosphor wird in Auflösungen innerlich und äusserlich angewandt, wobei für eine vollständige Auflösung Sorge zu tragen ist. In neuerer Zeit wird er als sehr wirksames Vertilgungsmittel der Ratten und Mäuse häufig angewendet. Man macht zu dem Zweck einen Kleister von Mehl, dem bei einer zum Schmelzen des Phosphors hinreichenden Temperatur dieser innig durch Rühren beigemischt wird. Er dient zur Bereitung der reinen Phosphorsäure und wird zur Darstellung von Reibzündhölzchen angewandt.

Leider ist hierdurch seine Verbreitung und die Kenntniss seiner Giftigkeit eine so allgemeine geworden, dass er nur zu häufig zu verbrecherischen Zwecken missbraucht wird.

Mit dem Sauerstoff bildet der Phosphor:

Phosphoroxyd	$= P^2O$.
Unterphosphorige Säure	$= PO$.
Phosphorige Säure	$= PO^3$.
Phosphorsäure	$= PO^5$.

Die Verbindungen des Phosphors mit Wasserstoff, H^2P und H^3P, so wie die mit den Halogenen und dem Schwefel sind nicht officinell.

Kohlenstoff.

Carboneum. Carbone. Carbon.

Symb. C. Aequivalent $C = 6$. ($\mathfrak{C} = C^2 = 12$.

Entdecker. Georg Ernst Stahl glaubte, dass sein Phlogiston, zu deutsch „das erste, eigentliche, gründliche brennliche Wesen" vorzüglich im Russ vorhanden sei. „Wer sollte meinen, dass in einem allerhellsten, flüssigsten, flüchtigsten Oele dasjenige, was es zum Oele, ja feuerabgebenden Gemenge macht, eine ganz undurchsichtige trockene und ohne Beitritt der Luft Feuerhitze beständig ertragende und vollkommen unflüchtige körperliche Materie sei? Lässt man Terpentinöl in einem Löffel am Lichte Feuer fangen und hält einen anderen Löffel darüber, so ist der darin sitzende Russ diese Materie (Stahl).

Erst Lavoisier stellte den Kohlenstoff als eigenthümliches Element auf, erkannte im Diamant den reinsten Kohlenstoff und zeigte die Zusammensetzung der Kohlensäure aus Kohlenstoff und Sauerstoff.

Vorkommen. Der Kohlenstoff ist die nie fehlende Grundlage aller organischen Körper, sowohl des Pflanzen- als des Thierreichs, in denen er mit Wasserstoff, oder mit Sauerstoff, oder mit beiden zugleich, oder unter Beitritt von Stickstoff, zuweilen von Schwefel und Phosphor verbunden ist. Die Ueberreste früherer Vegetationen liegen im Schoosse der Erde, als Steinkohlen, Braunkohlen und Torf aufgespeichert. Das Thierreich ist hinsichtlich seines Kohlenstoffbedarfs auf das Pflanzenreich angewiesen und dieses auf die Kohlensäure, welche theils aus der Verwesung organischer Körper hervorgeht, theils aus dem Erdinnern als Gas, oder im Quellwasser gelöst hervorströmt und der atmosphärischen Luft, die davon etwa $^1/_{2000}$ enthält, sich beimischt. In den

Kalkgebirgen und dolomitischen Gesteinen enthält die feste Erdrinde massenhaft aufgehäufte Kohlensäure an Kalk- und Talkerde gebunden, aus welcher Verbindung sie durch hohe Temperatur allein, oder unter Einwirkung von Kieselsäure und Wasser schon bei der Temperatur des siedenden Wassers abgeschieden werden kann. Gegen dieses massenhafte Vorkommen des Kohlenstoffs tritt sein Vorkommen als Anthracit, Graphit und Diamant in den Hintergrund.

Der Diamant, Adamas, die reinste aller natürlichen Kohlenstoffvarietäten, findet sich in Ostindien und Brasilien im angeschwemmten Lande.

Er stellt die nichtmetallische Modification des Kohlenstoffs dar, während Graphit die metallische; beide sind wieder durch Krystallisation von der amorphen Kohle aus organischen Stoffen verschieden.

Bisher noch nicht künstlich dargestellt; aller künstlich abgeschiedene Kohlenstoff ist entweder amorph oder graphitartig.

Der Diamant kommt als Oktaëder mit dessen Abänderungen, Würfel, Dodekaëder krystallisirt vor. Im reinsten Zustande ist er farblos, durchsichtig, von eigenthümlichen Glanze, häufig auch mannigfaltig gefärbt, von 3,55 spec. Gew. Der Diamant ist ein Nichtleiter der Electricität und als der härteste Körper, sowie seiner stark lichtbrechenden Eigenschaft wegen als Edelstein sehr geschätzt. Er kann im bedeckten Tiegel bis zum Weissglühen erhitzt werden, ohne sich zu verändern; bei hohen Hitzegraden verbrennt er an der Luft zu Kohlensäure. In schmelzendem Salpeter wird er durch den Sauerstoff der Salpetersäure zerstört, indem sich kohlensaures Kali bildet. In allen Lösungsmitteln ist er unlöslich.

Anwendung. Man benutzt den Diamant zum Glasschneiden und zum Schreiben auf Glas.

Graphit, Reissblei, Pottloh, Plumbago. (Vorkommen, phys. Eigenschaften siehe I. Band S. 23). Der Graphit unterscheidet sich vom Diamant durch seine Undurchsichtigkeit, stahlgraue Farbe und metallischen Glanz. Er kommt in sechsseitigen Tafeln krystallisirt vor, ist so weich, dass er sich fettig anfühlt und die Finger beschmutzt. Sein spec. Gewicht ist = 2,5. Der Graphit leitet die Electricität. In erhöhter Temperatur

und gegen Lösungsmittel verhält sich der reine Graphit wie reiner Kohlenstoff, wie Diamant, und ist wie dieser ohne Geschmack und Geruch. Das im Hoheisenofen mit C überladene Gusseisen scheidet beim Erstarren einen Theil des gelösten C in metallglänzenden Blättern von Graphit ab.

Der natürlich vorkommende Graphit ist stets mit Eisen verunreinigt, früher hielt man ihn daher für ein Kohleneisen.

Graphit von Wunsiedel gibt bloss 0,33 Proc. Asche, aus KO,Fe^2O^3 und SiO^2 bestehend. (Fuchs.) Regnault erhielt aus deutschem Graphit 95,12 Proc. Kohlenstoff und 5,73 Proc. Asche, die meistens aus Quarzkörnern bestand.

Graphit von Bustletown gab 95,4 Proc. Kohlenstoff, 0,6 Proc. Wasser und 4 Proc. SiO^2,Al^2O^3,Fe^2O^3 und Mn^2O^3 (Vanuxem.)

Reinster Graphit von Ceylon lässt bloss 1,2 Proc. Asche, anderer 6 Proc. aus Fe^2O^3 und Erden bestehend; Graphit vom Himalayagebirge enthält bloss 71,6 und englischer bloss 53,4 Proc. Kohlenstoff, das Uebrige ist Eisen, Thon und Kieselerde. (Prinsep.)

Zum pharmaceutischen Gebrauche benutzt man ihn als

Gereinigten Graphit.

Graphites depuratus. Graphite depurée.

Darstellung. Gewöhnlicher reiner Graphit, der reinste kommt von Borrowdale in Cumberland, wird fein zerrieben, mit Wasser geschlemmt, zugleich gut ausgewaschen, dann auf einem Filter gesammelt, der noch nasse Brei mit $^1/_6$ des angewandten Graphits Salzsäure und eben so viel Salpetersäure, die vorher mit 8 Theilen Wasser verdünnt worden, in einem Kolben übergossen und 24 Stunden lang unter öfterem Umrühren digerirt, dann die Flüssigkeit abgegossen und das Ungelöste so lange mit reinem Wasser ausgewaschen, als dieses noch das blaue Lakmuspapier röthet. Der auf einem Filtrum gesammelte Graphit wird getrocknet und aufbewahrt.

Nach Loewe reinigt man ihn durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron-Kali, längeres Glühen und successives Ausziehen mit Wasser, Salzsäure und Kalilauge.

Brodie reinigt den Graphit durch Behandlung mit chlorsaurem Kali und conc. Schwefelsäure. Solcher Graphit gibt bei wiederholter Einwirkung von stärkster Salpetersäure und chlorsaurem Kali

Krystalle von Graphitsäure $= C^{22}H^{4}O^{10} = HO,C^{22}H^{3}O^{9}$. Dies Verhalten deutet auf die noch nicht vernichtete organische Beschaffenheit des Graphits hin. (Brodie.)

Erklärung. Das Schlämmen und Auswaschen mit Wasser bezweckt theils die Entfernung organischer Beimischungen, theils möglichst feine Zertheilung des Graphits. Durch die Mischung von Salz- und Salpetersäure entsteht Königswasser, welches sämmtlichen Eisen- und Mangangehalt des Graphits zu den entsprechenden Chloriden auflöst. Diese können durch Auswaschen leicht und vollständig entfernt werden.

Eigenschaften und Prüfung. Der gereinigte Graphit unterscheidet sich vom rohen nur durch sein Verhalten gegen Königswasser, welches aus ersterem nichts mehr auflösen darf.

Der nach Loewe's Methode gereinigte Graphit hat nur 1,802 bis 1,844 spec. Gew. und verbrennt nach langem Glühen an der Luft ohne Rückstand.

Verunreinigung des Graphits durch SbS^{3} erkennt man durch den Antimonbeschlag und dem Geruch nach SO^{2} beim Glühen auf Kohle vor dem Löthrohr.

Anwendung. Der gereinigte Graphit dient sowohl zum äussern als innerlichen Arzneigebrauche. Der rohe Graphit mit Thon gemengt gibt die Masse, aus welcher die Ypser oder Passauer Schmelztiegel gemacht werden, die sich besonders zu Metallreductionen eignen.

Der Anthracit, die sogenannte harzlose Steinkohle, steht der organischen Steinkohle nahe und enthält neben 90—92 Proc. Kohlenstoff, 1,45—4 Proc. Wasserstoff, auch kleine Mengen von Sauerstoff und Stickstoff und sehr wechselnde Mengen von Asche. Wird als Brennmaterial benutzt.

Die Steinkohle ist wasserstoffreicher als der Anthracit. Man unterscheidet

1) Backkohlen, welche beim Erhitzen im Verschlossenen sich aufblähen und eine schwammige, poröse Kohle hinterlassen. Sie sind die sauerstoffärmsten und geben das beste und meiste Leuchtgas, namentlich die sogenannte Cannelkohle.

2) Sinterkohlen, die im Verschlossenen erhitzt nur zusammensintern; sie sind sauerstoffreicher als die Backkohlen.

3) Sandkohlen; sie schmelzen bei der trockenen Destillation gar nicht und hinterlassen Cohks (Coaks) von der Form der Steinkohle. Sie enthalten den meisten Sauerstoff und geben die meiste Asche.

Regnault fand in

	C	H	O	Asche
Backkohle	83,75 bis 89,5	— 4,83 bis 5,66	— 4,67 bis 8,04	— 1 bis 3 Proc.
Sinterkohle	72,94 bis 75,4	— 5,45 bis 5,70	— 17,53 bis 17,91	— 1 bis 4 „
Sandkohle	63,88 bis 71,71	— 4,58 bis 4,85	— 18,11 bis 21,67	— 2,5 bis 13 „

Alle Steinkohlen enthalten ausserdem noch Stickstoff (nach Fresenius 0,4—3 Proc.); sodann Schwefeleisen. Der Aschengehalt steigt zuweilen bis auf 28 Proc. Diese Asche besteht aus Thon und Eisenoxyd; sie ist frei von Alkalien. Die Produkte der trockenen Destillation der Steinkohlen sind gasförmig, flüssig und fest. Unter den gasförmigen steht obenan das ölbildende Gas oder Leuchtgas par excellence, welchem Sumpfgas, Kohlenoxydgas, Kohlensäuregas, Wasserstoffgas und Stickgas beigemengt sind. Unter den tropfbarflüssigen Bestandtheilen sind wässerige und ölige zu unterscheiden; in dem Wasser ist kohlensaures Ammoniak gelöst.

Der Steinkohlentheer liefert bei seiner fractionirten Destillation etc. sauerstofffreie ätherische Oele (Benzol, Toluol u. s. w.), sauerstoffhaltige saure (Phenol oder Carbolsäure u. a.), und stickstoffhaltige basische Oele (Anilin u. A.)

Unter den festen Produkten ist das flüchtige krystallisirbare Naphtalin $C^{20}H^{8}$ zu nennen, Pech und Asphalt, sodann endlich Coaks, d. h. Steinkohlen-Kohle.

Das meiste Leuchtgas liefert die Cannelkohle, nämlich 1 Pfund derselben $4\frac{1}{2}$ Kubikfuss Gas.

Die Braunkohlen sind theils holzförmig, theils erdig.

N. Graeger fand in kurhessischen Braunkohlen vom Meissner u. s. w. 36,6—82 Proc. Kohlenstoff, 4,2—5,7 Wasserstoff, 6—21,6 Proc. Sauerstoff, einschliesslich kleiner Mengen Stickstoff, 0,7—9,3 Proc. Schwefel und 2,3—47 Proc. Asche.

Bei der trockenen Destillation der Braunkohlen erhält man einen Theer, aus welchem sauerstofffreie ätherische Oele zur Beleuchtung tauglich (Photogen und Solaröl), so wie das zur Kerzenbereitung dienende Paraffin gewonnen werden.

Der Torf, durch Vermoderung von Moosen, Tangen, Binsen und Riedgräsern entstanden, besitzt bald noch deutliche Pflanzenstructur,

bald ist er dichter (Pechtorf), bald erdig. Sein Kohlenstoffgehalt steigt auf 60 Proc., der Sauerstoffgehalt beträgt bis 30 Proc. Die Asche wechselt von 1 — 30 Proc. Alkalien und phosphorsaure Salze fehlen gewöhnlich in der Torfasche. (Fresenius.) Auch Torf liefert Leuchtöle (Turfol) durch trockne Destillation.

Pflanzenkohle.

Carbo vegetabilis. Charbon végétal. Charcoal of wood.

Wenn Pflanzenkörper bei Abschluss der Luft geglüht werden, so hinterlassen sie eine Kohle, welche beim Zutritt der Luft weiter verbrennt und bis auf einen feuerfesten Antheil, die Asche, verflüchtigt wird. Ausser diesen feuerbeständigen Stoffen enthält die Pflanzenkohle noch einen Gehalt an Sauerstoff und Wasserstoff, daher Wasserstoffkohle. Weissgeglühte Zuckerkohle enthält noch 3,1 Proc. Sauerstoff und 0,6 Proc. Wasserstoff; nach nochmaligem dreistündigem Glühen im stärksten Gebläsefeuer enthält diese Kohle noch 0,5 Proc. Sauerstoff und 0,2 Proc. Wasserstoff. (Erdmann und Marchand.)

Das Aeussere der Kohle ist verschieden nach den Stoffen, aus welchen sie bereitet wurde. Wenn die verbrannten Körper unschmelzbar waren, zeigt die Kohle noch ihre Struktur. Schmelzende Körper hinterlassen eine poröse Kohle. Die Kohle ist rein schwarz, oft schwach metallglänzend, wie der reine Kohlenstoff geruch- und geschmacklos und unlöslich in Wasser, Weingeist, verdünnten Säuren und alkalischen Flüssigkeiten. Eine besonders schätzbare Eigenschaft der Kohle ist ihr Vermögen, Gasarten und Farbestoffe aufzunehmen und zurückzuhalten. Nicht alle Kohlen sind hierzu gleich geschickt; die Fähigkeit hängt besonders von ihrer Struktur ab; eine frischausgeglühte, mässig poröse Kohle zeigt diese Eigenschaft in hohem Grade. Folgende Kohlenarten finden wir in den Apotheken:

I. Reine Holzkohle, Carbo ligni purus. Zur Darstellung wählt man leichte Holzarten, z. B. Holz der Linden- und Tannenbäume, welches in verschlossenen Schmelztiegeln geglüht wird, bis sich keine Dämpfe mehr aus denselben entwickeln. Es können aber auch geeignete poröse Kohlen des Kohlenvorrathes ausgesucht und gröblich gepulvert werden. Dieses Pulver wäscht man mit reinem Wasser so lange aus, als dieses das geröthete Lakmuspapier noch blau färbt, troknet die gewaschene Kohle und glüht sie in einem, bis auf eine kleine Oeffnung verschlossenen Tiegel so lange

als aus derselben noch Dämpfe hervorkommen. Die erkaltete Kohle wird dann in sehr wohl zu verschliessenden Gefässen aufbewahrt. Im Grossen wird die Holzkohle gewonnen durch Verkohlung in Meilern, oder in Haufen, oder in geschlossenen Cylindern, oder in eigenen Verkohlungsöfen.

Erklärung. Das Holz, so wie die meisten organischen Körper, besteht aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Bei'm Erhitzen desselben unter Abschluss der Luft entweicht der Sauerstoff in Verbindung mit Kohlenstoff als Kohlenoxydgas; zugleich verbindet sich ein Theil Kohlenstoff mit Wasserstoff zu Kohlenwasserstoffgas. Neben diesen gasförmigen Produkten treten auch tropfbarflüssige Destillationsprodukte auf, nämlich Holzessig und Holztheer. Im ersteren ist Essigsäure, Holzgeist u. s. w. gelöst, im Holztheer sind Kreosot und ähnliche Körper vorhanden. Ein noch überschüssiger Theil Kohlenstoff bleibt mit wenig Sauerstoff und Wasserstoff verbunden als Kohle zurück, der auch die anorganischen Bestandtheile beigemischt sind. Durch Auskochen der gepulverten Kohle mit Wasser werden die löslichen der letztern entferut und durch abermaliges Glühen der Kohle wird das zurückgehaltene Wasser ausgetrieben. Die Kohle muss in festverschlossenen Gefässen aufbewahrt werden, weil sie sonst Gasarten absorbirt und an Wirksamkeit verliert.

Eigenschaften. Eine reine Holzkohle liefert ein rein schwarzes Pulver und muss als Carbo ligni praeparatus so fein zerrieben werden, dass sich keine glänzenden Splitterchen mehr in dem Pulver erkennen lassen.

Anwendung der Holzkohle.

1) Als Heitzmaterial (1 Pfund Kohlenstoff entwickelt 7912, Wärmeeinheiten bei seiner Verbrennung, 1 Pfund Holzkohlen 7300, 1 Pfund Steinkohlen 4575 — 5625, 1 Pfund Torf 1200 — 1725, 1 Pfund Holz 2970 — 3480, 1 Pfund Weingeist 6909 und 1 Pfund Wasserstoff 24,000 Wärmeeinheiten. Mit 1 Pfund zu HO verbrenden Wasserstoff können sonach 240 Pfund Wasser, mit 1 Pfund zu CO^2 verbrennenden C 79,12 Pfund Wasser von 0° C. auf 100° C. erwärmt werden.)

2) Als Reductions- nud Desoxydationsmittel, besonderer zur Abscheidung der Metalle aus ihren Oxyden.

3) Als Luftreinigungmittel, wegen ihrer Fähigkeit, Gase zu verschlucken; namentlich die leicht zu Flüssigkeiten verdichtbaren, z. B. Ammoniakgas.

4) Als Reinigungsmittel faulig gewordenen Wassers.

5) Als fäulnisswidriges (antiseptisches) Mittel.

6) Als Entfuselungsmittel des Branntweins, wo sie frischgeglüht und in kleinen Stücken, nicht als Pulver benutzt wird.

7) Als Entfärbungsmittel gefärbter Flüssigkeiten. Thierkohle entfärbt jedoch kräftiger als Pflanzenkohle.

8) Zur Bereitung des Schiesspulvers, wozu besonders sogenannte Rothkohle empfohlen wird.

9) Zur Bereitung von Zahnpulvern. Einen Apparat zur Erzeugung äusserst feinen Kohlenpulvers, gestützt auf Verstäuben desselben, beschrieben Auger und Mohr. (Lehrb. d. pharm. Technik 2. Aufl. S. 290.)

10) Platinirte Holzkohle, dargestellt durch Eintauchen von Kohle in Platinchloridlösung und Ausglühen empfiehlt Stenhouse zu Respiratoren zu verwenden, so wie für medicinische Zwecke überall da, wo bisher gewöhnliche Kohle äusserlich und innerlich angewendet wurde. Sie bewirkt wie Platinschwamm die Verbindungen des Wasserstoffgases mit Sauerstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur.

II. Vegetabilischer Mohr, Aethiops vegetabilis, wird durch Verkohlung des Meertangs, Fucus vesiculosus, im Tiegel wie die Holzkohle bereitet. Er stellt ein schwarzes, salzig schmeckendes Pulver dar und zeichnet sich vor den andern Kohlen durch einen Jodgehalt aus. Die Meertangkohle wird innerlich angewandt.

III. Russ, Fuligo, wird durch Verbrennen harzreicher Hölzer erhalten, wenn zu den aus denselben entweichenden Dämpfen nur so viel Luft gelassen wird, dass nur der Wasserstoff des Kohlenwasserstoffes verbrennen kann. Der Kohlenstoff desselben scheidet sich dann als ein sehr leichtes, schwarzes, zartes Pulver ab, welches in eigenen Kammern aufgefangen wird.

Zusammensetzung des Kienrusses nach Braconnot: 79 Proc. feinzertheilte Kohle, 5,3 Proc. harzartige Substanz und 1,7 Proc. Retinasphalt (beide durch Terpentinöl ausziehbar), 0,5 Proc. Ulmin, 3,3 Proc. schwefelsaures Ammoniak, 0,8 Proc. schwefelsaurer Kalk, 0,4 Proc. schwefelsaures Kali, 0,3 Proc. phosphorsaurer Kalk und Eisenoxyd und das an 100 fehlende Sand.

IV. Glanzruss, Fuligo splendens, Suie; setzt sich bei'm Verbrennen des Holzes aus den entweichenden Dämpfen in den Schornsteinen ab. Man wählt vorzugsweise solchen, welcher sich durch Verbrennen des Buchenholzes bildet. Er stellt eine feste,

schwarzglänzende, brüchige Masse dar, welche bei gelinder Wärme zu einer pechartigen Masse zusammenschmilzt, riecht eigenthümlich brenzlich und schmeckt unangenehm, zugleich salzig. Er enthält humussaures Kali als vorwaltenden Bestandtheil und wird mit Weingeist ausgezogen als Tinctura Fuliginis, in Abkochungen, und Salben beigemischt, angewandt.

Zusammensetzung des Glanzrusses nach Braconnot: 30,20 Proc. Ulminsäure, 20 Proc. stickstoffhaltige Substanz, 0,5 Proc. scharfbittere im Aether lösliche Substanz (Asbolin), 3,85 Proc. feinzertheilte Kohle, 10,48 Proc. essigsaure Salze (4,10 Proc. essigsaures Kali, 5,65 essigsaurer Kalk, 0,53 essigsaure Talkerde, 0,20 essigsaures Ammoniak), 5 Proc. schwefelsaurer Kalk, 1,50 Proc. phosphorsaurer Kalk nebst Eisenoxyd, 0,36 Proc. Chlorkalium, 14,66 Proc. kohlensaurer Kalk, 0,95 Proc. Kieselerde und 12,50 Proc. Wasser. Also eingetrockneter Theer mit Aschenbestandtheilen und essigsauren Salzen.

V. Brodkohle, Carbo panis, gehört zur vegetabilischen Kohle, hat aber auch Stickstoffkohle beigemischt, welche von dem reichen Gehalte des Brodmehls an Kleber herrührt. Man benutzt dazu gewöhnlich die harten Brodkrusten und brennt sie nicht vollständig zu Kohle, so dass sie gepulvert ein braunschwarzes Pulver bilden, welches zu Zahnpulver angewandt wird.

Thierkohle.

Carbo animalis. Charbon animal.

Wird durch Glühen stickstoffhaltiger thierischer Körper bei Abschluss der Luft erhalten. Gewöhnlich benutzt man dazu Knochen, Knorpel, getrocknetes Blut. Die hierdurch gewonnenen Kohlenarten unterscheiden sich wie die verschiedenen vegetabilischen, und stimmen darin überein, dass sie sämmtlich stickstoffhaltig, Stickstoffkohlen, sind. Sie theilen übrigens viele Eigenschaften, mit der Pflanzenkohle, nur ist die Thierkohle schwieriger einzuäschern. Die Eigenschaft, organische Körper aufzunehmen, hat die Thierkohle in höherem Masse als die Pflanzenkohle; sie ist auch fähig, manche Metalle aus ihren Auflösungen zu entfernen, z. B. Blei, Eisen, Kupfer, während sie Quecksilber nicht zu entfernen vermag. Sie entfernt sonach jene Metalle, welche auch mit Cyan (Kohlenstickstoffgas) eine unlösliche Verbindung bilden. Als Arten der thierischen Kohle sind zu erwähnen:

1) Fleischkohle, Carbo carnis. Kalb- oder Hammelfleisch, besonders knorpelige Stücke, geben beim Verbrennen eine sehr poröse, buntangelaufene, glänzende Kohle, ohne kenntliche Struktur ihrer Abstammung. Sie wird sehr fein zerrieben, in gut verschlossenen Gefässen znm innerlichen Gebrauche aufgehoben.

2) Blutlaugenkohle, Carbo lixivii sanguinis. Wird gelegentlich in Berlinerblaufabriken gewonnen, oder dargestellt, indem man 5 Theile getrocknetes Blut und 1 Theil Pottasche innig mischt und in einem bedeckten Tiegel vollständig ausglüht. Die zurückgebliebene kohlige Masse wird mit reinem Wasser vollständig ausgewaschen, dann mit verdünnter reiner Salzsäure ausgekocht und auf's Neue mit Wasser ausgewaschen, bis dieses nicht mehr sauer reagirt. Diese Kohle eignet sich ihrer porösen Eigenschaften wegen besonders zum Entfärben.

3) Knochenkohle, Ossa usta nigra, schwarzgebranntes Elfenbein, Ebur ustum nigrum. Wird in Knochenbrennereien aus den festen Röhrenknochen vierfüssiger Thiere gewonnen; früher benutzte man dazu Elfenbein, welches zu diesem Zwecke keine Vorzüge vor den Knochen hat. Die gebrannten Knochen unterscheiden sich von den übrigen thierischen Kohlen durch ihren bedeutenden Gehalt an phosphorsaurem Kalk. Man wendet sie in Zuckerraffinerien zum Entfärben an, sobald die Flüssigkeit, welche entfärbt werden soll, sauer ist, muss die Knochenkohle vorher gereinigt werden, welches durch Kochen mit verdünnter Salzsäure und nachheriges Auswaschen vollkommen erreicht wird. In diesem Zustande eignet sie sich ebenfalls sehr zum Entfärben; ausserdem wird sie in der Technik noch zur Bereitung von Stiefelwichse benutzt; die bei der Zuckerfabrikation ausgenutzte auch zur Düngerbereitung (zu sogenannten Kalksuperphosphaten).

4) Schwammkohle, Carbo Spongiae. Waschschwämme, am besten grobe Pferdeschwämme, werden durch Klopfen mit einem hölzernen Hammer von allen Concretionen befreit und dann in einem bedeckten Tiegel, dessen Fugen mit Lehm verschmiert werden, gebrannt; am besten ist es, sie nur so weit zu rösten, dass sie braunschwarz und brüchig erscheinen. Die Schwammkohle ist ebenfalls jodhaltig und verdankt diesem Gehalte ihre Wirksamkeit. In den vollständig verbrannten Schwämmen ist das Jod grösstentheils verflüchtigt. Die gepulverte Schwammkohle wird

ebenfalls in wohlverschlossenen Gläsern aufbewahrt. Ihre Zusammensetzung siehe oben bei'm Jod. Mit Wasser ausgekocht gibt sie ihr Jod als NaJ ab.

Mit dem Sauerstoff bildet der Kohlenstoff:

Kohlenoxyd $= C^2O^2$.
Kohlensäure $= CO^2$ (oder $\cancel{C}O^2 = C^2O^4$).

Noch einige aus Kohlenstoff und Sauerstoff bestehende Körper sind Gegenstand der organischen Chemie, so Oxalsäure, Mesoxalsäure, Krokonsäure, Rhodizonsäure und Mellithsäure.

Mit dem Wasserstoff bildet der Kohlenstoff:

Einfachkohlenwasserstoff, Oelbildendes Gas $= C^4H^4$.
Halbkohlenwasserstoff, Sumpfluft $= C^2H^4$.

Eine sehr grosse Menge anderer Kohlenwasserstoffarten werden in der organischen Abtheilung abgehandelt.

Mit dem Stickstoff stellt der Kohlenstoff das Cyan dar $= C^2N$.

Schwefel und Kohlenstoff verbinden sich zu Schwefelkohlenstoff $= CS^2$ (oder $\cancel{C}S^2 = C^2S^4$).

Bor.

Syn.: Boratium, Boronium, Boron, Bora, Bore.

Symb. B. Aequiv. B = 11.

Entdecker. Homberg entdeckte 1702 im Borax die Boraxsäure; 1808 zerlegten Gay-Lussac und Thénard und gleich darauf H. Davy diese Säure in Sauerstoff und das bis dahin unbekannte Bor. Doch erhielten sie es nur amorph; die krystallisirten graphit- und diamantartigen Modificationen desselben stellten H. Sainte Claire Deville und Wöhler 1857 dar.

Vorkommen. Als Borsäure im Wasser kleiner heisser Seen (Laguni) im Toskanischen, in welche aus dem vulkanischen Boden borsäurehaltige Dämpfe aufsteigen, gelöst. Am Rande derselben krystallisirt Borsäurehydrat $HO,BO^3 + 2HO$ als sogenannter Sassolin.

Im Borax oder Tinkal $= NaO,2BO^3 + 10HO$ an den Ufern gewisser tibetanischer Seen.

Im Borocalcit, Boracit, Datolith, Turmalin und einigen anderen Mineralien. In manchen Mineralquellen in geringer Menge. Nach Wittstein auch in manchen Pflanzenaschen.

Darstellung.

a) Des amorphen Bors. Durch glühende Schmelzung entwässerte und nach dem Erkalten gepulverte Borsäure wird mit gleichen Mengen zerschnittenen Kaliums in einem Flintenlaufe einige Minuten lang rothgeglüht, die erkaltete Masse mit sehr verdünnter Salzsäure ausgekocht, mit Wasser ausgewaschen und bei gelinder Wärme getrocknet (Gay-Lussac und Thénard).

$$7BO^3 + 3K = 3(KO,2BO^3) + B.$$

Nach Berzelius erhält man das Bor durch Glühen des Fluorbor-Fluorkaliums mit Kalium.

$$KF,BF^3 + 3K = 4KF + B.$$

b) Das graphitartige Bor erhält man durch Schmelzen von Fluorbor-Fluorkalium mit Alumium unter Zusatz eines als Flussmittel dienenden Gemenges gleicher Theile Chlorkaliums und Chlornatriums.

Man erhält alsdann kleine Massen von Boralumium, welche bei'm Auflösen in Salzsäure das Bor in der graphitartigen Modification hinterlassen (in ähnlicher Weise wie Gusseisen den graphitartigen Kohlenstoff). Wöhler und Deville.

c) Des diamantartigen Bors. Die Entdecker desselben schmelzen in einem Kohlentiegel 100 Gramme geschmolzen gewesene zerkleinerte Borsäure mit 80 Grammen Alumium in dicken Stücken zusammen.

Der Kohlentiegel wird, unter Ausfüllung der Zwischenräme, in einen Graphittiegel gesetzt und das Ganze in einen Windofen gestellt, in welchem man die zum Schmelzen des Nickels nöthige Hitze leicht hervorbringen kann. Man erhitzt 5 Stunden lang so stark als möglich und entfernt stets die Schlacken, die den Ofenrost verstopfen könnten. Nach dem Erkalten zerschlägt man den Tiegel und findet darin zwei deutlich gesonderte Schichten: eine glasige, aus borsaurer Thonerde bestehende und eine metallische, eisengraue blasige Schicht, die leicht erkennbare Krystalle von diamantartigem Bor enthält. Letztere Schicht besteht aus Alumium, das seiner ganzen Masse nach von krystallischem Bor durchsetzt ist. Sie wird mit siedender Natronlauge von mittlerer Concentration behandelt, welche das Alumium auflöst; um vorhandenes Eisen zu beseitigen, kocht man die Masse mit Salzsäure und zur Entfernung von Spuren von Silicium erhitzt man die Borkrystalle mit einem Gemisch aus Flusssäure und Salpetersäure.

Den Borkrystallen sind Blättchen von Thonerde beigemengt, die mechanisch ausgelesen werden müssen, da eine chemische Trennung noch nicht angegeben werden kann.

Erklärung des Processes:

$$4BO^3 + 4Al = Al^2O^3,3BO^3 + (B + 2Al)$$

$$\text{und } (B + 2Al) + NaO,3HO = (NaO,Al^2O^3) + 3H + B.$$

Eigenschaften des Bors.

Das diamantartige Bor krystallisirt in Formen des quadratischen Systems (es ist mit dem Zinn isomorph). Es zeigt verschiedene Farben, von Dunkelgranatroth, selbst in dünnen Schichten undurchsichtig, bis zum Honiggelben, wo es alsdann durchsichtig ist. Spec. Gew. = 2,68 (also grösser als das der Borsäure, deren Dichtigkeit = 1,83). Die Härte des Bors ist stets weit grösser, als die des Korunds und kommt der des Diamants nahe. Gewöhnlich hält das Bor noch kleine Mengen Alumium und Kohlenstoff zurück. Dabei zeigt sich, dass mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt die Durchsichtigkeit der Borkrystalle steigt; dies kann nur erklärt werden, wenn man darin den Kohlenstoff in der Diamantmodification anwesend annimmt.

Die Borkrystalle sind in hohem Grade diamantglänzend. Dicke Krystalle lassen das Licht nicht mehr hindurch und erscheinen metallglänzend.

Das krystallische Bor oxydirt sich erst bei der Verbrennungstemperatur des Diamants oberflächlich zu Borsäure, welche schmilzt und das darunter liegende Bor vor weiterer Oxydation schützt. In einer Atmosphäre von Chlorgas entzündet sich das rothglühende Bor und verbrennt zu Chlorborgas. Dabei beobachtet man ein ähnliches Aufschwellen der Krystalle wie bei'm Verbrennen der Diamanten im Sauerstoffgase. Alle Säuren, sowohl reine als gemischte, greifen weder kalt noch erhitzt das krystallische Bor an.

Bei starker Rothgluth mit saurem schwefelsauren Kali erhitzt oxydirt sich das Bor zu Borsäure, unter Entwickelung von schwefeliger Säure.

Siedende Natronlauge greift die Borkrystalle nicht an; ein Gemenge von Aetznatron und kohlensaurem Natron löst dieselben aber bei Rothglühhitze auf. Schmelzender Salpeter wirkt nicht auf dieselben ein. Unter allen Elementen ist sonach das Bor dasjenige, welches durch chemische Agentien am schwierigsten angegriffen wird.

Auf Platinblech vor dem Löthrohr erhitzt, erzeugt das Bor nicht sehr schwer schmelzbares Borplatin.

Das graphitartige Bor bildet hexagonale Blättchen, etwas röthlich, gewöhnlich aber in Glanz und Form dem Kohlenstoffgraphit und dem graphitischen Silicium ähnlich. Immer undurchsichtig. Es lässt sich wegen seiner lockeren Beschaffenheit von dem diamantartigen Bor durch Schlämmen mit Wasser trennen.

Das amorphe Bor bildet sich auch als Nebenprodukt bei der Darstellung des diamantartigen, da wo eine kleine Alumiumkugel mit überschüssiger Borsäure zusammen erhitzt wurde. Das abgeschiedene Bor findet dann nicht Alumium genug, um sich darin zu lösen und nach Beendigung der Reinigung durch Säuren und Alkalien findet man ein hellchocoladebraunes Pulver von amorphem Bor. Sammelt man dasselbe auf einem Filter und zündet nach dem Trocknen das Papier an, so verbrennt alles amorphe Bor sehr leicht zu Borsäure, während alles graphit- und diamantartige Bor unverändert in der Filterasche zurückbleibt.

Das amorphe Bor ist dunkelgraulichbraun, undurchsichtig, zerreiblich, geruch- und geschmacklos, unschmelzbar, feuerbeständig. Durch Zusammenschmelzen mit Alumium lässt sich das amorphe Bor auflösen und es scheidet sich bei'm Erstarren der Schmelze graphit- oder diamantartiges Bor aus.

Das Bor hat gleich dem Titan die Eigenschaft, bei hoher Temperatur sich unmittelbar mit dem Stickgas der atmosphärischen Luft zu verbinden.

Alles amorphe Bor, welches bei dem Erhitzen mit Alumium nicht von demselben aufgelöst wird, verwandelt sich durch Aufnahme des Stickgases der glühenden Ofenluft in weisses Stickstoffbor, das bei'm Schmelzen mit Kalihydrat Ammoniak entwickelt.

Amorphes Bor im Wasserdampfe rothgeglüht gibt Wasserstoffgas und Borsäure; im Ammoniakgase geglüht, gibt das Bor Stickstoffbor unter Abscheidung von Wasserstoffgas; im Schwefelwasserstoffgas geglüht Wasserstoffgas und weisses glasiges Schwefelbor (oder Schwefelwasserstoff-Schwefelbor?). Im Chlorwasserstoffgas geglüht verwandelt sich das amorphe Bor in gasförmiges Borchlorid BCl^3, welches bei Abkühlung zu farbloser, stark rauchender Flüssigkeit wird, die bei + 17° C. siedet. Borbromid BBr^3 ist eine bei 90° C. siedende stark rauchende Flüssigkeit. Borjodid und

Borwasserstoff konnten bis jetzt nicht dargestellt werden, ebensowenig ein anderes Oxyd als die Borsäure BO^3.

Pharmaceutische Anwendung finden von den Verbindungen des Bors nur die Borsäure und der Borax.

Silicium.

Syn.: Kiesel.

Symb. Si. Aequivalent Si = 14 (wenn Kieselerde = SiO^2).

Entdecker. Berzelius entdeckte 1823 die Darstellung des amorphen Siliciums; H. Sainte Claire Deville und H. Caron, sowie Wöhler stellten 1857 zuerst das graphitartige und das diamantartige Silicium dar.

Vorkommen. Mit Sauerstoff verbunden als Kieselerde oder Kieselsäure, deren Formel von Berzelius der Schwefelsäure SO^3 analog = SiO^3 angenommen wurde, von O. B. Kühn, Gaudin, L. Gmelin und anderen aber der Kohlensäure CO^2, Zinnsäure SnO^2, Titansäure TiO^2 und Zirkonerde ZrO^2 analog = SiO^2 geschrieben wird; letztere Formel ist hier benutzt.

Die Kieselerde kommt theils frei (als Quarz, Opal u. s. w.), theils mit Basen verbunden, in den Silicaten oder kieselsauren Salzen, ganze Gebirgsmassen bildend, vor und macht den grössten Theil der festen Erdrinde aus. Besonders sind es die Alkali-, Erdalkali-, Thonerde-, Eisenoxydsilicate und Doppelsilicate, welche sich neben der freien Kieselerde an der Felsbildung betheiligen: Feldspathe, Zeolithe, Glimmer, Augite, Hornblenden, Talke, Thone, Serpentine u. s. w. Ein Theil der massenhaft abgelagerten Kieselerde hat schon den Weg durch die lebenden Organismen genommen und findet sich in den zierlichsten, mikroskopischen, organischen Formen als Kieselguhr u. dgl. abgelagert.

In untergeordneten Mengen treten auch Fluorsilicium-Verbindungen und borsaure Salze in der Natur, die Silicate begleitend, auf.

Darstellung.

a) des amorphen Siliciums. Nach Berzelius lässt man Kalium auf Fluorsilicium-Fluorkalium in der Hitze einwirken und wäscht die leberbraune Masse mit Wasser aus, wobei das amorphe Silicium als dunkelbraunes Pulver zurückbleibt.

Anstatt des Kaliums kann man nach Deville auch Natrium zu dieser Zersetzung anwenden

$$(KF,SiF^2) + 2K = 3KF + Si.$$

Nach Deville erhält man obsidianartig geschmolzenes Silicium durch Zusammenschmelzen von Glaspulver mit Natrium. Das dazu taugliche Glas stellt man sich aus 21 Th. kohlensaurem Kali, 27 Th. reinstem kohlensauren Kalk und 98 Th. Kieselerde dar, die man im Platintiegel schmilzt.

b) Graphitartiges Silicium erhält man nach Wöhler durch Einwirkung von Alumium auf sein 20—40faches Gewicht sehr trockenen Fluorsilicium-Fluorkaliums oder -natriums im hessischen Tiegel bei Silberschmelzhitze. Nach ¼stündigem Schmelzen lässt man erkalten und findet im Grunde des Tiegels einen Metallklumpen, den man nacheinander mit Salzsäure und Flusssäure auskocht. Das graphitartige Silicium bleibt in sechsseitigen Tafeln ungelöst.

Nach Deville erhält man bei'm Zusammenschmelzen des Alumiums mit einem Gemenge von pulverisirtem Quarz und reinem Glas bei Weissgluht ein Silicium-Alumium, welches mit Säuren gekocht graphitartiges Silicium hinterlässt, dem auch Nadeln von diamantartigem Silicium beigemengt sind.

Bringt man in ein Glasrohr, dessen Innenwand man mit feinen Glimmerblättchen überzogen hat, mehre Porzellannäpfchen mit Natrium und leitet trockenes Wasserstoffgas, welches mit den Dämpfen des Chlorsiliciums beladen ist, durch die Röhre, während diese zum Rothglühen erhitzt wird, so erhält man nach beendigter Reaction ein Gemenge von Chlornatrium und Silicium, welches bei'm Auswaschen mit Wasser das Silicium hinterlässt, der heftig geglühten Kohle gleichend, im Sonnenlichte glimmerartig glänzend unter Kochsalz im Kohlentiegel zu dunkelstahlgrauen Kugeln zusammenschmelzbar, vom Glanz des Spiegeleisens, sehr brüchig, Glas mit Leichtigkeit ritzend und schneidend.

c) Diamantartiges (octaëdrisches) Silicium. Ein Apparat, welcher trockenes Wasserstoffgas liefert, ist mit einer tubulirten Glasretorte durch den Tubus in Verbindung. Durch den Tubus geht noch eine Trichterröhre, deren Spitze in etwas am Boden der Retorte befindliches Quecksilber taucht.

Der Retortenhals ist vermittelst eines durchbohrten Korkes mit einer Porzellanröhre in Verbindung, in welcher mehre Porzellan-

näpfchen aufgestellt sind, jedes mit 10 Grammen eisenfreiem Alumium belegt. Am anderen Ende des Porzellanrohrs fügt man einen gekrümmten Vorstoss an, der in eine abgekühlte Flasche mündet, in welcher sich das unzersetzt entweichende Chlorsilicium verdichtet. Den ganzen Apparat erfüllt man nun mit Wasserstoffgas, erhitzt das Porzellanrohr zum lebhaften Rothglühen, giesst Chlorsilicium in die Retorte und bringt es durch Erhitzen der letzteren zum Verdampfen.

Die Reduction des Siliciums geht unter Funkensprühen vor sich. Nach beendigter Reduction findet man in den Porzellannäpfchen grosse schöne Siliciumnadeln von dunkeleisengrauer Farbe mit röthlichem Wiederschein (dem Eisenglanz ähnlich), Glas ritzend und schneidend.

Auch durch Glühen des Alumiums im Fluorsiliciumgase erhält man irisirende Nadeln von Silicium, die mit Würfeln von Fluoralumium gemengt sind (einem mineralogischen Handstück von Eisenglanz und Flussspath gleichend). Deville.

Nach demselben Chemiker lässt sich auch Zink zur Siliciumgewinnung benutzen, da es schmelzend das Silicium lösen kann und bei'm Erkalten dasselbe wieder auskrystallisiren lässt. Man erhitzt einen irdenen Tiegel zum Rothglühen und trägt ein sorgfältig bereitetes Gemenge von 3 Th. Fluorsilicium-Fluorkalium, 1 Th. in kleine Stückchen zerschnittenem Natrium und 1 Th. gekörntem Zink in denselben ein.

Man erhält einige Zeit bei Rothgluht, hütet sich aber, Zink verdampfen zu lassen. Nach dem Erkalten findet man im Grunde des Tiegels eine Zinkmasse, welche von langen Siliciumnadeln durchsetzt und besetzt ist; um letztere zu isoliren, löst man das Zink in Salzsäure auf und kocht den Rückstsnd mit Salpetersäure.

Erhitzt man das siliciumhaltige Zink stärker, so verdampft das Zink nach und nach, und das Silicium schmilzt zu einer Masse zusammen.

Nach Wöhler schmilzt man 1 Th. Alumium mit 5 Th. Wasserglas (kiesels. Kali oder Natron) und 10 Th. Kryolith (natürlichem Fluoralumium-Fluornatrium) in einem hessischen Tiegel zusammen und erhält die Masse etwa ½ Stunde im Flusse. Das gepulverte Wasserglas wird mit dem gepulverten Kryolith gemengt, der Tiegel damit zur Hälfte gefüllt, das Alumium in einem Stück darauf gelegt und mit der anderen Hälfte des pulverigen Gemenges bedeckt. Man erhält so dunkeleisenschwarze mit Silicium

ganz gesättigte Alumiummassen, deren Oberflächen mit glänzenden 3- und 6seitigen Tafeln von Silicium bedeckt sind. Wirft man die noch glühende Masse in's Wasser, so fliesst ein Theil Alumium heraus und das Silicium bleibt als zackig-krystallinische Masse zurück.

Eigenschaften des Siliciums. Das diamantartige Silicium krystallisirt in Formen des regulären Systems, zeigt aber eine bemerkenswerthe Neigung zu rhomboëdrischen Typen. Es bildet gewöhnlich lange Nadeln, welche Aggregate von Octaëdern sind, die in der Richtung einer octaëdrischen Axe aneinander gereiht und mit einander verwachsen sind. Wie der Kohlendiamant hat der Siliciumdiamant Neigung gekrümmte Flächen zu bilden. Dunkeleisengrau mit röthlichem Wiederschein. Ritzt Glas.

Das graphitartige Silicium gleicht dem Kohlenstoffgraphit und zeigt wie dieser rhomboëdrische Formen (sechsseitige Tafeln, deren Kanten oft gekrümmt sind). Spec. Gewicht = 2,49 (also geringer als die Dichtigkeit des Quarzes, der ein spec. Gew. = 2,6 bis 2,8 besitzt).

Im Sauerstoffgase bis zum Weissglühen erhitzt, ändert es sein Gewicht nicht und oxydirt sich nicht. Mit kohlensaurem Kali rothgeglüht zerlegt es die Kohlensäure desselben mit glänzender Lichtentwickelung unter Bildung von kieselsaurem Kali und Abscheidung von Kohlenstoff.

Concentrirte Kali- oder Natronlauge löst es langsam unter Entwickelung von Wasserstoffgas auf. Im trockenen Chlorgase rothgeglüht verbrennt es vollständig zu Chlorsilicium. Der Siliciumgraphit wird von keiner Säure angegriffen. Im schmelzenden Alumium löst sich das Silicium, wie Kohle im schmelzenden Gusseisen; aus dem Alumium krystallisirt Siliciumgraphit, aus dem Gusseisen Kohlengraphit.

Das amorphe Silicium ist ein dunkelbraunes, die Electricität nicht leitendes Pulver, an der Luft bei'm Erhitzen ziemlich leicht zu entflammen und lebhaft zu Kieselerde verbrennend. Nur Flusssäure greift es an. Sehr stark erhitzt ändert es seine Eigenschaften, es wird beinahe unverbrennlich, löst sich nicht mehr in Flusssäure und nur in einem Gemenge derselben mit starker Salpetersäure.

Der Schmelzpunkt des Siliciums liegt nach Despretz zwischen dem des Gusseisens und des Stahls, nach Deville unter Umständen schon bei Kirschrothgluht. Mit Platin bildet es eine leicht schmelzbare Legirung.

Ausser der Kieselsäure SiO^2 bildet das Silicium mit Sauerstoff auch ein Oxyd = SiO (Siliciumoxyd). Mit Fluor bildet es das Fluorsiliciumgas SiF^2. Mit Chlor Siliciumchlorid $SiCl^2$ und Siliciumchlorür SiCl; mit Wasserstoff ein selbstentzündliches Siliciumwasserstoffgas, welches bei'm Verbrennen an genäherte Porzellantassen einen braunen Siliciumflecken absetzt (Analogie mit dem Arsen).

Kohlenstoff, Bor und Silicium bilden eine natürliche Familie; aber auch mit Alumium, sowie mit Zirkonium, Titan und Zinn könnte es zu einer natürlichen Gruppe vereinigt werden.

b) Metalle.

Das Quecksilber ausgenommen sind alle Metalle bei gewöhnlicher Temperatur fest. Sie sind undurchsichtig, zeichnen sich durch einen eigenthümlichen Glanz, den Metallglanz, aus, leiten Wärme und Electricität, und sind in der Hitze schmelzbar, Arsen ausgenommen. Die Verbindungen der Metalle mit Sauerstoff sind der Mehrzahl nach Salzbasen, seltener Säuren.

Uebersicht der officinellen Metalle nach Gruppen.

I. Leichte Metalle (Leichtmetalle).

Alkalimetalle.	Erdalkalimetalle.	Erdmetalle.
Kalium.	Baryum.	Alumium.
Natrium.	Calcium.	
Lithium.	Magnium.	

II. Schwere Metalle (Schwermetalle).

Unedle.		Edle.
Arsen.	Zink.	Quecksilber.
Antimon.	Cadmium.	Silber.
Mangan.	Blei.	Gold.
Eisen.	Wismuth.	Platin.
	Zinn.	
	Kupfer.	

I. Die leichten Metalle sind entweder leichter oder nur viermal so schwer als Wasser; bei gewöhnlicher Temperatur weich und klanglos und zerlegen das reine Wasser meist schon in gewöhnlicher Temperatur unter Entwickelung von Wasserstoffgas. Ihre Oxyde sind specifisch schwerer als die reinen Metalle.

II. Die schweren Metalle sind 6—22mal so schwer als Wasser; sie zerlegen das reine Wasser nicht für sich. Ihre Oxyde sind specifisch leichter als die reinen Metalle.

I. Leichtmetalle.

a) Alkalimetalle.

Die Verbindungen derselben mit Sauerstoff nennt man fixe Alkalien; diese sind in Wasser leicht löslich und im hohen Grade ätzend. Ihre kohlensauren Salze sind in Wasser leicht löslich.

Geschichtliches. Das Wort Kalium ist von dem arabischen Worte Alkali abgeleitet, welches Laugensalz bedeutet. Die älteren Chemiker unterschieden feuerbeständiges und flüchtiges Laugensalz, unter letzterem verstanden sie das kohlensaure Ammoniak, unter ersterem lange Zeit das kohlensaure Kali und kohlensaure Natron gemeinschaftlich. Black zeigte den Unterschied zwischen ätzenden und milden Alkalien, dass nämlich die letzteren die kohlensauren Verbindungen der ersteren seien. Als Duhamel und Marggraf die Verschiedenheit der beiden fixen Alkalien nachgewiesen hatten, unterschied man unser jetziges Kali als Pflanzenalkali von unserm jetzigen Natron, das man Mineralalkali nannte.

Seit Klaproth das Kali auch in Mineralien nachgewiesen, führen die beiden fixen Alkalien den Namen Kali und Natron.

Im Jahre 1817 entdeckte Arfvedson in Berzelius Laboratorium ein drittes Mineralalkali, das Lithion (Steinalkali) und 1860 fand Bunsen durch Spectralanalyse 2 neue Alkalien, das Rubidion und das Cäsion.

Das Oxyd des von Crookes 1861 und Lamy 1862 entdeckten bleiähnlichen schwermetallischen Thalliums ist ebenfalls ein Alkali.

H. Davy schied 1807 aus dem Kali und Natron mit Hülfe einer starken Volta'schen Batterie die Metalle Kalium und Natrium ab.

Kalium.

Syn.: Potassium. Kalimetall.

Symb. K. Aequivalent K = 39,1.

Entdecker. H. Davy 1807.

Vorkommen. Als kieselsaures Kali, in Verbindung mit anderen Silicaten in vielen Mineralien, welche Bestandtheile allverbreiteter Felsarten und Erden bilden. So im Feldspath, Glimmer, Leucit, Nephelin, in den meisten Thonarten, selbst in denen, welche den Kalksteinen aller Formationen beigemengt sind.

Durch Verwitterung der Mineralien gelangt ihr Kali in die Gewässer und so in die Pflanzen, deren Asche bis jetzt das Hauptmaterial für das Kali des Handels abgab.

Ausserdem findet sich schwefelsaures Kali im Meerwasser; in dem natürlichen Alaun mit schwefelsaurer Thonerde verbunden.

In den Mineralwässern treten die Kalisalze weit zurück hinter die Natronsalze, weil die Natronfeldspathe und andere Natronsilicate leichter verwittern, als die Kalisilicate.

Der Kalisalpeter ist nächst den genannten Kalisalzen das verbreitetste. Das Chlorkalium begleitet das Steinsalz, z. B. zu Stassfurth.

Im Pflanzenreiche findet sich das Chlorkalium und das phosphorsaure Kali. Auch die thierischen Flüssigkeiten sind oft reich an Kalisalzen, z. B. die Milch der Pflanzenfresser. In dem organischen Reiche treten verschiedene organischsaure Kalisalze auf, so namentlich oxals., weins., äpfels., citronens., milchsaures Kali, bei deren Verbrennung kohlens. Kali hinterbleibt. So kommt letzteres in die Aschen der Pflanzen. Die Pottaschen, d. h. mit Wasser ausgelaugte, eingetrocknete und geglühte lösliche Salze der Holzasche, enthalten neben kohlens. Kali auch Chlorkalium, schwefels., phosphors., kiesels. Kali, Spuren von Jodkalium, mangans. Kali u. s. w.

Darstellung. Verkohlter Weinstein (kohlenhaltiges (KO,CO^2) wird mit dem Drittel seines Gewichtes Kohle innig gemengt und in Retorten von Schmiedeeisen der Weissglühhitze in einem

Flammofen so lange ausgesetzt, als sich noch Gase entwickeln. Der Retortenschnabel wird in eine Vorlage von Kupfer geleitet, welche Steinöl enthält, so dass er unter die Oberfläche der Flüssigkeit taucht. Die Vorlage hat zugleich eine Einrichtung, welche den sich entwickelnden Gasen freien Ausgang gestattet und eine beständige Abkühlung mit Wasser zulässt, ohne dass man Gefahr läuft, dass das Destillat mit dem Kühlwasser auch nur im geringsten in Berührung komme. Das überdestillirte Metall wird entweder noch einmal destillirt oder unter erwärmtem Steinöl geschmolzen und durch Leinwand colirt. Man bewahrt es in Form kleiner Kugeln unter rectificirtem Steinöl auf.

Erklärung der Erscheinungen und der Bereitung. Wenn weinsaures Kali geglüht wird, so zersetzt sich die Weinsäure und hinterlässt eine Masse aus Kali, Kohlensäure und feinzertheilter Kohle bestehend, welche letztere Produkte der zerstörten Weinsäure sind. Man mischt dieser Masse noch feingepulverte Kohle hinzu, um das Uebersteigen der in der Retorte schmelzenden Masse zu vermeiden. Als Retorten wählt man die schmiedeeisernen Flaschen, in welchen das Quecksilber verschickt wird und in deren Mündung ein 4—5 Zoll langes eisernes Rohr eingeschliffen ist. Das Kaliumoxyd wird in der Weissglühhitze durch die Kohle zu Kaliummetall reducirt, während der Sauerstoff sich mit der Kohle zu Kohlenoxydgas verbindet und entweicht; auch die Kohlensäure wird durch Kohle in der Glühhitze zu Kohlenoxyd reducirt, so dass Kalium und Kohlenoxyd die einzigen Destillationsprodukte sind. Es bildet sich aber auch eine feste schwarze leicht explodirende Masse aus Kalium und Kohlenoxyd bestehend, welche das Rohr des Apparates verstopft, so dass dieses von Zeit zu Zeit mit einem Eisen durchbohrt werden muss. Die überdestillirenden Kaliumdämpfe würden sich in der atmosphärischen Luft alsbald oxydiren und werden daher unter das sauerstofffreie Steinöl geleitet, unter welchem das Kalimetall aus diesem Grunde auch stets aufbewahrt bleiben muss.

Eigenschaften. In gewöhnlicher Temperatur ist das Kalium fest, lässt sich aber wie Wachs schneiden; in der Kälte wird es spröde. Krystallisirt in Würfeln. Auf der frischen Schnittfläche ist es silberweiss und zeigt starken Metallglanz; es läuft aber an der Luft rasch mit einem Oxydhäutchen an. Schmilzt bei 62°,5 C. (Bunsen). Destillirt in verschlossenen Gefässen bei schwa-

cher Rothglühhitze über, indem es einen grünen Dampf bildet. Sein spec. Gew. ist gleich 0,865. Auf Wasser geworfen verbrennt es mit violetter Flamme zu Kaliumoxydhydrat.

Anwendung. Für sich nicht officinell. Bestandtheil vieler officinellen Präparate.

Das Kalium dient wegen seiner mächtigen Anziehungskraft für den Sauerstoff zur Reduction einer Menge von Oxyden, die namentlich durch glühende Kohle schwierig oder nicht reducirt werden; auch zur Zersetzung vieler Chloride.

Mit Sauerstoff bildet das Kalium zwei Oxyde:

Kaliumoxyd oder Kali = KO.
Kaliumhyperoxyd = KO^3.

Mit den Halogenen bildet es:

Chlorkalium oder Kaliumchlorid = KCl.
Bromkalium oder Kaliumbromid = KBr.
Jodkalium oder Kaliumjodid = KJ.

Mit Fluor das Fluorkalium KF, mit dem Schwefel
Einfach Schwefelkalium = KS
bis Fünffach Schwefelkalium = KS^5.

Die Verbindungen des Kaliums mit den übrigen Metalloiden sind theils unbekannt, theils ohne Interesse für den Pharmaceuten.

Natrium.

Syn.: Natronium. Sodium. Natronmetall.

Symb. Na. Aequivalent Na = 23.

Entdecker. Humphry Davy, im Jahre 1807.

Vorkommen. Am häufigsten findet es sich im Mineralreiche an Chlor gebunden als Kochsalz; auch als Oxyd (Natron) mit Kohlensäure, Borsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure vereinigt, mit Kieselsäure und Thonerde verbunden in feldspathigen Gesteinen. So wie Kalisalze fast in allen Pflanzen vorkommen, finden sich Natronsalze in allen thierischen Flüssigkeiten.

Darstellung. Wie bei Kalium; nur nimmt man hier verkohltes essigsaures Natron oder kohlensaures Natron, dem $^1/_3$ feines Kohlenpulver zugemischt wird.

Nach H. Sainte Claire Deville ist ein Gemenge von 30 Gew. Theilen trockenen kohlens. Natron, 13 Theilen reiner Steinkohle und 5 Theilen Kreide zur Natriumdestillation am ausgiebigsten.

Eigenschaften. Dem Kalium sehr ähnlich, aber von 0,972 spec. Gew. Es schmilzt erst bei 95,6° C. (Bunsen), destillirt leichter, sein Dampf ist farblos; es brennt, zum Glühen erhitzt, mit gelber Flamme und oxydirt sich auf Wasser geworfen ohne Flamme zu Natriumoxydhydrat.

Die Verbindungen des Natriums mit den Metalloiden sind denen des Kaliums analog zusammengesetzt (correspondirende Verbindungen).

Anwendung. Das Natrium dient wegen seiner mächtigen Anziehungskraft für Sauerstoff, Jod und Chlor zur Reduction vieler Oxyde, Chloride und Jodide, so scheidet es aus $SiCl^2$, Al^2Cl^3, MgCl, das Si, Al und Mg ab und aus CaJ das Ca.

Viele Natriumverbindungen sind officinell.

Lithium.

Symb. Li. Aequivalent Li = 7.

Geschichtliches. Das Oxyd des Lithiums, das Lithion wurde 1817 in Berzelius Laboratorium von Arfvedson entdeckt (im Petalit).

Das Lithium, von Brande durch den galvanischen Strom abgeschieden, wurde später (1855) von Bunsen, der es durch Electrolyse des Chlorlithiums darstellte, genauer untersucht.

Vorkommen. Mit Kieselsäure und anderen Silicaten verbunden in folgenden Mineralien: im Petalit*) = kiesels. Thonerde-Lithion (mit einem Lithiongehalte von 3 bis 6 Procent und Spuren bis 2, 3 Procent Natron); im Spodumen**) = kiesels. Thonerde-Lithion (mit 3 bis 9 Procent Lithion, Spuren bis 2,7 Procent Natron, Spuren bis 4,5 Procent Kali); im Lithionglimmer oder Lepidolith***) = kiesels. Thonerde-Lithion-Kali mit Fluorsilicium-Fluorlithium (mit 1,3 bis 5,7 Proc. Lithion, Spuren bis 2,2 Proc. Natron und 4 bis 11 Proc. Kali; der Fluorgehalt 1 bis 10 Procent; mancher Lepidolith auch 0,4 bis 1,3 Proc. Chlor);

---

*) Petalit = $NaO,2SiO^2 + 2(LiO,2SiO^2) + 2(2Al^2O^3,3SiO^2)$.
**) Spodumen = $3LiO,4Al^2O^3 + 15$ bis $16\ SiO^2 = 3(LiO,2SiO^2) + 2(2Al^2O^3,5SiO^2)$.
***) Lepidolith = $KF,SiF^2 + 2(LiO,SiO^2) + 3(Al^2O^3,2SiO^2)$.

im Lithionturmalin = kiesels. Thonerde-Manganoxyd-Lithion, mit borsauren Salzen derselben Basen (darin 2 bis 3,6 Proc. Lithion, Spuren bis 2,4 Proc. Kali und 4 bis 6 Proc. Borsäure.)

Mit Phosphorsäure und anderen phosphorsauren Salzen verbunden im Triphylin von Bodenmais (φυλή der Stamm)

$$= 3LiO,PO^5 + 3MnO,PO^5 + 3FeO,PO^5$$

(5 Proc. Lithion, 5 Proc. Natron, 1,2 Proc. Kali, 1 Proc, Kalk, 0,7 Proc. Talkerde, 5,8 Proc. Manganoxydul, 44,5 Proc. Eisenoxydul, 36,4 Proc. Phosphorsäure und 2 Proc. Kieselerde; nach Baer).

In Mineralwässern und zwar nach Bunsen häufiger als man bisher glaubte. 10,000 Theile der Baden-Badener Fettquelle enthalten 0,306 Th. LiCl (Bunsen). Auch in Pflanzen (in Gerste nach F. Salm-Horstmar) und in Thieren (im Blut nach Folwarczny).

Darstellung. In Chlorlithium, welches man in einem dickwandigen Porzellantiegel über der Weingeistlampe schmelzend erhält und durch das man den durch 4 bis 6 Kohlenzinkelemente gelieferten electrischen Strom von einer Kohlenspitze zu einem als negativen Pol dienenden stricknadeldicken Eisendraht gehen lässt, scheidet sich an dem letzteren alsbald reducirtes Lithium ab. Die sich bildende Metallkugel kann man, da sie durch eine Schicht geschmolzenen Chlorlithiums vor Oxydation geschützt bleibt, mittelst eines kleinen löffelförmigen Spatels sammt dem Eisendraht herausnehmen und unter Steinöl von dem Drahte ablösen.

An dem wieder in das Chlorlithium gebrachten Drahte scheidet sich alsbald eine neue Menge Lithium ab, so dass man in kurzer Zeit grössere Mengen Chlorlithium zu Metall reduciren kann (Bunsen und Matthiessen).

Eigenschaften. Das Lithium ist ein silberweisses Metall. Auf dem Probirsteine gibt es einen grauen Strich (Calcium, Strontium und Baryum geben einen goldgelben Strich, der des Baryums wird auf einen Augenblick kupferroth).

Auf frischen Schnittflächen läuft das Lithium sofort gelblich an. Es ist härter als Natrium und Kalium, weicher als Calcium, Strontium und Blei.

Es ist sehr zähe und lässt sich wie Blei zu Draht verarbeiten; der Lithiumdraht reisst leichter als ein gleich dicker Bleidraht.

Durch Zusammenpressen lässt es sich bei gewöhnlicher Temperatur schweissen.

Das Lithium ist unter allen festen Körpern der specifisch leichteste; es schwimmt auf Steinöl. Sein spec. Gew. = 0,594 (während das des Calciums = 1,578 und das des Strontiums = 2,542).

Es schmilzt bei 180° C. (Kalium schmilzt bei 62°,5 C., Natrium bei 95°,6 C., Calcium, Strontium und Baryum schmelzen erst in der Glühhitze). Das Lithium verflüchtigt sich noch nicht bei Rothglühhitze. Es ist weniger oxydirbar als Kalium und Natrium (sein Strich bleibt länger blank, als der des K und Na). Erst weit über 180° C. entzündet es sich in der atmosphärischen Luft und verbrennt ruhig, ohne Funkensprühen mit weissem, ungemein intensiven Licht und mächtiger Wärmeentwickelung.

Im Sauerstoffgase, Chlorgase, Brom- und Joddampf, sowie auf kochendem Schwefel verbrennt es (wie Calcium und Strontium) mit ausserordentlichem Glanze und blendendweissem Licht; ebenso in trockenem Kohlensäuregase.

Auf Wasser schwimmend oxydirt sich das Lithium wie Natrium, ohne aber dabei zu schmelzen.

Auf Salpetersäure oxydirt es sich so heftig, dass es dabei schmilzt und sich entzündet.

Von Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure wird Lithium unter stürmischer Gasentwickelung aufgelöst; von kalter concentr. Schwefelsäure wird es hingegen nur langsam angegriffen.

Kieselerde, Glas und Porzellan werden vom Lithium schon unterhalb 200° C. reducirt (vom Calcium und Strontium erst bei Glühhitze). Bunsen.

Verbindungen. Mit Sauerstoff bildet es Lithiumoxyd oder Lithion = LiO, mit Chlor das Lithiumchlorid oder Chlorlithium = LiCl, mit Fluor das Fluorlithium LiF, mit Schwefel einfach und mehrfach Schwefellithium LiS und LiS^x.

Anwendung. In neuester Zeit sind die Lithionsalze als Mittel gegen Steinkrankheit empfohlen worden.

Das Lithium macht den Uebergang zu den erdigen Alkalien und seine Verbindungen haben viel Aehnlichkeit mit denen der Talkerde (Troost).

Cäsium und Rubidium.

Formeln und Aequivalente:

$$Cs = 133. \quad Rb = 85{,}36.$$

Diese dem Kalium ungemein ähnlichen Alkalimetalle wurden 1860 von Bunsen und Kirchhoff durch Spectralanalyse aufgefunden.

Die chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen gründet sich auf die Eigenschaft vieler Substanzen, namentlich der flüchtigen Verbindungen der Alkali- und Erdalkalimetalle, in eine Flamme gebracht, in dem Spectrum derselben gewisse helle Linien hervortreten zu lassen. So zeigen Natriumverbindungen z. B. NaCl eine gelbe Linie α, die mit der Fraunhoferschen Linie D zusammenfällt. Der glühendleuchtende Dampf der Lithiumverbindungen (z. B. des LiCl) gibt zwei scharf begränzte Linien, eine rothe glänzende Linie α und eine gelbe sehr schwache Linie β. Die flüchtigen Kaliumverbindungen (z. B. KCl) geben in der Flamme ein sehr ausgedehntes continuirliches Spectrum, welches nur zwei charakteristische Linien zeigt, die eine α in dem äussersten, an die ultrarothen Strahlen grenzenden Roth, genau auf die dunkle Linie A des Sonnenspectrums fallend, die andere β weit im Violett, nach dem anderen Ende des Spectrums hin, ebenfalls einer Fraunhofer'schen Linie entsprechend; eine dritte, sehr schwache, mit der Fraunhofer'schen Linie B zusammenfallende rothe Linie, die nur bei der intensivsten Flamme sichtbar wird, ist wenig charakteristisch.

Das Spectrum des Strontiums (z. B. des SrCl) ist besonders durch die Abwesenheit grüner Streifen charakterisirt. Acht Linien darin sind sehr ausgezeichnet, sechs rothe nämlich, eine orange und eine blaue. Die Orangelinie α, welche dicht neben der Natriumlinie, die beiden rothen Linien β und γ und die blaue Linie δ sind ihrer Lage und Intensität nach die reichlichsten.

Das Calciumspectrum lässt sich auf den ersten Blick von den 4 beschriebenen Spectren dadurch unterscheiden, dass es im Grün eine höchst charakteristische und intensive Linie (β) enthält; als zweites nicht minder charakteristisches Kennzeichen kann die ebenfalls sehr intensive Orangelinie α dienen, welche erheb-

lich weiter nach dem rothen Ende des Spectrums hin liegt, als die Natriumlinie α und die Orangelinie α des Strontiums.

Das Baryumspectrum ist das verwickeltste unter den Spectren der Alkali- und Erdalkalimetalle. Es unterscheidet sich aber von denselben auf den ersten Blick durch die grünen Linien α und β, welche alle übrigen an Intensität übertreffen, bei schwacher Reaction zuerst erscheinen und zuletzt wieder verschwinden; die grüne Linie γ ist weniger empfindlich, immer aber noch als charakteristische Linie zu betrachten.

Das neuentdeckte Cäsium (nach caesius, himmelblau) zeigt ein Spectrum, das durch eine schwachblaue, mit der Strontiumlinie δ fast zusammenfallende Linie β und eine andere, etwas weiter nach dem violetten Ende des Spectrums hin liegende und an Intensität und Schärfe der Begrenzung mit der Lithiumlinie wetteifernde blaue Linie α.

Das neuentdeckte Rubidium endlich (nach rubidus, dunkelroth, genannt) gibt zwei merkwürdige rothe Spectrallinien, die noch jenseits der Fraunhofer'schen Linie A liegen und daher in einen Theil des Sonnenspectrums fallen, der nur durch ausserordentliche Hülfsmittel dem Auge sichtbar zu machen ist; ferner zwei nahe zusammenstehende deutliche violette Linien, so wie mehre schwache gelbe und grüne Linien.

Abbildung und Beschreibung des Spectralapparats in Poggendorff's Annalen Bd. 110 S. 161, so wie in Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 118, Juni 1861; in Fresenius Zeitschrift f. analyt. Chem. 1862.

Das Rubidium = Rb = 85,36 (wenn H = 1)
findet sich zu ungefähr $^2/_{1000}$ im Lepidolith von Rozena in Mähren; der sächsische Lepidolith scheint reicher daran zu sein, als der vorige.

Bunsen erhielt aus 150 Kilogrammen Lepidolith ungefähr 2 Unzen schon ziemlich kaliumfreies Chlorrubidium.

Spuren von Rubidium finden sich in fast allen Soolquellen. Das Dürkheimer Mineralwassser enthält ungefähr 2 Zehnmilliontel, die dortige Bademutterlauge gegen 4 Hunderttausentel Chlorrubidium.

Im Kochbrunnnen zu Wiesbaden, in der Ungemachquelle zu Baden-Baden und im neuerbohrten Soolsprudel zu Soden fand es Bunsen ebenfalls.

Die Kaliverbindungen des Handels scheinen es in nachweisbarer Menge nicht zu enthalten. Grandeau fand es im Mineralwasser von Bourbonne les Bains, sodann in der Asche von Taback, Kaffee, Thee, in der Mutterlauge der Weinsäurefabriken.

O. L. Erdmann fand es in der Pottasche, im gemeinen Feldspath und im Carnallit (KCl,MgCl) von Stassfurth. Auch in den Rückständen der Salpeterraffinerien ist Rubidium nachgewiesen.

Rein erhält man die Rubidiumverbindungen am besten aus Lepidolith.

Das Rubidium ist mit nur kleinen Mengen von Cäsium in dem Platinchlorid-Chlorkalium-Niederschlage enthalten, den man aus dem Alkalirückstand des Minerals erhält. Das Chlorplatin-Chlorkalium erfordert zu seiner Lösung die neunzehnfache, das Chlorplatin-Chlorrubidium hingegen die hundertachtundfünfzigfache Menge kochenden Wassers. Dadurch ist der Weg zu seiner Abscheidung gegeben. Man kocht den Niederschlag 20mal hintereinander mit sehr wenig Wasser aus, indem man das letztere jedesmal nur durch Abgiessen von dem sich leicht absetzenden Niederschlage trennt.

Reducirt man nun den ausgekochten Niederschlag in der Hitze durch Wasserstoffgas, so lässt sich das Chlorrubidium leicht durch kochendes Wasser ausziehen. Um die letzten Spuren von Kalium zu entfernen, fällt man aus der erhitzten mässig verdünnten RbCl Lösung durch Platinchlorid das Doppelsalz $RbCl,PtCl^2$ und reducirt den Niederschlag durch Wasserstoffgas.

Nach 2- bis 3maliger Wiederholung dieser Procedur ist das Salz kaliumfrei. Zur Entfernung der letzten Spuren von Cäsium verwandelt man das Chlorrubidium in kohlens. Rubidiumoxyd und zieht dieses wiederholt mit Alcohol aus, welcher das kohlens. Cäsiumoxyd auflöst, aber nicht das kohlens. Rubidiumoxyd.

Das Rubidium lässt sich durch Glühen von kohlens. Rubidion mit Kohle leichter als Kalium, schwieriger als Natrium reduciren und besitzt die grössten Analogien mit Kalium.

Das Rubidium ist weiss, mit kaum erkennbarem Stich in's Gelbe; noch bei — 10° C. weich wie Wachs, schmilzt bei 38°,5 C. Verwandelt sich noch unter der Glühhitze in einen blauen Dampf, der einen Stich in's Grüne zeigt (Kalium gibt grüne, Natrium farblose Dämpfe). Spec. Gew. = 1,516.

Bedeutend electropositiver als Kalium; verbrennt auf Wasser mit einer Flamme, die von der des Kaliums dem Anblick nach sich nicht unterscheiden lässt.

Das im Kreise der galvanischen Säule in Quecksilber abgeschiedene Rubidium bildet ein Amalgam von silberweisser Farbe und krystallinischem Gefüge, welches an der Luft unter Erhitzung sich schnell oxydirt, das Wasser in der Kälte zersetzt und, mit Wasser und Kaliumamalgam zu einer Kette verbunden, sich positiv gegen dieses verhält. Das Rubidium steht daher in der electromotorischen Reihe noch über dem Kalium.

Rubidiumoxydhydrat = $RbO,HO + aq$ gleicht dem Kaliumoxydhydrat, einfach und doppeltkohlens. Rubidiumoxyd RbO,CO^2 und $RbO,HO,2CO^2$, den entsprechenden Kalisalzen; ersteres Salz ist zerfliesslich, unlöslich in Weingeist.

Salpeters. Rubidiumoxyd = RbO,NO^5 krystallisirt nicht rhombisch wie Salpeter, sondern hexagonal, löst sich leichter im Wasser als Kalisalpeter. Schwefels. Rubidiumoxyd RbO,SO^3 ist isomorph mit schwefels. Kali und bildet wie dieses mit schwefels. Thonerde einen in regulären Octaëdern kryst. Alaun. Ist ebenfalls leichter im Wasser löslich als das entsprechende Kalisalz.

Chlorrubidium = RbCl krystallisirt in Würfeln, leichter löslich in Wasser als KCl. In der Glühhitze flüchtig.

Platinchlorid-Chlorrubidium = $RbCl,PtCl^2$ gelbe mikroskopische reguläre Octaëder, dem $KCl,PtCl^2$ ähnlich, aber schwerer löslich in Wasser. 100 Th. Wasser von 100° C. lösen 5,18 Th. $KCl,PtCl^2$ und nur 0,634 Th. $RbCl,PtCl^2$.

Das Cäsium = Cs = 133.

scheint der stete Begleiter des Rubidiums zu sein, findet sich aber neben demselben weit spärlicher. Am reichlichsten findet es sich noch im Dürkheimer Soolwasser; 10 Kilogramme desselben halten nicht ganz 2 Milligramme Chlorcäsium. Im Kreuznacher Wasser ist noch weniger davon enthalten, im Lepidolith finden sich davon nur Spuren.*)

---

*) Allen und Johnson fanden einen amerikanischen Lepidolith reich an Cäsinm. Im Triphylin ist ziemlich viel Cäsium, aber wenig Rubidium vorhanden (Bunsen). 15,000 Liter Wasser der Murquelle zu Baden lieferten nur einige Gramme Cäsiumsalz (Bunsen). Böttger fand im Nauheimer Mutterlaugensalz Cäsium, Rubidium und Thallium; Erdmann im Carnallit von Stassfurth Cäsium und Rubidium.

Bunsen verarbeitete den Salzrückstand von 40,000 Kilogrammen Dürkheimer Soolwasser auf Cäsium, indem er diesen Rückstand mit Platinchlorid fällte und den Niederschlag, wie bei der Rubidiumdarstellung angegeben, behandelte.

Das Chlorplatin-Chlorcäsium ist noch schwieriger in siedendem Wasser löslich als das Rubidiumsalz (denn 100 Th. Wasser von 100° C. lösen nur 0,377 Th. $CsCl,PtCl^2$). Zur Entfernung des Rubidiumsalzes verwandelt man durch Behandlung mit AgO,CO^2 die Chlorplatinverbindung in kohlensaures Salz, aus dem sich das kohlensaure Cäsiumoxyd durch wiederholtes Ausziehen mit siedendem absoluten Alcohol, in welchem es löslich ist, gewinnen lässt. Um die letzten Antheile KO und RbO zu entfernen, macht man das Salz ungefähr zu $^4/_5$ mit Barytwasser ätzend und zieht die in einer Silberschale abgedampfte Masse mit möglichst wenig absolutem Alcohol aus, wobei sich nur das ätzende Cäsiumoxyd löst, während kohlens. Kali und kohlens. RbO ungelöst bleiben.

Das Cäsiumamalgam verhält sich gegen Kalium- und Rubidiumamalgam electropositiv; das Cäsium ist sonach das electropositivste unter allen bis jetzt bekannten Elementen. Weder vom Kalium noch vom Rubidium lässt sich das Cäsium durch sein Verhalten gegen Reagentien oder vor dem Löthrohr unterscheiden. Im Spectralapparat erkennt man aber an den blauen Linien α und β das Cäsium noch in Menge von 1 Tausentel Milligramm. Bunsen stellte Cäsiumoxydhydrat, einfach und zweifach kohlens. Cäsiumoxyd, Cäsiumsalpeter, Cäsiumchlorid, schwefels. Cäsion, Cäsiumalaun und Cäsiumplatinchlorid dar. Das Chlorcäsium CsCl zerfliesst gleich dem Lithiumchlorid an der Luft; das kohlens. Cäsion CsO,CO^2 löst sich in 5 Th. siedendem absoluten Alcohol. Der Cäsionsalpeter löst sich in 10 Th., das schwefels. Cäsion CsO,SO^3 in 0,63 Th. eiskaltem Wasser. (Bunsen, Ann. d. Chem. u. Pharm. Juli 1861.)

Ueber das Thallium später, nach dem Blei, dem es sehr ähnlich ist.

b) Erdalkalimetalle.

Die Oxyde derselben sind in Wasser schwer löslich, weniger ätzend als die Alkalien. Ihre kohlensauren Salze sind in Wasser unlöslich (kaum löslich).

Baryum.

Symb. Ba. Aequivalent Ba = 68,5.

Geschichtliches. H. Davy stellte 1808 zuerst das Baryum, Strontium und Calcium, wiewohl noch nicht völlig rein dar; erst Bunsen lehrte 1855 diese Metalle völlig rein abscheiden.

Vorkommen. Das Oxyd des Baryums, der Baryt, kommt im Mineralreiche vor: mit Schwefelsäure verbunden als Schwerspath, mit Kohlensäure verbunden als Witherit, mit Manganhyperoxyd vereinigt im Hartmanganerz oder Psilomelan, in welchem Scheele 1774 die bisher unbekannte Baryterde entdeckte. Das schon von Scheele nachgewiesene Vorkommen des Baryts in gewissen Pflanzenaschen (in Aschen von Bäumen und Sträuchern), wurde neuerdings von Eckardt und Boedeker bestätigt. Spuren von Baryt finden sich auch in manchen Mineralwässern. A. Mitscherlich fand Baryt im Feldspath ($^1/_2$ bis 2,3 Proc. BaO).

Darstellung. In ähnlicher Weise wie das Lithium durch Electrolyse des schmelzenden Chlorbaryums (Matthiessen).

Eigenschaften. Das pulverförmige Baryum ist gelb, wie das Calcium (Davy's Baryum erschien weiss); es oxydirt sich an der Luft rasch, wobei es roth anläuft, zersetzt das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur; bildet mit Platin eine gelbe spröde Legigirung, welche Wasser langsam zersetzt, wobei fein zertheiltes Platin zurückbleibt (Matthiessen).

Nach Caron kann das Chlorbaryum durch Natriumlegirungen (Gemenge von Natrium mit Blei, Zinn, Wismuth oder Antimon) bei starker Rothgluht zerlegt werden, wobei Legirungen der Schwermetalle mit Baryum entstehen. Z. B. Wismuthnatrium mit Chlorbaryum geschmolzen, gibt Wismuth-Baryum mit 28 Proc. Baryum.

Nach Beketoff erhält man bei'm Erhitzen von Alumium mit Aetzbaryt unter Zusatz von etwas Chlorbaryum eine grosskrystallinische Legirung von Alumium-Baryum mit 24—43 Proc. Baryum, die etwas dunkler ist als Alumium, mit gelblichem Schein. Diese Legirung zersetzt das Wasser leicht bei gewöhnlicher Temperatur, ohne ihm alkalische Reaction zu verleihen, wohl deshalb, weil die gebildeten Oxyde BaO und Al^2O^3 mit einander zu einer unlöslichen Verbindung zusammentreten.

Man sucht gegenwärtig noch nach einer leicht ausführbaren Darstellungsmethode für das Baryum.

Mit dem Sauerstoff verbindet sich das Baryum zu

Baryumoxyd oder Baryt = BaO
und Baryumhyperoxyd = BaO^2.

Mit den Halogenen geht es Verbindungen ein, die denen des Kaliums correspondirend zusammengesetzt sind. Officinell ist das Baryumchlorid oder Chlorbaryum = BaCl (in Verbindung mit 2HO).

Mit Schwefel bildet es das Schwefelbaryum BaS.

Unter den erdigen Oxyden ist der Baryt das spec. schwerste, daher sein Name, der dasselbe bedeutet wie der von Scheele gewählte, Schwererde.

Das Strontium Sr = 43,75
wird nach Bunsen durch Electrolyse des SrCl in ähnlicher Weise abgeschieden, wie das Lithium aus LiCl. Das Strontium ist ein gelbes Metall von 2,542 spec. Gew. Es oxydirt sich auf Wasser geworfen stürmisch zu Strontiumoxydhydrat SrO,HO.

Verdünnte Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure oxydiren dasselbe sehr heftig.

Strontium reducirt bei Glühhitze aus Glas und Porzellan das Silicium.

Mit Sauerstoff bildet es Strontiumoxyd oder Strontian = SrO und Strontiumhyperoxyd. Mit Chlor das Chlorstrontium = SrCl, mit Schwefel das Schwefelstrontium SrS. Unter den natürlichen Strontiumverbindungen sind der Strontianit = SrO,CO^2 (kohlens. Strontian) und der Cölestin = SrO,SO^3 (schwefels. Strontian) von Wichtigkeit. Dienen zu Rothfeuerwerk. In der Pharmacie haben sie keine Anwendung gefunden.

Calcium.

Symb. Ca. Aequivalent Ca = 20.

Geschichtliches. Von H. Davy 1808 entdeckt, jedoch noch nicht völlig rein dargestellt; erst Bunsen und Matthiessen erhielten (1855) dasselbe rein.

Vorkommen. Die Calciumverbindungen, namentlich die Calciumoxydsalze (Kalksalze) sind in der Natur ungemein verbreitet; so der kieselsaure Kalk, welcher theils für sich, theils in

Verbindung mit anderen Silicaten viele Mineralien und Felsarten bildet (Tafelspath = kieselsaurer Kalk; Augit, Hornblende, Asbest = kieselsaurer Talkerde mit kiesels. Kalk und mehr oder weniger kiesels. Eisenoxydul);

der kohlensaure Kalk (in den mannigfaltigsten Formen als Kalkspath, Arragonit, Kalkstein, Marmor, Kreide, Montmilch; in den Gehäusen niederer Thiere z. B. in den Austerschalen); die Verbindung des kohlens. Kalks mit kohlens. Talkerde (Bitterspath und Dolomit);

der schwefelsaure Kalk (als Anhydrit, Gyps);

der phosphorsaure Kalk (als Apatit im Mineralreiche; in den Knochen der Wirbelthiere; im Guano).

Das Fluorcalcium (der Flussspath) und Chlorcalcium sind oft Begleiter des phosphorsauren Kalks.

Im Pflanzenreiche findet sich der Kalk auch mit organischen Säuren verbunden, namentlich mit Oxalsäure und Weinsäure.

Darstellung. Durch Electrolyse des Chlorcalciums, welches durch Zusammenschmelzen mit anderen Chlormetallen leichter flüssig gemacht worden ist (Bunsen und Matthiessen).

Nach Liès-Bodart und Jobin erhält man das Calcium, indem man wasserfreies Jodcalcium bei Rothglühhitze in einem mit aufgeschraubtem Deckel gut verschlossenen Eisentiegel durch Natrium zerlegt. Auf 7 Theile Jodcalcium nimmt man 1 Theil Natrium. Weissgluht ist zu vermeiden.

Das hierzu nöthige Jodcalcium stellt man sich dar, indem man 8 Th. geglühten Gyps mit 3 Th. Kohlenpulver auf's innigste mengt und das Gemenge im irdenen Tiegel 1 Stunde lang hellroth glüht. Das so gewonnene Schwefelcalcium wird im Wasser vertheilt und unter Umrühren so lange Jod in kleinen Mengen eingetragen, bis die Flüssigkeit nach dem letzten Eintragen von Jod sich nicht mehr entfärbt. Nun setzt man ein wenig gelöschten Kalk hinzu und überlässt das Gemisch einige Stunden der Ruhe. Die fremden Beimengungen (Al^2O^3, Fe^2O^3, MnO, SiO^2) haben sich unlöslich abgeschieden. Man filtrirt und dampft das schwach alkalische farblose Filtrat rasch zur völligen Trockene; sobald man bemerkt, dass Joddämpfe erscheinen, entfernt man vom Feuer. Die Masse wird jetzt in einen Porzellantiegel gebracht, dieser mit seinem Deckel gut verschlossen, in einen irdenen Tiegel gestellt, die Zwischenräume wer-

den mit Kohlenklein gefüllt, ein irdener Deckel aufgedeckt und die Masse ½ Stunde lang geglüht. Nach dem Erkalten findet man das Jodcalcium als eine Masse von perlmutterglänzenden Blättchen.

Der Vorgang lässt sich durch folgende Gleichungen versinnlichen:

$$(CaO,SO^3) + 4C = CaS + 4CO.$$
$$CaS + J = CaJ + S.$$
$$CaJ + Na = NaJ + Ca.$$

Eigenschaften des Calciums. Hellgelbes Metall von der Farbe des Glockenmetalls oder des mit Silber legirten Goldes; blassgelb mit röthlichem Reflex. Sehr glänzend. Ausnehmend ductil; lässt sich schneiden, bohren, feilen und zu papierdünnen Platten aushämmern. Die ausgehämmerten Bleche sind spröde. Zuweilen erscheint es krystallinisch. Spec. Gew. 1,578 (Bunsen und Matthiessen), 1,55 (Liès-Bodart und Jobin); es sinkt in Chloroform unter.

An feuchter Luft überzieht es sich mit einer grauen Schicht und verwandelt sich nach und nach völlig in Kalkhydrat. Bei Rothglühhitze schmilzt es und verbrennt mit gelber Flamme und prachtvollem Glanze zu Kalk.

Auch im Chlorgase, Brom- und Joddampf und auf siedendem Schwefel erhitzt verbrennt es. Mit Wasser in Berührung verwandelt es sich unter heftiger Erhitzung und stürmischer Wasserstoffentwickelung in Kalkhydrat. Verdünnte NO^5, SO^3 oder HCl bewirken die Oxydation des Calciums noch rascher. Ganz concentrirte Salpetersäure, selbst nahe zum Sieden erhitzt, greift das Calcium nicht an, es bleibt darin blank; erst bei beginnendem Sieden tritt lebhafte Oxydation ein. Auch concentrirte Natronlauge wirkt nur schwach darauf ein.

Mit dem Sauerstoff bildet das Calcium das Calciumoxyd oder den Kalk (Aetzkalk) = CaO, mit Chlor das Chlorcalcium oder Calciumchlorid CaCl, mit Fluor das Fluorcalcium CaF, mit Schwefel das Einfach-Schwefelcalcium CaS und das Fünffach-Schwefelcalcium CaS^5.

Magnium.

Syn.: Magnesium. Talcium.

Symb. Mg. Aequivalent Mg = 12.

Geschichtliches. Die basisch kohlensaure Talkerde oder Magnesia alba wurde im Anfange des 18. Jahrhunderts von Rom aus als Arzneimittel bekannt. Valentin (1707) und Slevogt (1709) fanden die Magnesia in der Salpetermutterlauge und im Bittersalz.

Hoffmann, Black, Marggraf und F. Bergman zeigten ihre Verschiedenheit vom Kalk, mit welchem sie bis dahin verwechselt worden war. H. Davy erhielt aus der Magnesia zuerst das Metall, was Bussy reiner darstellte. Bunsen (1852), H. Sainte-Claire Deville und Caron (1857) und Wöhler vervollkommneten die Darstellungsmethode des Magniums.

Vorkommen. Im Mineralreiche:

als kieselsaure Talkerde (im Talk, Olivin, Speckstein, Seifenstein, Meerschaum, Serpentin; ferner im Asbest, Augit, Hornblende, Magnesiaglimmer, Cordierit, Granat, in denen auch Silicate des Kalks, Eisenoxyduls und Oxyds, der Thonerde das Talkerdesilicat begleiten);
als kohlensaure Talkerde (Magnesit; mit kohlens. Kalk verbunden als Bitterspath und Dolomit);
als schwefelsaure Talkerde (Bittersalz in vielen Mineralwassern; im Meerwasser);
als phosphorsaure Talkerde (mit phosphors. Ammoniak verbunden in Struvit);
als borsaure Talkerde (mit Chlormagnium verbunden im Boracit und Stassfurthit);
als Chlormagnium im Meerwasser und in Salzsoolen;
als salpetersaure Talkerde im Mauersalpeter;
als Brommagnium (im Meerwasser und vielen Salzsoolen);
als Jodmagnium (vergl. bei Brom und Jod);
als thonerdesaure Talkerde (Spinell, Zeilanit = MgO, Al^2O^3);
als Talkerdehydrat u. a. m.

Im Periklas als eisenoxydulhaltige Talkerde.

Die Talkerde ist die getreue Begleiterin des Kalks in den Gesteinen, aber verhältnissmässig weniger häufig als dieser. Im organischen Reiche findet sie sich als kohlensaures, phosphorsaures und organischsaures Salz.

Darstellung. Aus dem Chlormagnium: durch Glühen desselben mit Kalium (Bussy), oder Natrium, unter Zusatz von etwas Chlornatrium und Fluorcalcium (Deville und Caron), oder Natrium, unter Zusatz von Chlorkalium und Chlornatrium (Wöhler); oder durch Electrolyse des Chlormagniums (Bunsen).

Das Chlormagnium stellt man sich hierzu nach Döbereiners Methode durch Glühen von Chlormagnium-Chlorammonium dar.

Liebig dampft die Lösung von gleichviel salzs. Talkerde und Salmiak zur Trockne, trägt den Rückstand nach und nach in einen glühenden Platintiegel und erhitzt bis aller Salmiak verdampft ist und der Rückstand ruhig fliesst.

Nach Bunsen muss eine Beimengung von Talkerde sorgfältig vermieden werden, weil solche dem Chlormagnium die leichte Schmelzbarkeit entzieht, die zur Zersetzung durch den galvanischen Strom nothwendig ist. Um die Schmelzbarkeit zu vermehren sind eben obige Zusätze von KCl, NaCl und CaF anempfohlen. Auch die Lösung eines Gemenges von salzsaurer Talkerde und Chlornatrium lässt sich unzersetzt verdampfen und kann nach dem Schmelzen durch Natrium zersetzt werden (Wöhler).

Nach Deville und Caron mischt man 600 Gramme sorgfältigst dargestelltes reines Chlormagnium mit 100 Grammen vorher geschmolzenem Chlornatrium, 100 Grammen feingepulvertem Fluorcalcium und 100 Grammen feinzerschnittenem Natrium. Das Gemenge trägt man vermittelst eines Eisenblechs in einen stark glühenden irdenen Tiegel und schliesst denselben vermittelst des Deckels. Wenn alles Geräusch aufgehört hat, rührt man die Masse mit einem Eisenstabe, bis das Gemenge gleichförmig geschmolzen ist. Man lässt den Tiegel ausserhalb des Ofens erkalten; wenn die Masse nahe daran ist zu erstarren, rührt man noch einmal um und sucht die Magniumkügelchen zu vereinigen. Nach dem Erstarren lassen sich die Magniumklümpchen aus der Salzmasse aussondern. Weil viel Magnium dabei verbrennt, erhält man nur geringe Ausbeute: aus 600 Gramm MgCl und 100 Gramm Na nur 45 Gramme Magnium. Durch rasches Waschen mit kaltem Wasser oder verdünnter Lösung von Salmiak oder kohlens. Ammoniak er-

hält man die Magniumkugeln schön glänzend; leider löst sich dabei ein Theil unter Wasserstoffgasentwickelung auf.

Reinigung des rohen Magniums. Man schmilzt es in einem Gemenge aus Chlormagnium, Chlornatrium und Fluorcalcium und macht durch vermehrten Zusatz von gepulvertem Fluorcalcium das Salzgemenge schwieriger schmelzbar, als das Magnium; dieses wird in dem Augenblicke noch flüssig aus dem Tiegel gegossen, als das Salzgemenge erstarrt ist.

Das Magnium lässt sich gleich dem Zink destilliren. Man bringt es in einem aus dichter Kohle gefertigten Schiffchen in eine aus eben solcher Kohle gefertigte Röhre und erhitzt es darin bei einer bis fast zum Weissglühen gehenden Hellrothgluth, während langsam Wasserstoffgas durch die Röhre strömt. Diese liegt stark geneigt im Ofen. Alles verdampfte Magnium verdichtet sich vor dem Kohlenschiffchen und lässt sich nach dem Erkalten leicht sammeln. Etwas Magniumdampf und Staub des Metalls wird durch das Wasserstoffgas mit ausserhalb geführt. Zündet man dieses ausströmende Gas an, so erhält man eine der schönsten Flammen, die sich hervorbringen lassen. Die Flamme ähnelt der des verbrennenden Zinks, sie ist weiss, von Zeit zu Zeit von blauen Strahlen durchsetzt; das verbrannte Magnium bildet eine lockere wollige Magnesia usta (eine Lana philosophica magnii).

Eigenschaften. Des Magnium ist bald silberweiss und sehr glänzend, grossblättrig krystallinisch, bald bläulichgrau, matt und feinkörnig. Zeigt Kalkspathhärte und krystallisirt in Octaëdern. Das durch Electrolyse abgeschiedene Magnium lässt sich leicht feilen, bohren, sägen und etwas plattschlagen; allein seine Ductilität ist kaum grösser als die des Zinks bei gewöhnlicher Temperatur, während das durch Kalium reducirte Magnium sehr dehnbar ist und sich zu dünnen Plättchen aushämmern lässt. Diese Verschiedenheit rührt daher, dass dem ersteren etwas Silicium und Alumium aus dem Tiegel anhängt und es spröde macht, während dem letztern durch einen Rückhalt von Kalium grössere Ductilität verliehen wird. Spec. Gew. = 1,743 bei + 5° C. (Bunsen), 1,75 (Deville und Caron), 1,87 (Woehler). Das Magnium schmilzt bei mässiger Rothglühhitze; über seinen Schmelzpunkt erhitzt, verbrennt es mit intensivem, blendend weissen Licht zu Magniumoxyd (Talkerde); besonders im Sauerstoffgase ist die Lichtentwickelung eine un-

gemein energische (ein Stückchen Magnium von 0,1 Gramm Schwere verbrennt dabei mit einem Lichtglanz gleich dem von 110 brennenden Wachskerzen). An trockener Luft ist das Magnium vollkommen unveränderlich; an feuchter Luft überzieht es sich bald mit einer Schicht von Talkerdehydrat. Das erwärmte Magnium verbrennt auch im Chlorgas und Bromdampfe. Die Verbrennungen im Jod- und Schwefeldampfe gehen mit grosser Lebhaftigkeit vor sich. Das Magnium zersetzt reines kaltes Wasser nur langsam, säurehaltiges aber sehr schnell. Auf wässerige Salzsäure geworfen, entzündet es sich auf Augenblicke. Concentrirte Schwefelsäure löst es nur schwierig. Durch ein Gemenge von concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure wird es in der Kälte nicht angegriffen.

Mit Sauerstoff bildet das Magnium nur ein Oxyd, das Magniumoxyd MgO, auch Bittererde, Talkerde, Magnesia genannt (Magnesia usta der Officinen).

Das Chlormagnium = MgCl, das Fluormagnium = MgF.

Das Magnium bildet den Uebergang von den Erdalkalimetallen zu den Erdmetallen; seine Aehnlichkeiten mit dem Zink wurden schon hervorgehoben.

c) Erdmetalle.

Die Verbindungen der Erdmetalle mit Sauerstoff, die Erden, sind farblos, weiss, völlig unlöslich im Wasser, nicht ätzend, ohne Wirkung auf Curcuma- und Lackmuspapier. Sie lassen sich durch Glühen mit Kohle nicht reduciren. Sie lösen sich in Säuren, und bilden damit Salze, ohne die Säuren völlig zu neutralisiren. Aechte Erdmetalle sind:

Alumium oder Aluminium = Al;
Beryllium oder Glycium (Glycinum) = Be oder G;
Zirkonium = Zr;
Yttrium = Y, und
Thorium = Th.

Den Genannten schliessen sich zwei andere selten vorkommende Metalle an, deren Oxyde gefärbt erscheinen, in ihren chemischen Verhältnissen aber den eigentlichen farblosen Erden ähnlich sind, nämlich das Cerium = Ce und das Didym = Di. Sie sind die Zwischenglieder der Erdmetalle und des schwermetallischen Mangans, das sich eng an das Eisen anschliesst. Wir haben durch das Yttrium einen Anschluss an das Magnium und von

diesem ausgehehend einerseits den Anschluss an die Erdalkali- und Alkalimetalle, andererseits an das Zink, sowie an das Mangan und Eisen durch Vermittelung des Ceriums und Didyms.

Durch das Zirkonium wird ein Anschluss vermittelt, einerseits an das metalloidische Silicium, an das Bor und den Kohlenstoff, andrerseits an das metallische Titan und das Zinn; die sauerstoffreichsten Oxyde der letzteren besitzen erdige Form, aber saure Natur, gleich der Kieselerde. Durch die Fähigkeit des schwermetallischen Mangans und Eisens, bei Verbindung mit Sauerstoff nicht bloss Basen, sondern auch Säuren zu liefern, deren Salze schön gefärbt sind, gewinnen wir einen Uebergang zu den Schwermetallen Chrom, Vanadin und Uran; von diesen zu den säurebildenden Metallen Wolfram, Molybdän, Tantal, Antimon, Arsen und Tellur, die sich dem nichtmetallischen Schwefel, Phosphor und Stickstoff anreihen lassen. Die mehr basische oder mehr saure Natur der Verbindungen der Elemente gibt den Leitfaden für diese noch durch weitere Untersuchungen aufzuklärende Classification derselben.

Nur das Alumium hat pharmaceutische Bedeutung; doch sind in neuester Zeit Ceriumoxydulsalze arzneilich angewendet worden.

Alumium.

Syn. Aluminum. Aluminium.

Symb. Al. Aequivalent Al = 13,75 (wenn Thonerde = Al^2O^3),

Geschichtliches. Marggraf erkannte 1754 die Eigenthümlichkeit der Thonerde. Oerstedt lehrte (1826) die Bereitung des Chloralumiums, aus welchem es Woehler gelang, das Alumium in Pulverform und in einzelnen Metallflittern, aber noch kaliumhaltig, abzuscheiden. H. Sainte-Claire Deville lehrte dasselbe 1855 in zusammenhängenden kaliumfreien Massen darstellen und gab ein Verfahren an, dasselbe im Grossen zu gewinnen. (Ann. d. ch. et d. phys. Avril 1856.)

Vorkommen. Als Oxyd (Alumiumoxyd, Thonerde, Alaunerde), theils rein, theils mit Kiesel- oder Schwefelsäure oder Phosphorsäure verbunden; auch als Fluorid (Fluoralumium) mit andern Fluormetallen verbunden. Die reine Thonerde = Al^2O^3 findet sich als Korund, Saphir, Rubin, Demantspath und Smirgel. Das Thonerdehydrat als Diaspor = Al^2O^3,HO.

Verbindungen von Thonerde und Kieselsäure sind: Andalusit, Cyanit, Chiastolith, Steinmark; dieselben Bestandtheile, ausserdem noch Wasser, enthalten: Kaolin oder Porzellanthon, Cimolit, Halloysit, Pholerit, Wörthit. Dieselben Bestandtheile, ausserdem noch Eisenoxyd, enthalten: Töpferthon, Bolus, Bergseife, Lehm, Letten.

Verbindungen von Kieselerde, Thonerde und Alkalien (Kali, Natron, Lithion) sind die feldspathigen Mineralien: Orthoklas, Ryakolith, Albit, Periklin, Oligoklas, Labrador und Anorthit (welche letzteren ausserdem noch Kalk enthalten), Spodumen, Petalit, Leucit, Nephelin, Obsidian, Bimsstein.

Verbindungen von Kieselerde, Thonerde, Alkalien, Erdalkalien und Wasser sind die Zeolithe (Mesotyp, Stilbit, Desmin, Analcim, Chabasit, Laumontit, Harmotom, Prehnit, Apophyllit, Pectolith); sodann die Pechsteine und Perlsteine.

Verbindungen von Kieselerde, Thonerde, Kalk, Talkerde, Eisen- und Manganoxydul sind Granat, Vesuvian, Scapolith, Epidot, Dichroït, Staurolit, Chlorit.

Verbindungen von Kieselerde, Thonerde, Alkalien, Erdalkalien, Oxyden des Eisens und Mangans, wozu mitunter noch borsaure und schwefelsaure Salze, Fluor-, Chlor- und Schwefelmetalle kommen, sind der Glimmer, Turmalin, Hauyn, Lasurstein. Der Sodalith enthält Kieselerde, Thonerde, Natron und Chlornatrium.

Verbindungen von Kieselsäure, Thonerde und Beryllerde sind: der Smaragd, Chrysoberyll und Euklas.

Aus Kieselsäure, Thonerde, Yttererde, Kalk, Ceroxydul, Manganoxydul, Eisenoxydul und Wasser bestehen Allanit, Orthit und Pyrorthit.

Der Topas ist Fluoralumium und Fluorsilicium mit kieselsaurer Thonerde. Der Kryolith ist Fluoralumium und Fluornatrium $= 3NaF,Al^2F^3$.

Der Spinell ist thonerdesaure Talkerde MgO,Al^2O^3, der Gahnit ist Thonerde-Zinkoxyd, das Bleigummi Thonerdebleioxyd.

Verbindungen, welche phosphorsaure Thonerde enthalten, sind: der Wawellit, Türkis, Lazulith, Amblygonit.

Die Thonerdealaune haben die Formel $RO,SO^3 + Al^2O^3,3SO^3 + 24HO$, worin RO entweder Kali $= KO$, oder Natron $= NaO$, oder Ammoniumoxyd H^4NO, oder ein Gemisch derselben bedeutet, welches 1 Aeq. Schwefelsäure $= SO^3$ genau neutralisirt. Man un-

terscheidet Kalialaun, Natronalaun, Ammoniakalaun und gemischten Alaun.

Eine Verbindung der schwefelsauren Thonerde mit Wasser ist der Aluminit.

Unter den krystallisirten Thonerdemineralien sind nur die Feldspäthe und Glimmer, unter den amorphen die Thone allgemein verbreitet.

Zu den thonerdereichen abnormen Felsmassen zählen: die Granite, Syenite, Diorite, Protogyne, Dolerite, Basalte, Gabbro, Gneusse, Glimmerschiefer, Dioritschiefer, Feldsteinporphyre, Weisssteine, Klingsteine, Chloritschiefer.

An der Bildung geschichteter Gesteine nimmt die Thonerde einen wesentlichen Antheil; nebst Kieselerde bildet sie einen Hauptgemengtheil der Thonschiefer (Dach-, Wetz-, Zeichnen-, Griffel-Alaunschiefer); mit mehr oder weniger Kalk den Kupferschiefer (häufig von Kupfererzen begleitet), Kohlenschiefer oder Schieferthon, Liasschiefer, Klebschiefer, Polirschiefer, die verschiedenen Mergel, Thone und Letten (gemeinen Thon, Töpferthon, plastischen Thon, Londoner-, Wälder-, Kimmeridge-, Oxfordthon, Gault, Salzthon). Endlich ist die Thonerde ein selten fehlender Bestandtheil der Grauwacke, des Todtliegenden; Thon bildet das Bindemittel der Sandsteine, ist den Kalksteinen beigemengt u. s. w. Im Pflanzen- und Thierreiche ist die Thonerde eine seltene Erscheinung. Mit Mellithsäure vereinigt im Honigstein der Braunkohlen.

Darstellung des Alumiums. Sie geschieht durch Einwirkung des Natriums auf Chloralumiumdampf.

$$4\,Al^2Cl^3 + 3\,Na = 3\,(NaCl, Al^2Cl^3) + 2\,Al.$$

Das hiezu nöthige Chloralumium stellt man sich wie folgt dar: Ammoniakalaun wird geglüht und die hinterbleibende Thonerde mit Kohlenpulver gemengt, die Mischung mit Oel zu einem Teige geknetet und dieser im gut bedeckten irdenen Tiegel durchgeglüht. Der in gröbliches Pulver zerkleinerte Glührückstand (ein inniges Gemenge von Kohle und Thonerde) wird in eine tubulirte, nicht mit Bleiglasur versehene, irdene Retorte gegeben und hier zum Rothglühen erhitzt. Durch dieselbe leitet man einen Strom trockenen Chlorgases. Das gebildete Chloralumium wird in einer trockenen Vorlage gesammelt. Um das giftige Kohlenoxydgas zu entfernen, zündet man die aus der Vorlage austretenden Dämpfe an.

$$Al^2\,O^3 + 3\,(C + Cl) = Al^2Cl^3 + 3\,CO.$$

Zur Reinigung des Chloralumiums von anhängendem Eisenchlorid Fe^2Cl^3 leitet man die Dämpfe desselben über metallisches Eisen, wodurch das Eisenchlorid zu schwieriger flüchtigem Eisenchlorür reducirt wird, während das Alumiumchlorid unverändert abdestillirt. Zur Gewinnung des Alumiums verfährt man nach H. Sainte-Claire Deville wie folgt: Man nimmt eine dicke Glasröhre von etwa 4 Centimeter Durchmesser, bringt 200—300 Gramme krystallinisches Chloralumium in dieselbe und hält die Krystallmasse durch Asbestpfröpfe zu beiden Seiten fest. Nun leitet man luft- und wasserfreies Wasserstoffgas durch die Röhre (zur Entfernung des Sauerstoffgases leitet man das Gas vorher durch eine schwach erhitzte Kugel, die ein Gemenge von Platinschwamm und Platinschwarz enthält; zur Entfernung des Wassers streicht nun das Gas durch eine Röhre mit Chlorcalcium). Indem man das Chloralumium in der Röhre unter dem Wasserstoffgasstrom schwach erhitzt, verjagt man die etwa noch anhängenden Verunreinigungen (Salzsäure, Chlorschwefel, Chlorsilicium). Jetzt schiebt man in die Röhre Porzellanschüsselchen, so gross, als sie die Röhre eben fassen mag; jedes derselben enthält einige Gramme Natrium, das man zwischen Fliesspapier zu breiten Blättchen gedrückt hat. So vorbereitet und mit Wasserstoffgas erfüllt, erhitzt man die Röhre bis zum Schmelzen des Natriums und zum Verdampfen des Chloralumiums; die Dämpfe des letztern über das schmelzende Natrium streichend, bringen dasselbe zum Erglühen und die Zersetzung des Chloralumiums tritt ein. Die Operation ist beendigt, wenn alles Natrium verschwunden ist und das gebildete Chlornatrium hinreichend Chloralumium verschluckt hat, um $NaCl,Al^2Cl^3$ zu bilden. In diesem leicht schmelzbaren Doppelchlorid schwimmt das reducirte metallische Alumium. Man nimmt die Porzellanschiffchen aus der Röhre, schiebt sie in ein dickes Porzellanrohr, welches mit einer Vorlage versehen ist und von luft- und wasserfreiem Wasserstoffgas durchströmt wird und erhitzt darin zum lebhaften Rothglühen. Das Chloralumium-Chlornatrium destillirt unzersetzt über und in den Porzellanschiffchen bleiben die Alumiumkönige zurück. Man wäscht sie mit Wasser, um etwas Salz und braunes Silicium (aus der Kieselerde des Porzellans reducirt) zu entfernen und schmilzt sie in einem Porzellantiegel unter einer flüssigen Decke von Chloralumium-Chlornatrium zu einem einzigen Metallklumpen zusammen. Die Hitze, bei welcher solches geschieht, ist etwa die des schmelzenden Silbers. Man giesst den Ueberschuss des Fluss-

mittels ab und erhält das Alumium so lange im Schmelzen, bis alles anhängende $NaCl,Al^2Cl^3$ verdampft ist. Dies so gewonnene Alumium ist ausgezeichnet rein (Deville).

Nach Heinrich Rose erhält man Alumium aus dem Kryolith aus Grönland wie folgt: Im eisernen Tiegel wird feines Kryolithpulver mit feinzerschnittenem Natrium geschichtet, mit Chlorkalium bedeckt, mit gutpassendem Deckel verschlossen und eine halbe Stunde heftig geglüht. Auf 5 Th. Kryolith nimmt man ebensoviel KCl und 2 Th. Natrium. Mehr als 10 Gramme Kryolith darf man auf einmal nicht nehmen. Nach dem Erkalten findet man in der Schlacke Alumiumkügelchen bis zu ½ Gramm Schwere:

$$3NaF,Al^2F^3 + 3Na = 6NaF + 2Al.$$

Eigenschaften des Alumiums. Bläulichweisses Metall von der Härte des Silbers, vom Klang des Eisens. Lässt sich feilen, zu feinen Blättchen schlagen und zu feinem Draht ausziehen. Zwischen den Fingern gerieben zeigt es Geruch, ähnlich wie das Eisen. Leitet die Electricität sehr gut, ist schwach magnetisch. Krystallisirt in regulären Octaëdern. Schmilzt leichter als Silber, schwieriger als Zink. Spec. Gew. = 2,56; des gewalzten = 2,67; erhitzt und wieder abgekühlt = 2,65. (Das spec. Gew. der Thonerde Al^2O^3 ist 3,97.)

An der Luft und im Wasser ändert es sich nicht. Nur in den höchsten Gluhten oxydirt es sich oberflächlich ein wenig im Wasserdampf. Erst bei Weissgluht oxydirt sich Alumium oberflächlich in der Luft.

Im Salpeter zum Rothglühen erhitzt verbrennt es mit blauer Flamme. Kieselsäure, Borsäure und kohlensaure, Salze mit Alumium glühend geschmolzen, oxydiren dasselbe unter Abscheidung von Silicium, Bor und Kohlenstoff. Die besten Flussmittel für Alumium sind NaCl und CaF. Es lässt sich mit Silicium, mit Eisen, Kupfer und Silber legiren. Alumiumkupfer ist weiss. Mit Ausnahme der Salzsäure, widersteht es den Säuren, so namentlich der Salpetersäure und Schwefelsäure. Schwefelwasserstoffgas ist ohne Einwirkung auf Alumium.

Das Lösungsmittel des Alumiums ist verdünnte und concentrirte Salzsäure, in welcher es unter Wasserstoffentwickelung sich auflöst.

Bei Gegenwart von Kali oder Natron wird das Alumium vom Wasser ein wenig angegriffen, jedoch so schwach, dass im schmel-

zenden Kalihydrat das Wasser des letzteren durch Alumium noch nicht zersetzt wird.

Die früheren Angaben, dass das Alumium leicht verbrennlich sei, das Wasser leicht zersetze u. dergl. stützen sich auf Versuche mit unreinem kaliumhaltigen Alumium (Deville).

Das Glycium Gl oder Beryllium = Be = 7 (wenn Beryllerde = Ge^2O^3) wurde von Wöhler und Bussy 1828 aus Chlorglycium durch Kalium, von H. Debray 1855 aus Chlorglycium durch Natrium unter einem Wasserstoffgasstrome abgeschieden. Nach Debray ist es ein weisses Metall von 2,1 spec. Gew., schmiedbar, in Blättchen zu schlagen. Schmilzt unterhalb der Silberschmelzhitze. Verbrennt noch nicht, wenn es in der Oxydationsflamme des Löthrohrs erhitzt wird; es zerlegt das Wasser selbst bei'm Sieden nicht, auch nicht den Wasserdampf bei Rothgluht.

Im Chlorgas gelinde erhitzt erglüht es und gibt Chlorglycium. Unangreifbar durch Schwefel. Verdünnte wässerige Salzsäure löst das Glycium unter Wasserstoffentwickelung leicht auf, ebenso verdünnte Schwefelsäure und verdünnte Kalilauge. Salpetersäure löst es kalt nicht, heiss nur sehr schwierig.

Glyciumoxyd = Gl^2O^3 (Beryllerde = Be^2O^3, Süsserde, Smaragderde).
Glyciumchlorid = Gl^2Cl^3 (Berylliumchlorid).

Unter den natürlichen Glyciumverbindungen sind zu nennen: Phenakit (kieselsaure Süsserde), Smaragd, Beryll und Euklas (kieselsaure Beryllerde mit kieselsaurer Thonerde), Chrysoberyll (Gl^2O^3, Al^2O^3) u. a.

Von den Glyciumverbindungen ist noch keine pharmaceutisch angewendet worden, eben so wenig eine der Verbindungen des Zirkoniums, Thoriums und Yttriums.

Das Zirkonium von Berzelius 1824 durch Einwirkung von Kalium auf Fluorzirkonium-Fluorkalium erhalten, stellt ein schwarzes, der Kohle ähnliches Pulver dar, welches bei'm Druck zu dünnen grauen graphitähnlichen Schuppen von einigem Metallglanz zusammengeht. Das einzige Oxyd des Zirkoniums, die Zirkonerde, ist ZrO^2 (Zr = 44,8), der Kieselerde SiO^2 analog. Der Zirkon ist kieselsaure Zirkonerde = ZrO^2,SiO^2. Die von Svanberg in skandinavischen Zirkonen gefundene Norerde, Noriumoxyd, konnten Marignac u. A. nicht wieder finden.

Das Metall der Thorerde, Thorium, ist nach Berzelius ein dunkelbleigraues schweres Pulver, welches unter dem Achat eisengraue Farbe und Metallglanz annimmt. Der Thorit ist der Hauptsache nach wasserhaltige kieselsaure Thorerde (ThO^2, SiO^2 + HO).

Das Yttrium = Y = 42 (wenn Yttererde = YO)
stellte zuerst O. Popp 1864 rein dar und zeigte, dass die von Mosander 1843 aufgestellten sogenannten neuen Elemente Erbium und Terbium Gemenge aus Yttrium und Cerium gewesen seien. (Ann. Ch. u. Pharm. Aug. 1864.) Das durch Natrium aus H^4NCl, YCl abgeschiedene Yttrium ist ein eisenschwarzes schimmerndes Metallpulver, welches schon durch verdünnte Essigsäure unter Hgasentwickelung gelöst wird. Erhitzt verbrennt es mit intensiver röthlichweisser Lichtentwickelung zu Yttria = YO. Geglüht ist diese Erde ein gelblichweisses schweres Pulver, ihr Hydrat ist rein weiss, ihre Salze haben lichtrosenrothe Farbe und süss zusammenziehenden Geschmack.

Vorkommen. Im Gadolinit (Yttererdesilicat) u. in a. seltenen Mineralien.

Cerium, Ce = 46.

Die Oxyde desselben wurden 1803 von Klaproth, von Hisinger und Berzelius entdeckt. Sie sind selten und finden sich an Kieselsäure, Kohlensäure, Titansäure und Tantalsäure gebunden. Der Cerit ist gewässertes kieselsaures Ceroxydul, dem kieselsaurer Kalk, Didymoxyd u. s. w. beigesellt sind. Der Phosphocerit ist $3CeO,PO^5$ mit geringen Mengen von Eisenoxydul. Diese beiden Verbindungen dienen vorzugsweise zur Gewinnung der Ceroxydulsalze.

Beringer erhielt das Cerium als graues Pulver, dem gepulverten Platinschwamm ähnlich, unter dem Polirstahl metallglänzend. Spec. Gew. des Ceriums noch nicht bekannt; seinen sonstigen Eigenschaften nach gehört das Cerium neben das Mangan, also zu den Schwermetallen.

Das Cerium bildet mit Sauerstoff Ceroxydul = CeO, Ceroxyd = Ce^2O^3, Ceroxydoxydul und Cerhyperoxyd CeO^2. Das Oxydulhydrat ist weiss und wird an der Luft durch Oxydation schnell gelb.

Das Didymoxyd (dunkelbraun gefärbt) begleitet das Ceriumoxyd in seinen Verbindungen (Mosander). Metallisches Didym ist noch nicht bekannt.

Das von Bahr als neues Metall angekündigte Wasium ist nach den Untersuchungen von Nicklès, Delafontaine und O. Popp nichts als ein Gemenge von Cerium und Yttrium. Die Existenz des Lanthans, welches Mosander als einen Begleiter des Cers und Didym erkannt haben wollte, wird von O. Popp in Zweifel gezogen.

II. Schwermetalle.

a) Unedle Metalle.

Die Verbindungen derselben mit dem Sauerstoff können nicht durch blosses Glühen, aber durch Hinzutreten eines anderen Körpers, der zum Sauerstoffe grosse Verwandtschaft hat, namentlich durch Glühen mit Kohle, zerlegt werden.

Mangan.

Manganum. Manganèse. Manganese.

Syn.: Manganesium, Braunsteinmetall.

Symb. Mn. Aequivalent Mn = 27 (nach Schneider) 27,56 (nach Berzelius).

Geschichtliches. Wegen Aehnlichkeit mit dem Magnete hiess der Braunstein früher Magnesia nigra. Die Verschiedenheit des Braunsteinmetalls vom Eisen ergab sich aus den Versuchen von Pott (1740), Kaim und Winterl (1770); Scheele und Bergman (1774) und Gahn stellten dasselbe zuerst für sich dar. C. Brunner (1857) und H. Sainte-Claire Deville (1858) gaben neue Darstellungsmethoden für dasselbe.

Vorkommen. Das Mangan ist der getreue Begleiter des Eisens; an Menge steht es jedoch demselben weit nach. Es findet sich:

als kohlensaures Manganoxydul (Manganspath),

kiesels. Manganoxydul und -oxyd (Mangankiesel),
Manganoxydoxydul (Hausmannit),
Manganoxyd (Braunit),
Manganoxydhydrat (Manganit oder Glanzmanganerz),
Manganhyperoxyd = MnO^2 (gewöhnlicher Braunstein, Graubraunsteinerz, Weichmangan),
Manganhyperoxydhydrat (Wad),
als Hartmanganerz oder Psilomelan und
als Schwefelmangan (Manganglanz).

Als färbendes Princip vielen Silicaten in kleiner Menge beigesellt; in den natürlichen Wässern das Eisenoxydul begleitend; in kleiner Menge in den Pflanzen und in sehr geringer Menge in thierischen Körpern.

Das wichtigste Vorkommniss ist das Manganhyperoxyd.

Darstellung des Mangans nach Deville. Gewöhnlicher Braunstein wird mit der Hälfte seines Gewichtes Salmiak gemengt und das Gemisch rothgeglüht. Die erkaltete Masse wird mit Wasser ausgelaugt, die farblose Lösung mit Salpetersäure vermischt, darauf in der Porzellanschale zur Trockne abgedampft. Der Rückstand wird im Platintiegel bei 200° C. so lange erhitzt, bis die Entwickelung salpetriger Dämpfe aufhört. Das erhaltene Manganhyperoxyd wird gepulvert, längere Zeit mit Salpetersäure digerirt, das Ungelöste gut gewaschen und getrocknet. So erhält man reines MnO^2. Durch Rothglühen reducirt man dasselbe zu Manganoxydoxydul, welches man nun mit etwas weniger Zuckerkohle mengt, als zur völligen Reduction des Mangans nöthig ist. Das Gemenge wird in einen kleinen Aetzkalktiegel gebracht, dieser in einen grösseren Aetzkalktiegel gestellt und darin dem heftigsten Essenfeuer ausgesetzt. Man findet das Manganmetall zu einem einzigen Klumpen zusammengeschmolzen, umgeben von einer krystallinischen rothvioletten Schlacke von Manganoxyd-Kalk.

Brunner scheidet durch Einwirkung des Natriums auf Fluormangan MnF bei Weissgluht im hessischen Tiegel das Mangan ab;

oder aus Chlormangan MnCl, gemengt mit Flussspathpulver, durch Natrium unter einer Kochsalzdecke im irdenen Tiegel bei mässiger Weissgluth.

Das gepulverte Mangan kann unter Kochsalz im irdenen Tiegel umgeschmolzen werden.

Erklärung. Deville's Reductionsverfahren:

$$Mn^3O^4 + 4C = 3Mn + 4CO.$$

Brunners Methode:

$$MnCl + Na = Mn + NaCl$$
$$\text{oder } MnF + Na = Mn + NaF.$$

Eigenschaften des Mangans nach Deville. Ein Metall von einer in's Röthliche ziehenden Farbe, ähnlich dem Wismuth, ebenso leicht brechend wie dieses, aber sehr hart.

Gepulvert zersetzt es das Wasser bei einer Temperatur, die die gewöhnliche nur wenig übersteigt.

Das nach Brunner dargestellte Metall zeigt folgende Eigenschaften (wohl wegen eines Rückhalts von Silicium etwas verschieden von denen des Deville'schen Mangans). Es besitzt die Farbe des hellen Gusseisens, ist sehr hart, so dass es Glas und Stahl ritzt; einer ausgezeichneten Politur fähig. Sehr spröde und im Stahlmörser pulverisirbar. Spec. Gew. 7,138 bis 7,206. Wird vom Magnet nicht gezogen.

Bei'm Erhitzen an der Luft läuft es mit Farben an und bedeckt sich zuletzt mit braunem Oxyd. Von Wasser wird es nur sehr langsam angegriffen. Verdünnte Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure und Essigsäure lösen es schnell auf. Concentrirte Schwefelsäure löst es kalt unter Wasserstoffentwickelung langsam, in der Hitze unter Entwickelung von schwefliger Säure rasch auf. Die Oxydationsstufen des Mangans sind: MnO (Manganoxydul), Mn^3O^4 (Oxydoxydul), Mn^2O^3 (Oxyd), MnO^2 (Hyperoxyd), MnO^3 (Mangansäure), Mn^2O^7 (Uebermangansäure).

Eisen.

Ferrum. Fer. Iron.

Syn.: Mars.

Symb. Fe. Aequivalent Fe = 28.

Entdecker. Ungewiss, da das Eisen schon in den ältesten Zeiten bekannt war; schon Moses spricht von eisernen Messern und Waffen (Thubalkain, der achte Mensch nach Adam, hämmerte jegliches Schneidewerkzeug von Erz und Eisen. 1. Buch Mosis Kap. 4, V. 22). Wegen der schwierigeren Darstellung des Eisens bestanden die Waffen der Alten (z. B. der alten Griechen) aus Bronze, d. h. einem Gemisch von viel Kupfer mit wenig Zinn; die Völker der Urzeit kannten nur solche von Stein (Feurstein), keine metallenen.

Vorkommen. Das ausgebreitetste Schwermetall. Selten gediegen, als Meteoreisen (der Hauptsache nach eine Legirung von Eisen und Nickel, von letzterem Spuren bis 24,7 Procent, gewöhnlich gegen 10 Proc. Nickel. Der in verdünnten Säuren unlösliche Rückstand enthält Phosphornickeleisen, sogenannten Schreibersit).

Als Schwefeleisen und zwar
als Einfach Schwefeleisen, FeS, im schwarzen Schlamm der Gossen, Gräben u. s. w.;
als Magnetkies = Fe^7S^8 = 5FeS, Fe^2S^3;
als Schwefelkies und Strahlkies, beide = FeS^2.

In Verbindung mit anderen Schwefelmetallen, so im
Kupferkies = Cu^2S, Fe^2S^3.

Als Arsenmetall, so
im Arsenikeisen FeAs und
Misspickel = FeAs, FeS^2.

Als Oxydul FeO, verbunden
mit Kohlensäure im Eisenspath (Spatheisenstein);
mit Kieselsäure in eisenreichen Hornblenden, im Hyalosiderit u. s. w.
mit Schwefelsäure im Eisenvitriol;
mit Phosphorsäure im Vivianit und der Blaueisenerde;
mit Arsensäure in Würfelerz;
mit Wolframsäure als Wolfram = FeO, WO^3;
mit Tantalsäure und tantaliger Säure im Tantalit;
mit Titansäure im Titaneisen;
mit Chromoxyd im Chromeisenstein = FeO, Cr^2O^3;
mit Thonerde im Zeilanit = FeO, Al^2O^3;
mit Eisenoxyd im Magneteisen = FeO, Fe^2O^3.

Als Eisenoxyd und zwar
als reines Fe^2O^3 im Eisenglanz, Rotheisenstein und Martit;
als Hydrat im Brauneisenstein, Nadeleisenstein und Göthit;
als Silicat in Gelberde, Bolus u. s. w.;
als Sulphat in manchen Eisenochern (Vitriolocher);
als Phosphat in Grüneisenstein, Raseneisenstein u. s. w.;
als arsensaures Eisenoxyd im Eisenpecherz, gemengt mit basisch schwefelsaurem Eisenoxyd.

In vielen Mineralien tritt das Eisen als mannigfaltigfärbendes Princip auf.*)

Im organischen Reiche weit verbreitet, wenngleich nur in kleinen Mengen auftretend; es macht z. B. einen Bestandtheil des rothen Blutfarbstoffs aus.

Darstellung. Die für die Eisengewinnung wichtigsten Mineralien sind:

das Magneteisen (liefert z. B. schwedisches Eisen);
der Eisenglanz (Elbaeisen);
Rotheisenstein und Brauneisenstein (Harzer Eisen);
Spatheisenstein (märkisches und steyrisches Eisen);
Thoneisenstein, Gemenge von FeO,CO^2, Brauneisenstein und Thon (englisches Eisen);
Bohnerze (Eisenoxydhydrat und Silicat in Körnern und Geschieben);
Raseneisenstein, ein Gemenge von phosphors. Eisenoxyd, Eisenoxydhydrat, erdigen und organischen Substanzen, (schlesisches Eisen).

Die genannten Erze enthalten das Eisen als Oxyd oder als Oxydul; Schwefeleisen kommt bei der Gewinnung des metallischen Eisens nicht in Anwendung. Die Eisenerze werden, um sie aufzulockern und zur Entfernung von Wasser, Kohlensäure, Schwefel und Arsen an der Luft geglüht (geröstet); man zerkleinert sie dann zu gröblichen Stücken und mengt reichere mit ärmeren Erzen (gattirt sie). Je nach der Natur der die Eisenerze begleitenden Gesteine (je nach der Gangart), werden ihnen gewisse den Fluss und die Schlackenbildung befördernde Zuschläge von Quarz (Kieselsäure) oder Kalksteinen gemacht.**)

Dieses Gemenge, die Beschickung, wird mit abwechselnden Schichten von Holzkohlen oder Coaks in hohe Schachtöfen, Hoheisenöfen oder Hohöfen, gegeben und hier vermittelst eines heftigen Gebläsefeuers bis zum stärksten Weissglühen erhitzt,

---

*) Quand la nature prend ses pinceaux, le fer est presque toujours sur sa palette (Hauy).

**) Hält das Eisenerz Al^2O^3 und SiO^2, so dient CaO als Flussmittel; bei kalkhaltigem Eisenerz hingegen dienen Al^2O^3 und SiO^2 haltige Zuschläge. Am besten ist es, kalkhaltende Eisenerze mit kieselerdehaltigen zn verschmelzen, da sie sich wechselseitig als Flussmittel dienen; es entsteht als Schlacke kieselsaurer Kalk.

eingeschmolzen, während durch die obere Mündung des Ofens beständig neue Schichten von Kohlen und Beschickung nachgefüllt werden.

Das Eisen wird hierbei durch die Kohle und das Kohlenoxydgas aus seinen Oxyden reducirt, im unteren heissesten Theile des Ofens flüssig und sammelt sich auf dem Boden desselben, bedeckt von den flüssigen Schlacken; hier wird es noch flüssig ausgeschöpft oder abgelassen.

Das so in Flossen oder Gänzen erhaltene Eisen heisst Gusseisen oder Roheisen. Es ist ein noch nicht schmiedbares sehr unreines Eisen, welches bis zu 5 Proc. Kohlenstoff enthält, nebst kleinen Mengen von Schwefel, Phosphor, Arsen, Chrom, Molybdän, Vanadin, Silicium, Alumium, Mangan, Kupfer, Magnium und Calcium.

Um es schmiedbar zu machen und in Stabeisen zu verwandeln, müssen ihm die fremden Beimengungen durch Oxydation ganz oder grösstentheils entzogen werden. Dies geschieht im Grossen durch das Eisenfrischen oder den Frischprocess, d. h. durch eine Schmelzung des Gusseisens auf Heerden mittelst Gebläses und Kohlen (Frischfeuern) oder in Flammenöfen mittelst der Steinkohlenflamme (Puddlingsöfen) bei abgemessenem Zutritt der Luft.

Hierbei verbrennt ein Theil des Eisens zu Eisenoxydoxydul, welches in die übrige Masse eingeknetet wird und hier durch seinen Sauerstoff die Oxydation der Beimengungen bewirkt. Der Kohlenstoff entweicht grösstentheils (bis auf ½ Proc.) in Form von Kohlenoxydgas, das dann mit blauer Flamme verbrennt; der Phosphor bildet Phosphorsäure, das Silicium Kieselsäure, die mit Eisenoxydul zusammentritt und die Eisenfrischschlacke bildet, welche phosphors. Eisenoxydul mit sich nimmt, ausserdem noch kiesels. Manganoxydul, Thonerde, Talkerde und kiesels. Kalk enthält. Im Verhältniss, als das Eisen reiner wird, geht es aus dem geschmolzenen Zustande in einen bröckligen über; bei fortschreitender Reinigung schweisst es zusammen und wird als lose zusammenhängender Klumpen (die Luppe) erhalten. Dieser wird noch glühend zertheilt und die einzelnen Stücke werden unter schweren Eisenhämmern oder zwischen Walzen zu vierkantigen Stäben oder zu runden Stangen ausgeschmiedet oder ausgereckt (Stabeisen).

Bessemer's und Goransson's Verfahren, das Eisenfrischen zu umgehen, besteht in der Behandlung des eben aus dem Hohofen fliessenden Gusseisens mit atmosphärischer Luft, die unter starkem Druck durch die flüssige Masse getrieben (geblasen) wird und hier die theilweise Verbrennung des Kohlenstoffs bewirkt.

Chenot's Verfahren der Eisengewinnung gründet sich auf die Reduction des Eisenoxyds durch Kohlenoxydgas zu Eisenschwamm, der dann durch Zusammendrücken und Schweissen in Stabeisen verwandelt wird.

Reinigung. Das Stabeisen enthält immer noch gegen ½ Proc. Kohlenstoff, der es härter macht, so wie ein wenig Silicium; bisweilen Phosphor, der es kaltbrüchig, oder Schwefel, Arsen oder Kupfer, die es rothbrüchig machen. Nach Broling erhält man reines Eisen durch Schmelzen der Eisenfeile mit ¼ Hammerschlag unter einer Decke von gepulvertem grünen Glase oder von selbstbereitetem Glase, welches frei von schweren Metallen ist, in einem lutirten Tiegel bei sehr heftigem Gebläsefeuer; nach Berzelius durch Reduction von reinem Eisenoxyd unter Wasserstoffgas bei Rothglühhitze, (Ueber ferrum hydrogenio reductum siehe weiter unten.)

Eigenschaften. Das völlig reine Eisen ist fast silberweiss, stark glänzend, sehr zähe und hart.

Krystallisirt im regulären System (Würfeln, Octaëdern). Spec. Gew. = 7,844 (Berzelius). Das reine Eisen schmilzt noch schwieriger als Stabeisen (dessen Schmelzpunkt nach Pouillet bei 1550° C. liegt). Vor dem Schmelzen wird es so weich, dass getrennte Stücke sich durch Hammerschläge vereinigen lassen (Schweissen). An trockener Luft unveränderlich, an feuchter rostet es, d. h. es bedeckt sich mit einer Schicht von Eisenoxydhydrat.

Das Stabeisen oder Schmiedeeisen ist Eisen mit ½ Proc. Kohlenstoff und Spuren von Silicium und Mangan. Im Bruche lichtgrau. Nach dem Poliren stark glänzend; geschmiedet von sehnigem, zackigem Gefüge.

Lässt sich zu sehr feinem Draht ausziehen, aber nicht zu sehr dünnen Platten ausschlagen. (Das härteste und zäheste unter den gewöhnlichen geschmeidigen Metallen; nur Ni und Co sind noch zäher.) Magnetisch, aber nicht bleibend.

Erweicht bei Rothgluht, lässt sich bei Weissglühhitze zusammenschweissen und schmilzt erst in stärkster Weissgluht.

Glühend abgelöscht, wird es nicht härter.

Geringe Einmengungen von Phosphor machen es in der Kälte leicht brechend (kaltbrüchig), wiewohl es schweissbar bleibt.

Höchst geringe Einmengungen von Schwefel bewirken, dass es bei'm Schmieden in der Glühhitze bricht (rothbrüchiges Eisen).

Spec. Gew. des reinsten weichen Stabeisens 7,79 (Karsten), des gewöhnlichen Stabeisens 7,788 (Brisson).

Bei'm Glühen an der Luft erzeugt sich aus dem Stabeisen der Hammerschlag, dessen innere Schicht = $6FeO,Fe^2O^3$, dessen äussere = FeO,Fe^2O^3, oder nahezu dieser Verbindung entspricht.

Der Stahl enthält 0,5 bis 2 Proc. Kohlenstoff und Spuren von Silicium, Alumium und Mangan. Grauweiss, etwas weisser als Stabeisen, sehr politurfähig. Von sehr feinkörnigem, nicht sehnigen Gefüge. Nach dem Glühen langsam abgekühlt weich, doch etwas härter als Stabeisen; rasch abgekühlt, z. B. durch Wasser abgelöscht, ist er bei weitem härter, elastischer und spröder als Stabeisen. Gehärteter Stahl geht wieder in ungehärteten über, wenn man ihn glüht und wieder erkalten lässt.

Durch blosses Erhitzen verliert gehärteter Stahl um so mehr an seiner Härte und Sprödigkeit, je höher die Temperatur.

Spec. Gew. des gewöhnlichen Stahls = 7,795.

Der Stahl nimmt den Magnetismus schwieriger an als Stabeisen, hält ihn aber viel fester. Stahl schmilzt leichter als Schmiedeeisen, jedoch schwieriger als Gusseisen. Bei Rothgluht ist der Stahl schmiedbar, bei Weissglühhitze schweissbar und zwar bei etwas geringerer Hitze als Schmiedeeisen.

Der Stahl rostet weniger leicht als das Stabeisen, leichter als Gusseisen. Bei'm Erhitzen an der Luft läuft Stahl mit verschiedenen, bei zunehmender Hitze wechselnden Farben an, wodurch der Grad seiner Härte und Elasticität (resp. seiner Erweichung) bestimmt werden kann.

Bis zu 215° C. erhitzt, wird er strohgelb, dann dunkelgelb, dann purpurfarben; bei 282° C. nimmt er eine violette, dann dunkelblaue, endlich hellblaue Farbe an. (Anlassen des Stahls. Grabstichel werden nur hellgelb angelassen, Messer dunkelgelb oder roth, Sägen violett, Uhrfedern blau). Bei anfangendem Glühen bildet sich auf demselben eine dickere schwarze Oxydoxydulrinde.

Durch wiederholtes Glühen an der Luft wird er unter Verbrennung seines Kohlenstoffs in weiches Eisen verwandelt. Verdünnte Salpetersäure macht auf Stahl durch Ausscheidung von Kohlenstoff (graphitartigem) einen schwarzen Flecken.

Der Stahl wird erzeugt durch Kohlung des Stabeisens oder durch Entkohlung des Gusseisens 1) durch vieltägiges Glühen von Stabeisen zwischen Kohlenpulver in verschlossenen thönernen Kästen (Brennstahl, Cämentstahl). Um ihn gleichförmiger zu machen, wird derselbe in Tiegeln unter einer Decke von Glas umgeschmolzen (Gussstahl).

2) Aus Roheisen durch Schmelzen vor dem Gebläse unter Kohlen, wie bei'm Eisenfrischen (Rohstahl).

In dünne Stäbe ausgereckt und viele derselben zu einem Stücke zusammengeschweisst (gegerbt) wird der Stahl gleichförmiger.

Damascirter Stahl zeigt bei'm Aetzen mit Säuren Zeichnungen von hellerer und dunklerer Färbung: eine Andeutung dass er ein zusammengeschweisstes Gemenge verschiedener Stahlsorten ist, so der Wootz, oder indische Stahl, in welchem Faraday 0,01 bis 0,07 Procent Alumium und 0,03 Procent Silicium fand.

Das Gusseisen oder Roheisen
ist viel leichter schmelzbar als Stahl und Stabeisen, spröde, nicht schmiedbar, nicht schweissbar; erweicht in der Rothgluht und lässt sich dann sägen. Geschmolzenes Roheisen zieht sich bei'm Erstarren zusammen und je nachdem es langsam oder rasch erstarrt, ändert es Gefüge und Härte bedeutend.

Es enthält 3 bis 5 Proc. Kohlenstoff, theils chemisch gebunden, theils in Gestalt von Graphitblättchen eingemengt, ausserdem veränderliche Mengen von Silicium, P, As, S, Mn u. s. w.

Weisses Roheisen, Spiegeleisen, ist zinnweiss, starkglänzend, von strahligblätterigem bis feinkörnigem und dichtem Gefüge. Sehr hart und sehr spröde, z. Th. noch härter als gehärteter Stahl, Glas stark ritzend. Spec. Gew. = 7,5. Schmilzt leichter als graues Roheisen, wobei es vorher in einen teigartigen Zustand übergeht. In ihm ist der Kohlenstoff mit allem Eisen verbunden (kein Graphit vorhanden).

Das Spiegeleisen ist vorzüglich reich an Kohlenstoff. Das weisse Roheisen, auch grelles genannt, entsteht bei zu starker Wirkung des Gebläses.

Graues Roheisen ist lichtgrau bis schwarzgrau, bald glänzend, bald matt, Bruch grob- bis feinkörnig. Zahllose Graphitschuppen sind zwischen die Eisenkörnchen eingesprengt. Spec. Gew. 7,1.

Wenig hart, leicht zu feilen, zu drehen, zu bohren.

Durch Abkühlen im Wasser nach dem Glühen wird es gehärtet, ritzt dann Glas und widersteht der engl. Feile.

Es schmilzt um so leichter, je mehr Kohlenstoff es enthält und bei gleichem Kohlenstoffgehalt schwieriger als weisses Gusseisen. Wird zu viel Kohle zur Beschickung angewandt, so entsteht schwarzgraues, graphitreiches übergaares Roheisen; die grossen Graphitblätter benehmen solchem Eisen seine Festigkeit.

Das mit Coaks gewonnene Eisen ist viel reicher an Silicium als das mit Holzkohlen erblasene. (Ersteres 0,5 bis 4,5 Proc. Si, letzteres 0,1 bis 0,5 Proc. Silicium.)

Das Roheisen, an der Luft erhitzt, zeigt dieselben Anlauffarben, wie Stahl und Stabeisen. Bei längerem Glühen an der Luft verwandelt es sich unter Verlust seines Kohlenstoffs und Aufnahme von Sauerstoff in Hammerschlag. Verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure lösen das Gusseisen, das graue leichter als das weisse, unter Entwickelung eines widrigriechenden Wasserstoffgases und Hinterlassung eines kohligen Rückstandes. Salpetersäure macht auf Gusseisen schwarze Flecken von abgeschiedener Kohle.

Ferrum pulveratum.

a) Limatura ferri.

Eisenfeile, gefeiltes Stabeisen und zerschnittener Eisendraht eignen sich zur Darstellung der officinellen Eisenpräparate. Die käufliche Eisenfeile enthält gewöhnlich Messingspähne und ist deshalb nicht anwendbar.

b) Limatura martis alcoholisata.

Man bereitet dieses feingepulverte Eisen, welches innerlich angewandt wird, durch Feilen reinen Stabeisens, Stossen im ei-

sernen Mörser und Beuteln des erhaltenen Pulvers durch sehr feinen Flor. Es wird aus Schweizer Fabriken ausgezeichnet feingepulvert bezogen.

Prüfung. Es muss ein höchst zartes, weissgraues, schwach metallglänzendes Pulver sein, welches leicht und vollständig vom Magnet gezogen wird. Von Salzsäure muss es vollständig gelöst werden; das entweichende Wasserstoffgas darf nicht nach Schwefelwasserstoffgas riechen und ein mit Bleizuckerlösung getränktes Papier nicht schwärzen (sonst ist FeS beigemengt).

Um einen Gehalt von Kupfer oder Messing (Kupferzink) zu erkennen, muss das Eisenpulver vollständig in Salzsäure gelöst werden (weil so lange kein Kupfer in Auflösung übergeht, als noch ungelöstes metallisches Eisen vorhanden ist); man unterstützt die Lösung zuletzt durch Zusatz von etwas Salpetersäure und Erwärmung. Schwefelwasserstoffgas darf die Lösung nicht schwärzen. Ein blankes Eisen darf sich in derselben nicht mit Kupfer beschlagen.

Wird Ammoniak im Ueberschuss zugefügt, so darf die Flüssigkeit, vom gefällten Eisenoxydhydrat abfiltrirt, durch Schwefelammonium nicht gefällt werden. Ein weisser Niederschlag deutet auf Zink.

Sollte gepulvertes Gusseisen vorliegen, so erkennt man dasselbe an dem bei'm Lösen in verdünnter Salpetersäure reichlich hinterbleibenden Kohlenstoff und an dem stinkenden Wasserstoffgas, welches sich bei'm Lösen des Eisenpulvers in Salzsäure entwickelt.

Gepulverten Hammerschlag und Eisenoxydoxydul überhaupt erkennt man schon an der Farbe; diese ist schwarz, nicht grau; ferner an dem mangelnden Metallglanz, selbst bei'm Reiben in der Achatschale. Das FeO,Fe^2O^3 löst sich ohne Gasentwickelung in Salzsäure und gibt eine intensiv braungelb gefärbte Lösung, während die des reinen Eisens in Salzsäure schwach grünlich, fast farblos ist. Mit Schwefel in der Glasröhre erhitzt, gibt Hammerschlag schweflige Säure.

c) Ferrum hydrogenio reductum.

Von Quevenne und Miquelard 1840 als Arzneimittel vorgeschlagen und seitdem in Frankreich unter dem Namen Fer reduit allgemein angewendet. Wöhler gibt 2 Methoden zur Darstellung desselben:

1) Man erhitzt reinen krystallisirten Eisenvitriol, wie man ihn als Nebenprodukt der Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas aus Schwefeleisen und verdünnter Schwefelsäure gewinnt, in einer eisernen Pfanne, bis er völlig entwässert ist, vermischt denselben mit der 2—3fachen Menge reinen trockenen Kochsalzes, bringt das Gemenge in einen hessischen Tiegel und erhitzt es bis zum glühenden Schmelzen.

(Man könnte auch den krystallwasserhaltigen Eisenvitriol mit dem Kochsalz unmittelbar im Tiegel erhitzen, allein der Tiegel leidet durch das anfangs entwickelte und ihn durchdringende Wasser und bekommt Risse.)

Nach dem Erkalten wird die Masse mit Wasser ausgelaugt; es lösen sich Glaubersalz und Kochsalz auf, während Eisenoxyd in sehr schönen glänzenden Krystallblättchen von schwarzrother Farbe (ähnlich dem natürlichen schuppigen Eisenoxyd oder Eisenrahm) hinterbleibt.

Durch wiederholtes Aufgiessen von reinem destillirten Wasser und Decanthiren wird es vollständig ausgewaschen; das ablaufende Wasser darf sich durch Chlorbaryum nicht mehr trüben (bleibt schwefelsaures Natron dabei, so wird das erhaltene Eisenpulver schwefeleisenhaltig, ein Hauptfehler).

Das Eisenoxyd entsteht hierbei aus dem anfangs gebildeten salzsauren Eisenoxyd, welches durch Wechselzersetzung des durch Oxydation aus Eisenvitriol entstandenen schwefelsauren Eisenoxyds mit Kochsalz hervorgegangen ist und bei'm Glühen die HCl verliert.

$$\text{I.}\quad 2(FeO,SO^3 + HO) + O = Fe^2O^3,2SO^3 + 2HO$$

$$\text{II.}\quad 2NaCl + (Fe^2O^3,2SO^3 + 2HO) = 2(NaO,SO^3) + Fe^2O^3 + 2HCl.$$

Ein kleiner Theil des Eisens entweicht als Eisenchlorid.

Das so gewonnene krystallinische Eisenoxyd wird gut ausgetrocknet in ein langes Glasrohr oder in einen wohlgereinigten Flintenlauf geschüttet, indem man es so ausbreitet, dass es nicht den ganzen Durchmesser des Rohres einnimmt, vielmehr auf der Innenfläche des Rohres nur einige Linien Höhe erreicht, was man einfach durch Ausbreiten mit einem runden Stabe bewirkt. Das Rohr wird in einen Liebig'schen Blechofen für Elementaranalysen gelegt, mit glühenden Kohlen umgeben und mit einem Wasserstoffgasentwickelungsapparate in Verbindung gebracht. Es ist durchaus erforderlich, dass das Wasserstoffgas völlig getrocknet zu dem Eisenoxyd ge-

lange, welche Trocknung man am besten durch concentrirte Schwefelsäure erreicht, da Chlorcalcium zu rasch feucht wird.

Zur Wasserstoffentwickelung darf keine gewöhnliche arsenikhaltige Schwefelsäure angewendet werden, weil das damit entwickelte Wasserstoffgas arsenhaltig wird und das reducirte Eisen mit Arsen verunreinigt. Auch ein Gehalt der Schwefelsäure an schwefliger Säure ist sehr nachtheilig. Man befreit die verdünnte Schwefelsäure durch HSgas vom Arsengehalte und durch Kochen von jedem Reste Schwefelwasserstoffgas. Reines Zink dient zur Wasserstoffentwickelung. Wenn aus dem Apparate die atmosphärische Luft ausgetrieben ist, wird das Rohr zum vollen, aber nicht zu starken Glühen erhitzt und darin unter fortwährendem Hindurchleiten des Wasserstoffgases so lange erhalten, als am anderen Ende des Rohres (das mit einem durchbohrten Kork mit eingesteckter in eine feine offene Spitze ausgezogener Glasröhre versehen worden) noch eine Bildung von Wasser bemerkbar ist. Dann wird das Feuer weggenommen und das Rohr erkalten gelassen, wobei man noch fortwährend bis zum völligen Erkalten einen schwachen Strom von Wasserstoffgas hindurchgehen lässt.

Entleert man das reducirte Eisen früher, oder lässt man es erkalten, ohne es in der Wasserstoffgasatmosphäre zu erhalten, so entzündet es sich durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft und verbrennt zu Eisenoxydoxydul. Die Reduction geschieht nach der Gleichung

$$Fe^2O^3 + 3H = 3HO + 2Fe.$$

Das so gewonnene Eisen besteht aus feinen grauen Blättchen von der Form der angewendeten Eisenoxydkryställchen und Schüppchen.

Da diese Blättchen poröse Pseudomorphosen sind, so lassen sie sich leicht zum feinsten Pulver zerreiben. Dabei muss man aber starken Druck vermeiden, durch welche sie zu Eisenblech zusammengeschweisst werden würden; man verreibt sie zur Anwendung mit Zucker u. dergl. Vorsichtig zerrieben, erscheint das Präparat als ein glanzloses graues Pulver, das bei starkem Druck in der Achatschale Metallglanz annimmt. Zeigt es eine dunklere oder gar schwarze Farbe, so ist es noch nicht völlig reducirt und enthält noch Eisenoxydoxydul. Bei'm Erhitzen entzündet es sich leicht und verglimmt zu Eisenoxydoxydul.

In verdünnter Schwefelsäure löst es sich leicht und ohne Rückstand unter Wasserstoffgasentwickelung auf. Leider kommt im Handel ein sehr schwefeleisenhaltiges Präparat vor, welches bei der Auflösung in Schwefelsäure oder Salzsäure reichlich HS entwickelt; es war das benutzte Eisenoxyd nicht gehörig ausgewaschen worden. Die Prüfung ist wie bei Limatura ferri.

H. N. Draper empfiehlt folgende Prüfungsmethode: 10 Gran Pulv. Ferri werden mit 60 Gran Jod und ½ Unze Wasser im Kochfläschchen erhitzt. Ist die Verbindung vor sich gegangen, so bringt man das Ganze auf ein Filter, wäscht den etwa gebliebenen Rückstand mit Jodkaliumlösung nach und beendigt das Auswaschen mit reinem destillirten Wasser. Bestand die Verunreinigung aus Oxyden des Eisens, so löst sich der Rückstand in Salzsäure völlig; waren Kohle und Kieselsäure zugegegen, so hinterbleiben diese ungelöst.

2) Man erhitzt oxalsaures Eisenoxydul in einem Strome von Wasserstoffgas bei schwacher Glühhitze bis zur vollkommenen Reduction in derselben Weise, wie bei der ersten Methode das schuppige Eisenoxyd und verfährt auch sonst wie dort angegeben. Das durch seine citronengelbe Farbe ausgezeichnete oxalsaure Eisenoxydul erhält man durch Fällung einer concentrirten Lösung des reinen schwefelsauren Eisenoxyduls mit einer heiss gesättigten Oxalsäurelösung, gutes Auswaschen und Trocknen.

Das hieraus gewonnene Eisenpulver ist ungemein pyrophorisch; ist es bei'm Ausschütten aus der Reductionsröhre im geringsten noch warm, so entzündet es sich von selbst.

Man verwahrt das gepulverte Eisen in vollkommen trocknen gut verstopften Gläsern auf, um das Rosten zu verhüten.

d) Morgan's feinzertheiltes Eisen.

Zur Darstellung dieses in England und Frankreich sehr viel angewandten Präparats entwässert man 11 Theile Blutlaugensalz (Kaliumeisencyanür = 2KCy,FeCy + 3HO), mengt das feine Pulver mit 3 Th. reinem trocknen kohlens. Kali und 4 Th. reinem feinen Eisenoxyd und glüht das Gemenge im hessischen Tiegel, bis die Gasentwickelung in der schmelzenden Masse nachgelassen hat.

Man wäscht mit Wasser aus, bis das ablaufende Waschwasser durch die mit Salpetersäure angesäuerte Lösung des salpetersauren Silberoxyds nicht mehr getrübt wird und trocknet das Eisenpulver rasch.

Es stellt ein feines graues, in Salzsäure völlig lösliches Pulver dar.

Bei der Prüfung hat man darauf zu halten, dass es kein Cyankalium mehr enthalte. Dieses Präparat ist sicher weit weniger empfehlenswerth, als das nach Wöhler's Methode dargestellte, schon deshalb, weil das feinzertheilte Eisen bei'm Waschen mit Wasser sich ungemein leicht oxydirt, dann wegen möglicher Verunreinigung mit Cyankalium.

Sonstige Anwendung des Eisens. Das Eisen ist ein unentbehrliches Metall zur Anfertigung der verschiedenartigsten Maschinen und Geräthe; das Gusseisen zu Koch- und Schmelzgefässen. Bei Anwendung solcher Geschirre hat man zu bedenken, dass die schwächsten Säuren leicht Eisen auflösen, welches dann die Präparate verunreinigt.

Für alkalische Laugen dienen blanke Kessel aus Schmiedeeisen, die man durch sorgfältiges Trockenhalten und Aufbewahrung an Orten, die vor Säuredämpfen geschützt sind, sowie durch Einpacken in Aetzkalkpulver vor dem Rosten schützt.

Mit Sauerstoff gibt das Eisen Eisenoxydul = FeO, Eisenoxyd = Fe^2O^3, Eisenoxydoxydul = FeO,Fe^2O^3 = Fe^3O^4 und Eisensäure = FeO^3.

Mit Chlor Eisenchlorür = $FeCl$ und Eisenchlorid Fe^2Cl^3.

Mit Jod nur Eisenjodür FeJ.

Mit Schwefel einfach-, anderthalb-, achtsiebentel- und zweifach Schwefeleisen (FeS, Fe^2S^3, Fe^7S^8 und FeS^2).

Mit Kohlenstoff, Silicium, Phosphor, Arsen geht es Verbindungen ein, die im Vorigen schon bei Besprechung des Stahls, des Guss- und Stabeisens erwähnt wurden. Auch Stickstoff soll sich in manchem Stahl befinden, wohl als Kohlenstickstoff (Cyan).

Unter den Legirungen des Eisens mit anderen Metallen verdienen Erwähnung das Eisenkalium KFe^4 und KFe^6. Entsteht bei'm heftigen Glühen von Weinstein und Eisen im hessischen Tiegel; ist dem Schmiedeeisen ähnlich, lässt sich schmieden und

schweissen; ausserordentlich hart, von der Feile kaum angreifbar. Durch Wasser und Luft oxydirt es sich rasch. Im KFe^6 sind 18,5 Proc., im KFe^4 25,5 Proc. Kalium enthalten.

Alumiumeisen = $AlFe^4$ und Al^2Fe^3. Das erstere wird erhalten, wenn 8 Aeq. Al^2Cl^3, 8 Aeq. CaO und 40 Aeq. Eisen, letzteres als feine Eisenfeile zusammen im Tiegel 2 Stunden lang weissgeglüht werden.

Am Grunde des Tiegels findet man das $AlFe^4$ als eine ausserordentlich harte, schmied- und schweissbare Legirung, die an feuchter Luft rostet. Sie enthält 12 Proc. Alumium.

Fügt man zu obigem Gemenge noch Holzkohlenpulver, so erhält man neben $AlFe^4$ auch erbsengrosse Körner von Al^2Fe^3 mit 24,6 Proc. Alumium. Diese sind silberweiss, ausserordentlich hart, rosten durchaus nicht an feuchter Luft, nicht einmal, wenn sie den Dämpfen der salpetrigen Säure ausgesetzt werden. Mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, geben sie Eisen an dieselbe ab und hinterlassen Alumium. Bei'm Auflösen des Gusseisens in Säuren bleiben neben Kohle und Kieselerde kleine Mengen Alumium zurück.

Schmilzt man 1750 Th. Porzellanerde, 875 Th. Eisen und 1200 Th. Kochsalz zusammen, so erhält man Kügelchen einer ähnlichen Metalllegirung (C. Calvert und R. Johnson).

Wolframstahl besitzt nach F. Köller und Roxland vortreffliche Eigenschaften.

Nickelgehalt vermindert schon bei 2,5 Proc. die Festigkeit, Hämmerbarkeit und Zähigkeit des Gusseisens.

Kobalt.

Symb. Co. Aequivalent Co = 29,37.

Geschichtliches. Zuerst von Brandt 1733 dargestellt.

Vorkommen. Metallisch im Meteoreisen (in Spuren bis zu 1 Procent); gebunden

an Schwefel im Kobaltkies = Co^3S^4;
an Arsen im Speisskobold = CoAs und Tesseralkies = Co^2As^3;
an Arsen und Schwefel im Kobaltglanz = $CoAs,CoS^2$,
an Sauerstoff und Säuren im Kobaltvitriol = $CoO,SO^3 + 7HO$, in der Kobaltblüthe = $3CoO,AsO^5 + 8HO$, im schwarzen Erkobold = $CoO,2MnO^2 + 4HO$.

(Cobaltum der Officinen ist metallisches Arsen.)

Darstellung. Durch Rösten des Speisskobolds und Kobaltglanzes erhält man arsensaures Kobaltoxydul, dem noch die Oxyde von Fe, Ni, Mn, Sn,

Bi und Cu beigemengt sind. Mit Quarzsand gemengt bildet dieses Röstprodukt die Zaffra des Handels. Aus der salpetersauren Lösung derselben fällt man durch HS das Arsen, Cu, Sn und Bi, führt das FeO in Fe^2O^3 über und fällt die Lösung mit kohlens. Natron.

Der ausgewaschene Niederschlag wird mit wässeriger Oxalsäure digerirt, die darin unlöslichen oxalsauren Oxydule des Nickels und Kobalts werden in Aetzammoniak gelöst und die Lösung der Luft ausgesetzt. Das abgeschiedene grünliche Pulver von oxals. Nickeloxydul wird entfernt, die rosenrothe Lösung des oxals. Kobaltoxyduls eingedampft und der Rückstand unter Hgas geglüht. Das hinterbleibende Kobaltmetall wird im Kalktiegel vor dem Gebläse geschmolzen.

Eigenschaften. Das Kobalt ist röthlichgrau, schwach metallglänzend, ductil; unter allen Metallen das zäheste (vergl. bei Eisen). Magnetisch. Spec. Gew. = 8,5. Schmilzt etwas leichter als Eisen.

Oxyde desselben: Kobaltoxydul = CoO, Kobaltoxyd = Co^2O^3 (auch Kobalthyperoxyd genannt), Kobaltoxydoxydul Co^3O^4 und Kobaltsäure CoO^2.

Sulfide: CoS, Co^2S^3, Co^3S^4 und CoS^2.

Haloidverbindungen: CoCl und CoJ.

Das kieselsaure Kobaltoxydul-Kali, ein schön blaugefärbtes Glas, kommt feingepulvert als Smalte in den Handel; diese enthält zuweilen Arsenik und wird von starken Säuren angegriffen, so dass Kobaltoxydul etc. in Lösung geht. Manches Papier ist smaltehaltig. Am Boden der Schmelzhäfen, in denen Zaffra, Quarzsand und Pottasche zu Smalteglas geschmolzen werden, findet man eine Legirung aus Arsennickel Ni^3As bis Ni^4As, die sogenannte Nickel- oder Kobaltspeise.

Die rothe Lösung des CoCl wird bei'm Trocknen blau (sympathetische Tinte von Hellot und Waitz). Keine der Kobaltverbindungen ist officinell.

Nickel.

Symb. Ni. Aequivalent Ni = 29,37.

Entdeckt 1751 von Cronstedt.

Vorkommen. Metallisch, neben vielem Eisen, im Meteoreisen;
verbunden mit S im Haarkies = NiS und im Kobaltnickelkies = Co^3S^4, Ni^3S^4;
mit As im Plakodin = Ni^3As, im Kupfernickel = Ni^2As und im Weissnickelkies = NiAs;
mit Sb im Antimonnickel = Ni^2Sb;
mit As und S im Nickelarsenglanz = NiAs, NiS^2;
mit Sb und S im Nickelantimonglanz = NiSb, NiS^2;
mit Bi und S im Nickelwismuthglanz;
mit Fe und S im Eisennickelkies = NiS, 2FeS.
Als arsensaures Nickeloxydul in der Nickelblüthe oder dem Nickelocher = 3NiO, AsO^5 + 8HO.
Als grünfärbende Substanz mancher Mineralien.

Darstellung. Arsennickel (Kupfernickel, Kobaltspeise, Nickelspeise) wird geröstet und hierdurch das Nickel oxydirt, das Arsen als AsO^3 verflüchtigt. Das Nickeloxyd wird in NO^5 gelöst und in gleicher Weise wie bei Kobalt angegeben von fremden Metalloxyden befreit.

Das oxalsaure Nickeloxydul gibt bei abgehaltener Luft geglüht metall. Nickel, das im Kalktiegel geschmolzen wird.

Eigenschaften. Silberweiss in's Stahlgraue; stark glänzend. Magnetisch. Spec. Gew. des geschmolzenen 8,5, des geschmiedeten bis 8,9. Lässt sich leicht schmieden; sein Hammerschlag ist dunkelgrün. Ungemein dehnbar, noch zäher als Eisen und zu sehr dünnen Fäden ausziehbar. Schweissbar. Sehr strengflüssig; Kohlegehalt macht es leichtflüssig. Mit Kupfer und Zink legirt gibt es das Neusilber oder Argentan.

Oxyde desselben: Nickeloxydul = NiO (die Hauptbasis des Nickels), Nickeloxyd (Nickelhyperoxyd) = Ni^2O^3.

Sulfide: NiS, Ni^3S^4 und NiS^2.

Haloidverbindungen: NiCl, NiJ, NiCy.

Keine der Nickelverbindungen ist officinell. Neusilbergeräthe sind bei Bereitung und Dispensation der Arzneimittel nicht anzuwenden.

Uran.

Symb. U. Aequivalent U = 60.

Entdecker. Klaproth erkannte 1789 die Eigenthümlichkeit der Uranverbindungen, doch erst 1841 gelang es Peligot, das Uran zu isoliren; bis dahin hatte man das durch Weissglühen des grünen Uranoxyds U^3O^4 mit Kohle erhaltene Uranoxydul UO für das reine Metall gehalten.

Vorkommen. In der Pechblende (sie enthält neben 40 bis 95 Proc. Uranoxydoxydul U^3O^4 mehr oder weniger SiO^2, Al^2O^3, MgO, CaO, PO^5, S, Se, As, Sb, Bi, Va, Mn, Fe, Co, Ni, Pb, Sn, Zn, Cu und Ag);
als Uranocher (Uranoxydhydrat = U^2O^3, HO);
als Uranvitriol = $UO,SO^3 + 4HO$ (grün) und basisch schwefels. Uranoxydul (gelb);
als Kalkuranglimmer = $CaO, 2U^2O^3, PO^5 + 8HO$;
als Kupferuranglimmer = $CuO, 2U^2O^3, PO^5 + 8HO$.
als Uranotantal (tantalsaures Uranoxydul).

Darstellung. Durch Glühen eines Gemenges von Uranoxyd mit Kohlenpulver unter wasserfreiem Chlorgas erhält man rothe Dämpfe von Uranchlorür = UCl, die sich zu dunkelgrünen Octaëdern verdichten. Bei Einwirkung des Natriums auf ein Gemenge von UCl mit KCl im Porzellantiegel bei Rothgluht wird das Uran abgeschieden und schmilzt zu Metallkügelchen zusammen.

Eigenschaften. In der Farbe dem Eisen ähnlich, läuft es an der Luft gelblich an, ist hämmerbar, hart, aber durch Stahl ritzbar. Spec. Gew. = 18,4. Erhitzt oxydirt es sich unter lebhaftem Erglühen zu schwarzem Oxydoxydul U^4O^5.

Oxyde des Urans: Uranoxydul = UO, metallglänzend, eisengrau, braun bis roth, das UO,HO rothbraun.

Schwarzes Oxydul = $U^4O^5 = 2UO, U^2O^3$;

Grünes Oxydoxydul = $U^3O^4 = UO, U^2O^3$.

Ziegelrothes Oxyd = U^2O^3 (Uransäure); das Hydrat U^2O^3, HO ist gelb. Keine der Uranverbindungen ist officinell.

Chrom.

Symb. Cr. Aeq. Cr = 26,1.

Entdecker. Vauquelin 1797.

Vorkommen. Metallisch im Meteoreisen (höchstens zu ½ Procent) oxydirt im Chromocher = Cr^2O^3, im Chromeisenstein = FeO, Cr^2O^3, im rothen Bleispath = PbO, CrO^3. Manche grün- oder rothgefärbte Mineralien verdanken diese Färbung einem Chromgehalt, so der Smaragd. Kleine Mengen Cr^2O^3 findet man auch im Serpentin, Grünstein, Olivin, Fuchsit, Pyrop etc.

Darstellung.

1) Man schmilzt im Kalktiegel Chromoxyd mit einer zur völligen Reduction desselben ungenügende Menge von Kohle bei heftiger Gluht zusammen (Deville).

2) Ueber rothglühendes Chromchlorid Cr^2Cl^3, das auf einem Porzellanschiffchen in einer Glasröhre liegt, leitet man Natriumdampf und trocknes Wasserstoffgas und trennt nach dem Erkalten das NaCl von den Chromkrystallen durch Wasser (Frémy).

3) Man mischt 1 Th. violettes Chromchlorid mit 2 Th. eines Salzgemenges, das aus 7 Th. NaCl und 9 Th. KCl bereitet wurde, setzt 2 Th. granulirtes Zink hinzu, bedeckt das Ganze mit dem Salzgemisch und erhitzt zum Glühen. Nach dem Erkalten wäscht man den Zinkregulus mit Wasser und löst durch verdünnte Salpetersäure das Zink auf; das Chrom bleibt rein zurück. 30 Gramme Chromchlorid geben 6—7 Gramm Chrom (Wöhler).

Eigenschaften. Hellgraues schimmerndes Pulver, aus mikroskopischen zinnweissen sehr scharfen Rhomboëdern bestehend, die tannenbaumförmig gruppirt sind; wirkt nicht auf die Magnetnadel.

Spec. Gew. = 6,81 bei 25° C. Verbrennt im Sauerstoffgas geglüht unter Funkensprühen wie Eisen. Auf schmelzendes chlorsaures Kali gestreut verbrennt es mit blendend weissem Lichte zu chromsaurem Kali. Salzsäure löst es unter Entwickelung von H zu blauem Chlorür (Wöhler).

Nach Sénarmont kryst. das Chrom regulär. Nach Deville schmilzt es noch nicht völlig bei Platinschmelzhitze. Kohle und Silicium machen es schmelzbarer. Es ist dem Korund an Härte gleich, aber sehr spröde.

Oxyde des Chroms: Chromoxydul CrO, dessen Hydrat CrO, HO gelb bis braun;

grünes Chromoxyd = Cr^2O^3; die braunen Oxyde Cr^3O^4 und CrO^2, die scharlachrothe Chromsäure CrO^3 und die im Wasser mit blauer Farbe lösliche Ueberchromsäure Cr^2O^7.

Chloride: CrCl (weiss), Cr^2Cl^3 (roth). Chlorchromsäure $CrCl^3, CrO^3$ (blutrothe Flüssigkeit siedet bei 118° C; der Dampf orange). Fluorid = CrF^3 ein rother Dampf. Keine der Chromverbindungen ist officinell. Mehre derselben sind wichtige Farbmaterialien, z. B. chroms. Bleioxyd.

Vanadin oder Vanad.

Symb. V. Aequivalent V = 68,6.

Entdecker. Sefstroem (1830).

Vorkommen. Als Vanadsäure VO^3 im Vanadocher; im Vanadinbleierz = $PbCl + 3(3PbO, VO^3)$; auch an Kalk und Kupferoxyd gebunden. In manchen Thonen, Eisen- und Kupferschlacken.

Darstellung. Man leitet den Dampf des Vanadchlorids VCl^3 mit Wasserstoffgas durch eine rothglühende Glasröhre (Schafarik).

Eigenschaften. Krystallinisch; eisengrau in's Bräunliche, metallglänzend. Erhitzt verbrennt es zu indigblauem Oxyd, zuletzt zu rother Vanadsäure VO^3. Die sauerstoffärmeren Oxyde sind:

Vanadsuboxyd = VO und Vanadoxyd (vanadige Säure) = VO^2, beide schwarz; Verbindungen der Vanadsäure VO^3 mit VO^2 besitzen gelbe, grüne bis Purpurfarbe.

Sulfide: VS^2 und VS^3.

Keine der Vanadinverbindungen ist officinell.

Molybdän.

Symb. Mo. Aequivalent Mo = 48.

Geschichtliches. Scheele entdeckte 1778 die Molybdänsäure und Hjelm isolirte daraus zuerst das Metall (1782).

Vorkommen. Oxydirt zu Molybdänsäure MoO^3 im Molybdänocher; diese mit Bleioxyd zu PbO, MoO^3 verbunden im Gelbbleierz. Als Schwefelmolybdän MoS^2 im Wasserblei (Molybdänglanz).

Darstellung. Man reducirt MoO^3 durch Hgas, zuerst bei geringer, zuletzt bei heftigster Gluht. Oder man glüht Chlormolybdän unter Wasserstoffgas (Wöhler, von Uslar, Debray).

Eigenschaften. Hellstahlfarben bis mattzinnweiss; äusserst schwer schmelzbar, bei Gehalt an Kohlenstoff (4—5 Proc. C.) ist es schmelzbarer, weiss, fast silberglänzend, härter als Topas. Spec. Gew. 8,6.

An der Luft geglüht wird es braun, dann blau, endlich zu weisser kryst. Molybdänsäure. Zerlegt in der Glühhitze den Wasserdampf. Löslich in conc. Salpetersäure und conc. Schwefelsäure.

Oxyde: Schwarzes Oxydul = MoO; braunes Oxyd = MoO^2; weisse, in der Hitze gelbe Molybdänsäure MoO^3 und die intermediären grünen, blauen bis violetten Oxyde (molybdänige Säuren).

Sulfide: MoS^2, MoS^3 und MoS^4.

Keine der Molybdänverbindungen ist officinell; aber das molybdänsaure Ammoniak ist ein treffliches Reagenz auf PO^5 und das phosphors. Molybdänsäure-Natron ein solches auf Ammoniak und Alkaloide.

Wolfram.

Syn.: Scheel, Tungstène.

Symb. W. Aequivalent W = 92.

Geschichtliches. Scheele entdeckte 1781 die Tungsteinsäure; die Brüder de Luyart isolirten daraus zuerst das Metall.

Vorkommen. Oxydirt als Wolframsäure (acide tungstique) = WO^3;
als wolframsaurer Kalk = CaO, WO^3 im Tungstein;
als wolframs. Manganoxydul-Eisenoxydul = $MnO, WO^3 + x(FeO,WO^3)$ im Wolfram der Mineralogen.

Darstellung. Durch Wasserstoffgas oder Natrium auf Wolframsäure, oder Wolframchlorid WCl^3, oder auf das blassgelbe

Oxychlorid WO^2Cl oder das dunkelrothe $WOCl^2$ bei heftiger Glühhitze in Porzellanröhren (Wöhler und von Uslar; A. Riche).

Eigenschaften. Glänzend stahlfarben, spiegelnd bis matt eisengrau, krystallinisch. Sehr hart und spröde. Unschmelzbar (nach Bernoulli), im Knallgasgebläse schmelzbar (Riche). Spec. Gew. 17,2 (Riche), 18,2 (Bernoulli). An der Luft erhitzt läuft es stahlblau an, entzündet sich dann und verbrennt zu gelber Wolframsäure WO^3. Wird weder von Säuren, noch von Alkalien angegriffen. Von einer Mischung aus unterchlorigsaurem Natron und Kalilauge wird das Wolfram hingegen leicht gelöst (Wöhler und von Uslar). Nach Riche löst es sich in Königswasser.

Oyde: gelbes bis rothes Wolframoxyd = WO^2,
blaues Oxyd = W^2O^5 = WO^2,WO^3.
gelbe Wolframsäure = WO^3.

Das Wolfram gesellt sich zu den intermediären, Metalle und Nichtmetalle verknüpfenden Elementen, dem Te, As, Sb, Zr, Si, B, C, von denen es aber durch sein hohes spec. Gew. sich wieder sehr unterscheidet. Mit Eisen gibt es einen Stahl, ähnlich dem Kohlenstoffstahl.

Officinell ist keine der Wolframverbindungen. Wolframsaures Natron dient dazu, Kleider schwerverbrennlich zu machen.

Tantal (Tantalum).

Symb. Ta. Aequivalent Ta = 68,8.

Entdecker: Hatchett (1801) und Eckeberg (1802); doch erst Berzelius isolirte 1824 das Metall.

Vorkommen. Im Tantalit = $FeO,2TaO^2$ (tantalsauren Eisenoxydul) und Yttrotantalit (tantals. Yttererde).

Darstellung. Durch Glühen von Fluortantal-Fluornatrium NaF, TaF^2 mit Natrium und Waschen des Produkts mit Wasser.

Eigenschaften. Schwarzes, die Electricität gut leitendes Metallpulver von 10,8 spec. Gew. Verbrennt an der Luft erhitzt zu weisser Tantalsäure TaO^2. (Spec. Gew. = 7,1 bis 8,3) Unter allen Metallsäuren, welche bei Einwirkung reducirender Mittel (z. B. von HCl + Zn) blaue Verbindungen bilden (WO^3, MoO^3, TiO^2, NbO^2 und TaO^2) zeigt die Tantalsäure diese Eigenschaft im schwächsten Grade.

Keine der Tantalverbindungen ist officinell.

Niob (Niobium).

Symb. Nb. Aeq. Nb = 48,8 (wenn Niobsäure = NbO^2).

Entdecker. H. Rose 1844.

Vorkommen.
Im Columbit = unterniobsaurem Eisenoxydul-Manganoxydul MnO, Nb^2O^3 + x(FeO,Nb^2O^3),
im Samarskit (= Nb^2O^3 + YO, FeO, U^2O^3),
Fergusonit (YO, CeO, Fe^2O^3, U^2O^3, ZrO^2, SnO^2, Nb^2O^3),
Tyrit (KO, CaO, MgO, YO, CeO, FeO, UO, PbO, CuO, Nb^2O^3, ZrO^2, SnO^2, WO^3, HO),
und im Pyrochlor (NbO^2, TiO^2, ZrO^2, WO^3 + CaO, CeO, ThO, U^2O^3, NaO).

Darstellung. Aus Fluorniob-Fluornatrium durch Natrium (wie das Tantal).

Eigenschaften. Schwarzes Pulver von 6,3 bis 6,7 spec. Gew.
Wird bei'm Glühen an der Luft zu Unterniobsäure Nb^2O^3.
Die Niobsäure NbO^2 ist weiss, in der Hitze gelblich.
Keine der Niobverbindungen hat medicinische Bedeutung.

Titan.

Symb. Ti. Aequivalent Ti = 25.

Entdeckt 1791 von Gregor im magnetischen Eisensand von Menaccan in Cornwallis und 1794 von Klaproth im Rutil. Heinrich Rose (seit 1821) und Wöhler (seit 1849) vermehrten unsere Kenntniss dieses Elementes und seiner Verbindungen.

Vorkommen.
Im Rutil, Anatas und Brookit oxydirt als Titansäure TiO^2;
im Titaneisen = FeO, TiO^2 oder ($MgO, TiO^2 + FeO, TiO^2$) oder FeO, Fe^2O^3, TiO^2) oder Fe^2O^3, TiO^2;
im Perowskit = CaO, TiO^2;
im Titanit = $CaO, 2TiO^2 + CaO, 2SiO^2$;
im Aeschynit (CeO, ZrO^2, TiO^2);
im Polymignyt ($CeO, Fe^2O^3, YO, ZrO^2, TiO^2$);
im Euxenit ($UO, YO, NbO^2 TiO^2$),;
im Enceladit, Greenovit, Mosandrit, Oerstedtit, Schorlamit, Tschewkinit, Warwickit, Yttrotitanit u. a. seltenen Mineralien.

F. Salm-Horstmar fand kleine Mengen von Titansäure im Sande der Nordseeufer und mancher Ackererden sowie im Thon von Grossalmerode, Kersten im Thon von Freiberg und Krakau, Fuchs in manchem Quarz und Peschier in gewissen Glimmern.

Darstellung. Durch Glühen von Fluortitan-Fluorkalium mit Kalium oder Natrium unter Wasserstoffgas und Abhaltung alles Stickgases der atmosphärischen Luft. Die erkaltete Masse wird mit Wasser behandelt und die leichteren titansäurehaltigen Theile werden von dem schweren Titanpulver abgeschlemmt (Berzelius, Deville, Wöhler).

Eigenschaften. Dunkelgraues, unkrystallinisches Pulver (auch beim Druck durchaus nicht kupferfarbig); bei starker Vergrösserung erkennt man dessen Theilchen als metallglänzende eisenfarbige Klümpchen (Wöhler). Zersetzt schon bei 100° C. das Wasser. Löst sich in erwärmter Salzsäure unter kräftiger H-entwickelung. Im Sauerstoffgas erhitzt verbrennt es mit ausserordentlichem Glanze. Verpufft unter heftiger Feuerentwickelung bei'm Erhitzen mit Mennige oder Kupferoxyd. Auch im Chlorgase verbrennt es mit glänzender Lichtentwickelung. Nach Deville gleicht das Titan dem Silicium, krystallisirt in quadratischen Prismen, die irisiren und schmilzt noch nicht in Temperaturen, bei denen Platin verdampft.

Oxyde: Titanoxydul = TiO und Titansäure = TiO^2. Diese steht in ihren Eigenschaften zwischen der Kieselsäure SiO^2 und der Zinnsäure SnO^2.

Das Titan hat grosse Verwandtschaft zum Stickstoff und Cyan.
TiN ist ein dunkelviolettblaues Pulver,
Ti^3N^2 bildet grün durchscheinende kupferrothe Blättchen,
Ti^5N^4 erscheint messinggelb, fast goldartig metallglänzend.

Cyantitan-Titannitril = $TiC^2N + 3Ti^3N$ bildet sehr spröde gelblichkupferrothe Würfel von 5,28 spec. Gew., die sehr gut die Electricität leiten und nur in einem erwärmten Gemisch von $HF + NO^5$ sich lösen. Es findet sich in Eisenschlacken der Hochöfen und lässt sich nach Wöhler darstellen durch heftiges Glühen von Titansäure und Kaliumeisencyanür.

Keine der Titanverbindungen wird arzneilich angewendet.

Zinn.

Stannum. Etain. Tin.

Syn.: Jupiter.

Symb. Sn. Aequivalent Sn = 59.

Geschichtliches. Das Zinn ist seit ältester Zeit bekannt; schon Moses und Homer kennen dasselbe. Die Phönicier holten es aus Spanien und England.

Vorkommen. Als Zinnoxyd SnO^2 im Zinnstein, der sich theils an ursprünglicher Lagerstätte im Urgebirge auf Gängen und Lagern als Gemengtheil mancher Felsarten, Stockwerke bildend (Zinnzwitter), theils auf secundärer Lagerstätte, im Seifengebirge findet, das durch Zerstörung primitiver zinnerzführender Gebirge entstand (Seifenzinn, Zinnsand). Während der an ursprünglicher Stätte lagernde Zinnstein von Quarz, Apatit, Granat, Flussspath, Turmalin, Topas, Glimmer, Chlorit, Molybdänglanz, Wolfram, Scheelit, Eisenglanz, Arsenkies, Eisenkies, Kupferkies, Bleiglanz, Kobalterzen, Zinkblende, Tantalit u. s. w. begleitet wird, ist das Seifenzinn mit keinem dieser Erze, namentlich nicht mit Arsenkies verunreinigt; höchstens einige Nieren von rothem Glaskopf, Körner von Granat, Zirkon, Korund und Chrysoberyll finden sich mit demselben gemengt. Deshalb wird aus dem Seifenzinn (z. B. der Insel Banka, Malakkas, Englands) das reinste, namentlich arsenfreies Zinn gewonnen. Der Zinnstein ist das Hauptmaterial zur Zinngewinnung. Mit Schwefel, Eisen und Kupfer verbunden, kommt das Zinn als Zinnkies vor = $FeS,SnS^2 + 2Cu^2S,SnS^2$. In sehr kleinen Mengen findet sich Zinn in manchem Meteoreisen, Braunstein und Epidot sowie in manchem Mineralwasser, z. B. im Seidschützerwasser.

Darstellung. Der Zinnstein wird gepocht und geschlämmt. Die schwereren Erztheile, die Schlieche, werden in einem Flam-

menofen geröstet, der mit einer Kammer zur Aufnahme der Giftdämpfe, der arsenigen Säure, in Verbindung steht. Durch das Rösten wird der Zinnstein selbst nicht verändert, wohl aber mancher Begleiter desselben, so der Eisenkies, der in Eisenoxyd übergeht, der Kupferkies, welcher Kupfervitriol gibt, u. s. w. Durch Waschen und Schlämmen lassen sich nun aus dem gerösteten Erze auf's Neue viele Beimengungen entfernen, die vor der Röstung wegen gleicher Dichtigkeit mit Zinnstein demselben beigesellt blieben. Der nun erhaltene Schliech wird mit Kohle und Schlacken bildenden Zuschlägen im Schmelzofen reducirt

$$SnO^2 + 2C = Sn + 2CO.$$

Durch das Saigern wird das rohe Zinn gereinigt. Man bringt es auf glühende Kohlen, welche gegen 10 Zoll hoch auf einem schiefen Lehmheerd liegen; das Zinn schmilzt, läuft durch die Kohlen und sammelt sich am tiefsten Punkte des Heerdes; die verunreinigenden Metalle bleiben als schwerer schmelzbare Zinnlegirung zurück und durch Beklopfen mit Hämmern (Pauschen) wird noch ein Rückhalt von flüssigem Zinn daraus abgeschieden.

Prüfung des käuflichen Zinns. Ostindisches Zinn (von der Insel Banca und Halbinsel Malacca), und englisches Kornzinn sind am reinsten; hierauf folgt das gemeine englische Kornzinn, darauf das englische Blockzinn, dann das böhmische und sächsische Bergzinn, zuletzt das Abgangs- und Abstrichszinn.

Die Verunreinigungen des Zinns bestehen in einem Gehalt von Arsen, Antimon, Wismuth, Blei, Kupfer, Zink und Eisen. Die 5 erstgenannten Metalle bleiben bei'm Auflösen des Zinns in Salzsäure als schwarzes Pulver zurück, wenn nicht alles Zinn gelöst wird; der grösste Theil des Arsens entwickelt sich jedoch als Arsenwasserstoffgas und lässt sich vermittelst des Marsh'schen Verfahrens erkennen. Kocht man das Zinn mit Salpetersäure, so lösen sich Blei, Kupfer und Eisen, während das Zinn als unlösliches Zinnoxyd oder Zinnsäure hinterbleibt. In der Lösung erkennt man durch HS, durch SO^3 und Kaliumeisencyanür jene fremden Metalle.

Darstellung von reinem Zinn. Man oxydirt Zinnfeile durch überschüssige Salpetersäure, wäscht das erhaltene Oxyd mit Salzsäure und Wasser, um alles anhängende Kupferoxyd zu entfernen und reducirt das Zinnoxyd durch schwache Weissglühhitze im verschlossenen Kohlentiegel.

Aus einer Lösung von Zinnchlorür, die etwas freie Salzsäure enthält, fällt man durch Bleche oder Stäbchen von reinem bleifreien Zink metallisches Zinn krystallinisch. (Stannum praecipitatum).

$$SnCl + Zn = ZnCl + Sn.$$

Eigenschaften. Das Zinn ist weiss, mit einem bläulichen Schein, stark glänzend. Krystallisirt im tetragonalen System. Das Knistern beim Biegen von Zinnstangen (Zinngeschrei) wird von dem Aneinanderreiben der Krystalltheilchen des Zinnes abgeleitet. Das Zinn zeigt hakigen Bruch, ist härter als Blei, weicher als Gold. Auf Holzunterlagen mit hölzernem Hammer angeschlagen, zeigt ein Zinkblock hellen Klang (Levol). Lässt sich zu dünnen Platten ausdehnen (Stanniol, unächtes Blattsilber), aber nicht zu dünnem Draht ausziehen. Spec. Gewicht der Zinnkrystalle = 7,178, nach ihrem Schmelzen und Erstarren 7,293, des gewalzten Zinns = 7,299. Bei 100° C. ist die Geschmeidigkeit des Zinns noch grösser als bei gewöhnlicher Temperatur. Auf 200° C. erhitzt, wird es spröde und lässt sich pulvern. Bei 230° C. schmilzt es; siedet erst bei Weissgluth. An der Luft verbrennen die Zinndämpfe mit weisser Flamme zu Zinnoxyd. Das schmelzende Zinn überzieht sich an der Luft mit einer grauen Haut und verwandelt sich in ein graues Gemenge von feinzertheiltem Zinn und Zinnoxyd (Zinnasche), die sich bei längerem Glühen in strohgelbes Zinnoxyd verwandelt. Wird das Zinn zwischen den Fingern gehalten, so entwickelt es einen bestimmten Geruch; für sich ist es geruchlos. Auch einen gewissen Geschmack bemerkt man an demselben.

Stanniol. Um Zinnfolie zu schlagen, giesst man aus Zinn bester Qualität dünne Platten, die bis zu ein Millimeter Dicke ausgehämmert werden. Man legt nun 10 solcher Platten auf einander und fährt fort sie auszuschlagen. Dünn genug gehämmert, schneidet man sie durch, legt die Hälften auf einander und schlägt weiter. So geht's fort, bis wohl 100 Blätter auf einander liegen, die nun sehr dünn geworden sind. (Regnault.)

Stannum raspatum. Reines Zinn in Stücken wird mit Hülfe einer gröbern Feile (einer Raspel) zerfeilt und die spitzigen Feilspähne werden, ohne ihre scharfkantige Beschaffenheit zu vermindern, durch ein genügend engmaschiges Sieb geschlagen.

Stannum pulveratum. Man schmilzt reines Zinn bei gelinder Hitze im Eisenlöffel, giesst es in einen vorher erwärmten

Eisenmörser und reibt es mit einem vorher erwärmten flachen Eisenpistill bis zum Erstarren. Man schlägt das feine graue Pulver durch ein Sieb ab und wiederholt mit dem gröbern Theile dieselbe Manipulation. (Mohr.)

Oder man schmilzt Zinn in einer Schale und schlägt es darin mit einem groben Pinsel, bis es erkaltet ist. (Regnault.)

Die chemische Prüfung dieser Präparate geschieht wie die des käuflichen Zinns. Sie müssen sich vollständig in Salzsäure lösen.

Das Zinn ist für den Pharmaceuten besonders wichtig zur Verfertigung von Kochgefässen, zu denen ein nicht mit Blei legirtes Zinn genommen werden muss. Aus dem spec. Gewichte erkennt man schon diesen Bleigehalt; so hat das Gemisch PbSn (103,5 Theile Blei auf 59 Theile Zinn) das spec. Gewicht 9,426, das Gemisch $PbSn^5$ (103,5 Theile Blei auf 295 Zinn) das spec. Gew. 8,028.

Mit Sauerstoff bildet das Zinn Zinnoxydul = SnO (dessen Hydrat weiss erscheint; das wasserfreie ist je nach der Darstellungsmethode grau, roth, braun bis schwarz).

Zinnoxyd oder Zinnsäure = SnO^2 (weiss bis strohgelb).

Der Zinnstein hat 6,96 spec. Gewicht.

Zinnsesquioxyd = Sn^2O^3 = SnO,SnO^2 (weiss in's Gelbliche).

Mit Chlor bildet das Zinn Zinnchlorür SnCl und Zinnchlorid $SnCl^2$, mit Schwefel Zinnsulfür SnS und Zinnsulfid SnS^2 (Musivgold, Aurum mosaicum).

Zinnchlorür und Zinnchlorid sind als Reagentien wichtig und dienen in der Färberei als Beizen.

Tellur.

Syn.: Tellurium, Tellure, Sylvan.

Symb. Te. Aequivalent Te = 64.

Geschichtliches. Müller von Reichenstein zeigte 1782, dass die Tellurerze ein eigenthümliches Metall enthalten, welche Angabe 1798 von Klaproth bestätigt wurde. Berzelius ermittelte die chemischen Verhältnisse des Tellurs.

Vorkommen.

Als gediegen Tellur (etwas Eisen und Gold haltend);
als Tellurwismuth $BiTe^3$, im Tetradymit, begleitet von Selentellurwismuth = $Bi^3Se^2Te^6$, und Schwefelselentellurwismuth;
als Tellurblei = PbTe;
als Blättererz (Pb, Te, Au, Sb und S);
als Tellursilber = AgTe, Tellurgoldsilber = 3AgTe + AuTe;
als Schrifterz = $AgTe^3$ + $AuTe^3$;

als Weisstellur und Gelberz, eine Mischung der isomorphen Tellurverbindungen $PbTe^3$, $AgTe^3$ und $AuTe^3$ mit den gleichfalls unter sich und mit jenen isomorphen Antimonverbindungen $PbSb^3$, $AgSb^3$ und $AuSb^3$;
als tellurige Säure TeO^2 im Tellurocher.

Darstellung. 1 Theil feinzerriebener Tetradymit ($BiTe^3$) wird mit 3 Theilen geglühtem Weinstein (einem innigen Gemenge von Kohle und kohlensaurem Kali) genau gemischt und in einem gutverklebten hessischen Tiegel eine Stunde lang mässig roth geglüht. Es scheidet sich dabei metallisches Wismuth ab, unter Bildung von Tellurkalium = KTe. Die erkaltete Masse wird zerrieben und mit luftfreiem (ausgekochtem) Wasser ausgelaugt. Aus dem dunkelrothen Filtrate setzt sich bei'm Stehen an der Luft das Tellur als graues Pulver ab. Bei Schrift- und Blättertellur ist diese Methode nicht anwendbar (Wöhler). Die übrigen Abscheidungsmethoden, die sich auf Reduction der tellurigen Säure TeO^2 durch saures schwefligsaures Alkali und auf die Flüchtigkeit des Chlortellurs gründen, können in Wöhler's Mineralanalyse nachgelesen werden.

Eigenschaften. Das Tellur ist zinnweiss, stark metallglänzend, krystallisirt hexagonal, in spitzen Rhomboëdern und zu Tafeln verkürzten sechsseitigen Säulen. Im Wasserstoffgas sublimirt, erhält man es in glänzenden, platten, elastischen Nadeln. Durch Fällung erhalten, stellt es ein braunes Pulver dar. Aus sehr verdünnter Lösung des Tellurkaliums durch Luft niedergeschlagen, lässt es das Licht mit blauer Farbe durch die Flüssigkeit fallen. Sehr spröde, leicht zu pulvern. Spec. Gewicht = 6,2445 (Berzelius), 6,1376 (Magnus). Das electrische Leitungsvermögen desselben ist sehr gering (Oppenheim), geringer als das des Antimons, Wismuths und Graphits (Matthiessen). Schmilzt leichter als Antimon, schwerer als Blei; zieht sich dann bei'm Erkalten stark zusammen. Es siedet bei'm Erweichungspunkte des Glases und verwandelt sich in einen gelben Dampf von der Farbe des Chlorgases. In einer Retorte geglüht, sublimirt es sich im Halse in glänzenden Tropfen.

An der Luft etwas über den Schmelzpunkt erhitzt, verbrennt es mit blauer, am Rande grüner Flamme zu einem weissen Rauch von schwachem, unangenehm säuerlichem Geruch (verschieden von dem des brennenden Selens), der sich an kalten Körpern als weisse tellurige Säure oder Telluroxyd TeO^2 anlegt. Salpetersäure und concentrirte Schwefelsäure lösen das Tellur bei'm Erhitzen zu telluriger Säure auf. Die tellurige Säure (Telluroxyd) = TeO^2 ist farblos oder milchweiss, krystallisirt in Octaëdern, färbt sich bei stärkerer Hitze citronengelb und schmilzt zu dunkelgelber Flüssigkeit, die zu weisser Krystallmasse erstarrt. Röthet Lackmus, schmeckt metallisch. Gibt mit Salpeter geschmolzen tellursaures Kali.

Die Tellursäure TeO^3 ist im wasserfreien Zustande pomeranzengelb, als Hydrat HO,TeO^3 weiss, in der Hitze gelb.

Tellurwasserstoff HTe ist dem Schwefelwasserstoffgas ähnlich.

Tellurchlorür TeCl ist schwarz, von gelbgrauem Pulver, gibt violetten Dampf, ähnlich dem Joddampf. (Ein analoges TeO ist nicht darstellbar.)

Tellurchlorid $TeCl^2$ ist schneeweiss, schmelzbar, flüchtig; geschmolzen gelb bis roth, der Dampf dunkelgelb.

Schwefeltellur TeS^2 ist braunschwarz, beim Druck bleigrau, metallglänzend; TeS^3 ist braun.

Das Tellur verknüpft die Gruppe des Schwefels und Selens mit der des Antimons, Arsens und Phosphors (vergl. S. 188). Officinell ist bis jetzt keine

Tellurverbindung. Nach Berzelius schmecken die Telluroxydsalze den Antimonoxydsalzen ähnlich, widrig metallisch und nach Kölreuter wirken sie stark brechenerregend.

Arsen.

Arsenicum. Arsenic.

Syn.: Metallisches Arsenik. Regulus Arsenici. Arsenicum metallicum. Scherbenkobalt. Fliegenstein. Cobaltum crystallisatum.

Symb. As. Aequivalent As = 75.

Geschichtliches. Das Gift der Alten war Operment (Auripigmentum) oder Sandarach. Albertus Magnus (gest. 1280) kannte das metallische Arsen: „Arsenicum autem fit metallicum fundendo cum duabus partibus saponis et una arsenici."

Paracelsus wandte das Arsenik nur äusserlich an: „inwendig ist er nit zu gebrauchen, in kein weg, allein auswendig!"

Brandt stellte 1733 die ersten genauen Versuche über die chemische Natur des Arsens an.

Vorkommen. Gediegen, als sog. Scherbenkobalt, ferner in sauerstofffreien und sauerstoffhaltigen Verbindungen.

Sauerstoffreie: Realgar AsS^2, Auripigment AsS^3, Arsenmangan = Mn^2As, Arseneisen = FeAs; Arsenikkies, auch Giftkies oder Misspickel genannt = $FeAs,FeS^2$, Speisskobold = CoAs, Tesseralkies = Co^2As^3, Kobaltglanz = $CoAs,CoS^2$, Plakodin = Ni^4As, Kupfernickel = Ni^2As, Weissnickelkies = NiAs, Nickelarsenglanz = $NiAs,NiS^2$, Condurrit Cu^2As^3 bis Cu^6As; Arsenfahlerze, z. B. der Tennantit =

$$(FeS,3\,CuS,AsS^3) + (4\,Cu^2S,AsS^3).$$

Sauerstoffhaltige Verbindungen:
arsenige Säure = AsO^3,
Pharmakolith = $2\,CaO,AsO^5 + 6\,HO$,
Haidingerit = $2\,CaO,AsO^5 + 3\,HO$,
Berzeliit = $3\,CaO,AsO^5 + 3\,MgO,AsO^5$,
Pikropharmacolith, dem vorigen ähnlich,
Würfelerz = $FeO,Fe^2O^3,AsO^5 + 6\,HO$,
Eisenpecherz (Pittizit) =

$$2\,Fe^2O^3,3\,AsO^5 + 4\,(Fe^2O^3,SO^3) + 45\,HO,$$

Kobaltblüthe $= 3CoO,AsO^5 + 8HO$,
Nickelblüthe $= 3NiO,AsO^5 + 8HO$,
Kupferglimmer $= 8CuO,AsO^5 + 12HO$ u. m. a.

Die ocherigen Absätze eisenhaltiger Mineralquellen und manche Ackererden enthalten Arsenik. Der Arsenikkies (Misspickel) ist im Kohlenkalk gefunden worden; die Steinkohlen, die Braunkohlen sind arsenikhaltig. Ja, im Kesselstein des Meer- und Brunnenwassers hat man Spuren von Arsen nachgewiesen. Die käufliche Schwefelsäure, Salzsäure, die gemeinsten Metalle, wie Eisen, Kupfer, Messing, enthalten davon. Daraus ergibt sich, wie sorgfältig bei Aufsuchung von Arsenik in gerichtlichen Fällen man sich vor Täuschungen zu hüten habe.

Die wichtigsten Arsenikverbindungen sind Arsenikkies $= FeAs,FeS^2$ und Arsenikeisen $= FeAs$, auf welche in Schlesien und im Erzgebirge Bergbau getrieben wird.

Darstellung. Man gewinnt das reine Arsen auf eigenen Hüttenwerken durch Sublimation des Arsenikkieses aus thönernen Retorten, wobei Schwefeleisen FeS zurückbleibt. Im Kleinen kann man das Arsen aus dem weissen Arsenik (arseniger Säure $= AsO^3$) darstellen, wenn man dieselbe mit frischgeglühtem Kohlenpulver oder mit schwarzem Fluss (einer Mischung von kohlensaurem Kali und feinzertheilter Kohle) innig mengt und in einem langhalsigen Kolben im Sandbade erhitzt, wobei sich das Arsenmetall im Halse des Kolbens als Sublimat anlegt.

Erklärung. Bei der Darstellung des Arsens aus arseniger Säure (Giftmehl, Hüttenrauch) findet folgender Process statt:

$$2AsO^3 + 3C = 3CO^2 + 2As.$$

Eigenschaften. Das Arsen ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, zinnweiss in's Stahlgraue, metallisch glänzend, von 5,628 spec. Gewicht. Bei schwacher Rothglühhitze verwandelt es sich in einen farblosen Dampf, welcher an kalte Gegenstände Krystalle absetzt. Die Krystallform ist ein Rhomboëder; gewöhnlich bildet das Arsen aber Massen von blättrigem Gefüge. Der Dampf des Arsens riecht knoblauchartig (wegen Bildung von Arsensuboxyd AsO). Das Arsen ist spröde, lässt sich leicht pulvern und verflüchtigt sich bei'm Erhitzen ohne zu schmelzen. Für sich ist es in Wasser unlöslich; mit lufthaltigem Wasser in Berührung gelassen bildet es arsenige

Säure und wirkt dann giftig. An der Luft verliert es seinen Metallglanz bald, läuft buntfarbig an und beschlägt sich mit einem schwarzen Pulver, indem es sich oxydirt. Beim Erhitzen auf der Kohle verbrennt es zu arseniger Säure.

Anwendung. Zur Bereitung eines Fliegengiftes durch Uebergiessen des gepulverten Arsens mit kochendem Wasser. (Ein höchst gefährlicher Gebrauch.)

Mit dem Sauerstoff bildet das Arsen:

Arsensuboxyd = AsO,
arsenige Säure = AsO^3 und
Arsensäure = AsO^5.

Mit dem Wasserstoff:

Wasserstoffarsen (fest, rothbraun) = HAs^2 und
gasförmigen Arsenwasserstoff = H^3As.

Das Chlorarsen $AsCl^3$ ist ölig, leicht flüchtig. Jodarsen = AsJ (braun), AsJ^3 (ziegelrothe Blättchen). Mit dem Schwefel bildet das Arsen:

rothes Schwefelarsen (Realgar) = AsS^2,
gelbes „ (Auripigment) = AsS^3,
fünffach „ (auch gelb) = AsS^5.

Das Arsen schliesst sich dem Tellur und dem Antimon unter den Metallen und dem Phosphor unter den Nichtmetallen eng an.

Antimon.

Stibium. Antimoine. Antimony.

Syn.: Antimonium. Spiessglanzmetall. Regulus Antimonii. Spiessglanzkönig.

Symb. Sb. Aequivalent Sb = 122 (wenn Antimonoxyd = SbO^3). Berzelius bestimmte das Aequivalent des Antimons zu Sb = 129, Dexter zu 122, Dumas ebenfalls zu 122, H. Rose zu 121 und R. Schneider zu 120,3.

Geschichtliches. Bei Dioscorides heisst das schwarzgraue Schwefelantimon oder Spiessglanz *στίμμι*, Stibium, auch *πλατυόφθαλμον* (die Augen erweiternd, weil es die Orientalinnen zum Schwärzen der Augenlider verwandten und heute noch dazu verwenden). Basilius Valentinus beschreibt in seinem Triumphwagen des Antimons das metallische Antimon und viele seiner Verbindungen,

(Boerhave bemerkt über Basilius Valentinus: Artifex in omni vulgari chemia expertissimus, ut solus Currus triumphalis Antimonii docet, in quo fere uno cuncta artificia chemica, pro novis falso vendita hodie, ad amussim continentur et sincere describuntur. Peccavit maxime in eo, quod omnia ex Antimonio educta semper a vi medicata commendet.... Unde Paracelsus hausit quam plurima.) Franz de le Boë Sylvius (1614—1672) empfiehlt folgende Antimonpräparate als Arzneimittel: „Antimonialia medicamenta prae ceteris omnibus commendamus. Inter usitatissimas, nec minus tamen utiles antimonii praeparationes occurrunt: 1) flores, 2) vitrum, 3) hepar sive crocus, hunc sequens 4) antimonium diaphoreticum, 5) regulus, 6) butyrum, ex hoc paratus 7) mercurius vitae et 8) bezoardicum minerale."

Seit Ende des vorigen Jahrhunderts haben sich die bedeutendsten Chemiker mit der Untersuchung des Antimons und seiner Verbindungen beschäftigt; besonders reich ist die Literatur über Mineralkermes, Goldschwefel und Brechweinstein. Bergmann, Berzelius, Liebig, H. Rose, Mitscherlich und Woehler, Rammelsberg, Thompson, Berthier, Proust, Thénard, Frémy, Serullas und Capitaine müssen als Hauptförderer unserer Kenntniss der Antimonverbindungen genannt werden.

Vorkommen. Als gediegenes Antimon (selten); als Schwefelantimon SbS^3, und zwar theils frei, theils mit andern Schwefelmetallen verbunden. Das freie Dreifachschwefelantimon oder Grauspiessglanzerz, der Antimonglanz ist das häufigste und wichtigste Antimonerz, welches von der Gangart befreit (ausgeschmolzen und in conischen Formen strahlig krystallisch erstarrt) als Antimonium crudum in den Handel kommt.

Mit Schwefelblei verbunden, findet sich das Schwefelantimon in folgenden Erzen: im Zinkenit = PbS,SbS^3, Plagionit = $4PbS,3SbS^3$, Jamesonit = $3PbS,2SbS^3$, Federerz = $2PbS,SbS^3$, Boulangerit = $3PbS,SbS^3$, Geokronit = $5PbS,SbS^3$ und Kilbrickenit = $6PbS,SbS^3$.

Ausserdem noch mit Schwefelkupfer verbunden im Bournonit oder Spiessglanzbleierz = $2PbS,Cu^2S + SbS^3$. Im Antimonkupferglanz ist zu diesen noch Schwefelarsen hinzugetreten, nämlich $2PbS,4Cu^2S + AsS^3,SbS^3$.

Mit Schwefelkupfer verbunden im Kupferantimonglanz $= Cu^2S,SbS^3$.

Mit Schwefeleisen vereinigt im Berthierit $= FeS,SbS^3$ oder $3FeS,2SbS^3$ oder $3FeS,4SbS^3$.

Mit Schwefeleisen und Schwefelkupfer verbunden, zu denen zuweilen noch Schwefelsilber oder Schwefelquecksilber, gewöhnlich aber noch Schwefelzink und Schwefelarsen hinzutreten, in den Fahlerzen, deren allgemeine Formel nach H. Rose $= 4M^2S,RS^3 + 4MS,RS^3$ ist, worin M^2S ein Gemenge von Cu^2S und Ag^2S, MS ein solches von FeS,ZnS,AgS und CuS, endlich RS^3 ein Gemenge von SbS^3,AsS^3 und zuweilen von BiS^3 bedeutet.

Lichte Fahlerze enthalten viel Arsen (Arsenfahlerze), dunkle Fahlerze wenig oder kein Arsen (Antimonfahlerze); nach ihrem Gehalt an AgS oder HgS unterscheidet man noch Silberfahlerze und Quecksilberfahlerze. Als Beispiel diene das lichte Fahlerz von Gerstorf bei Freiberg, dessen Formel nach Heinrich Rose =

$$(1AgS,4ZnS,8FeS,11CuS) + 24Cu^2S + (5AsS^3,7SbS^3),$$
$$\text{also } 24MS + 24M^2S + 12RS^3$$
$$= 6\,(4MS,RS^3 + 4M^2S,RS^3).$$

Das Quecksilberfahlerz von Val di Castello ist nach Kersten =

$$(1HgS,3FeS,6ZnS,6CuS) + 16Cu^2S + 8SbS^3.$$

Mit Schwefelsilber verbunden findet sich das Schwefelantimon im Myargyrit $= AgS,SbS^3$, in der Antimonsilberblende $= 3AgS,SbS^3$, im Sprödglaserz $= 6AgS,SbS^3$ und im Polybasit $= 9AgS,SbS^3$.

Das Schilfglaserz ist ausserdem noch bleihaltig, nämlich $= 2AgS,3PbS + 2SbS^3$ In allen diesen Erzen spielt das Schwefelantimon die Rolle eines negativen Schwefelmetalls, einer Sulfosäure, während FeS, ZnS, PbS, HgS, Cu^2S, CuS als Sulfobasen auftreten. Aehnlich dem SbS^3 sind AsS^3 und BiS^3 Sulfosäuren.

Mit anderen Metallen verbunden findet sich das Antimon im Arsenantimon $SbAs^3$, im Antimonnickelerz Ni^2Sb; Nickelantimonglanz $NiSb,NiS^2$ und Antimonsilber Ag^4Sb und Ag^6Sb.

Oxydirt findet sich das Antimon als Antimonoxyd SbO^3, in der Antimonblüthe oder dem Weissspiessglanzerz;

als antimonige Säure SbO^4 und Antimonsäure SbO^5 in Spiessglanzocker;

als antimonigsaurer Kalk = CaO,SbO^4 im Romeït;
als Antimonoxysulfid = $SbO^3,2SbS^3$ im Rothspiessglanzerz.

Manche Gesteine enthalten geringe Mengen von Antimon, so der Basalt von Kaiserstuhl, desgl. manche Steinkohlen, manche Mineralquellen und deren Ockerabsätze, so der des Wiesbadener Kochbrunnens, der Rippoldsauerquelle; ja sogar im Dampfkesselabsatz aus Meerwasser hat man Spuren von Antimon gefunden.

Darstellung des Antimons im Grossen. Sie geschieht

1) durch Röstarbeit. Man röstet das SbS^3 im Flammenofen und reducirt das erhaltene antimonsaure Antimonoxyd mit Soda und Kohle in Tiegeln zu Metall

$$SbS^3 + 10O = SbO^4 + 3SO^2$$
$$\text{und } SbO^4 + 4C = Sb + 4CO$$

Der Zusatz von Soda (kohlensaurem Natron) dient, das noch anhängende Schwefelantimon zu entschwefeln, und als Flussmittel.

2) Durch Niederschlagungsarbeit. Man schmilzt das SbS^3 mit metallischem Eisen (oder mit Eisenoxyd), Kohle und schwefelsaurem Natron im Flammenofen zusammen.

Es entsteht Schwefeleisen-Schwefelnatrium, welches als ziemlich leichtflüssige Schlacke das reducirte Antimon leicht sich absetzen lässt.

$$SbS^3 + 3Fe + 3\,(NaO,SO^3) + 12C$$
$$= Sb + 3(NaS,FeS) + 12CO.$$

Schwefelantimon und Eisen ohne Glaubersalz geschmolzen, geben schwer schmelzbares Schwefeleisen, aus welchem sich das Antimon nicht absetzen kann.

Darstellung des Antimons im Kleinen.

a. Nach Berthier schmilzt man 100 Theile gepulvertes Schwefelantimon mit 60 Theilen Hammerschlag, 45 Theile kohlensauren Kalis und 10 Theilen Kohlenpulver in gut bedecktem Tiegel bei Rothgluht zusammen bis zum Aufhören des Schäumens. Man erhält 69 Theile Antimon.

b. Liebig erhielt beim Zusammenschmelzen von 100 Theilen Schwefelantimon, 42 Theilen Eisenfeile, 10 Theilen trockenen schwefelsauren Natrons und 2½ Theilen Kohlenpulver 60—64 Theile Antimon.

Bleihaltiges Schwefelantimon liefert hierbei ein bleihaltiges Antimon und muss vermieden werden.

c. Nach Duflos mengt man innig 8 Theile Schwefelantimon, 8 Theile trockenes kohlensaures Natron und 1 Theil Kohle, schmilzt die Masse unter Umrühren mit einem Holzstabe, bis sie ruhig fliesst und giesst sie in einen Giesspuckel. Man erhält 5,7 Theile Antimon (d. h. 71 Proc. des angewandten SbS^3; nach Liebig nur 66 Proc. Antimon, verunreinigt durch alle Metalle, die dem SbS^3 beigemengt waren). Ein Theil des Schwefelantimons bleibt an Schwefelnatrium gebunden in der Schlacke zurück.

d. Anstatt des kohlensauren Natrons hat man auch kohlensaures Kali empfohlen oder ein Gemenge aus 1 Theil Salpeter und Weinstein (welche geglüht zu sogenanntem schwarzem Fluss, einem Gemenge von KO,CO^2 und C verglimmen). Auch hier bleibt viel Schwefelantimon in der Schlacke.

$$5SbS^3 + 6\,(KO,CO_2) + 6C = 2Sb + 3\,(2KS,SbS^3) + 6CO^2 + 6CO.$$

Man erhält bei Anwendung von Salpeter oft nur 29 Proc. Antimon, ohne Salpeter gegen 45 Proc. Antimon.

Die Vorschrift lautet: 8 Theile SbS^3, 6 Theile Weinstein, 3 Theile Salpeter sind miteinander zu schmelzen.

Reinigung des käuflichen, oder des nach den eben angegebenen Methoden selbst bereiteten Antimons.

Dem rohen Antimon können beigemengt sein: Schwefel, Arsen, Kupfer, Blei, Eisen und Kalium oder Natrium.

Von Schwefel lässt sich dasselbe durch Umschmelzen mit kohlensaurem Kali befreien; dessgleichen durch Schmelzen mit Salpeter. Durch Schmelzen mit ½—1 Theile reinem Antimonoxyd vom Schwefel, Kalium, Natrium, Eisen und Arsen. (Berzelius.)

Durch Schmelzen mit reinem Schwefelnatrium vom Eisengehalte; bei reichlich vorhandenem Eisen etwa 4 Theile Schwefelnatrium und 4 Theile kohlensaures Natron auf 16 Theile Antimon. So lange das Eisen nicht entfernt ist, lässt sich das Arsen dem Antimon nicht entziehen.

Nach Liebig befreit man das Antimon vom Arsen durch wiederholtes Schmelzen mit kohlensaurem Natron, nachdem man, wie angegeben, das Eisen entfernt hat. Auf 16 Theile Antimon nimmt man beim ersten Schmelzen 1—4 Theile SbS^3 (je nach dem Eisen-

gehalt) und 2—4 Theile NaO,CO^2; beim zweiten Schmelzen auf das reiner gewordene Antimon 1½ Theilen NaO,CO^2; beim dritten 1 Theil NaO,CO^2. Jede Schmelzung lässt man eine Stunde dauern, unter gutem Umrühren des Gemenges; jedesmal wird die Schlacke sorgfältig entfernt. Man verhütet ein Hineinfallen von Kohlen in die obenaufschwimmende Schlacke, weil durch diese wieder Arsen reducirt und vom Antimon aufgenommen würde. So erhält man 15 Theile reines Antimon.

Das Eisen, Kupfer und Arsen gehen als Schwefelmetalle in die erste Schlacke, aber nicht das Blei; in die folgenden Schlacken geht der Rest des Arsens als arsensaures Natron über. (Liebig.)

Nach Berzelius (Jahresbericht XXV, 1846) erhält man nach Liebig's Reinigungsmethode das Antimon niemals so frei vom Arsen, wie nach der von Woehler angegebenen Methode; eine Spur von Arsen bleibt noch zurück.

Nach Woehler mengt man 4 Theile käufliches Antimon feingepulvert mit 5 Theilen Kalisalpeter (nach C. Meyer's Vervollständigung dieser Methode zweckmässiger mit Natronsalpeter) und 2 Theilen trockenem kohlensauren Natron; trägt das Gemenge in einen glühenden Tiegel, drückt die nach der ruhig erfolgten Verbrennung bleibende Masse zusammen, erhitzt sie ½ Stunde lang stärker, so dass sie breiartig wird, aber nicht schmilzt. Nach beendigter Gasentwickelung nimmt man sie im noch glühenden Zustande mit dem Spatel heraus, kocht sie nach dem Erkalten und dem Pulvern einige Zeit unter Umrühren mit Wasser, giesst dieses nebst dem feineren Pulver in eine Schale, zerdrückt das gröbere mit dem Pistill und kocht es mit frischem Wasser. Nun mengt man beide Flüssigkeiten mit ihren Bodensätzen, befreit das Unlösliche durch wiederholtes Setzenlassen und Abgiessen, zuletzt durch Auswaschen auf dem Seihezeug von der alkalischen Flüssigkeit und trocknet es. Alles Arsen ist als arsensaures Natron in Auflösung hinweggeführt worden, nebst sehr wenig antimonsaurem Natron. Die Hauptmasse des Antimons hinterbleibt als weisses saures antimonsaures Natron ungelöst. (War Blei im Antimon, so erscheint das unlösliche antimonsaure Natron gelb; Salpetersäure vermag dem Produkte das Bleioxyd nicht zu entziehen.) Man schmelzt es mit der Hälfte Weinstein bei mässiger Glühhitze und erhält so ein Antimon, welches von anhängendem Kalium durch Pulvern und Auskochen mit Wasser befreit wird (Woehler).

Die älteren Methoden von Goettling, Martius und Buchner sind Woehlers Methode ähnlich, allein es wird dabei nur Kalisalpeter, ohne kohlensaures Natron, angewendet, wobei arsensaures Antimonoxyd gebildet wird, welches sich nicht durch Wasser auswaschen lässt.

L. Gmelin empfiehlt gut gewaschenes Algarottpulver (Antimonoxyd mit etwas Chlorantimon) durch kohlensaures Alkali und Kohle zu reduciren; das so erhaltene Antimon ist dann frei von allen fremden Schwermetallen.

Auch Artus empfiehlt diese Methode: Man schmelzt 100 Theile Algarottpulver mit 80 Theilen trockenem kohlensauren Natron und 20 Theilen Kohlenpulver zusammen und erhält 61½ Theile reines Antimon.

Wenn das zur Bereitung des Algarottpulvers dienende Chlorantimon vorher durch Destillation in Butyrum antimonii verwandelt worden ist, so muss alles Arsen als $AsCl^3$ mit den zuerst entwichenen salzsauren Dämpfen fortgegangen sein und das aus dem reinen Butyr. Antimonii bereitete Algarottpulver wird ein arsenfreies Antimon liefern. (Ludwig.)

Duflos' Reinigungsmethode stützt sich auf die Flüchtigkeit des Fluorarsens AsF^3; wegen Einwirkung des HF auf die kieselerdehaltigen Gefässe erfordert diese Methode Antimonschalen.

Eigenschaften des Antimons. Zinnweisses, lebhaft glänzendes Metall. Krystallisirt im hexagonalen System, in spitzen und stumpfen Rhomboëdern. Das Antimon hat ein blätteriges Gefüge. In Kuchen ausgegossenes Antimon zeigt auf der Oberfläche sternförmige krystallinische Figuren (Regulus antimonii stellaris.) Sehr spröde und leicht zu pulvern; nicht sehr hart. Das spec. Gewicht ist sowohl bei dem krystallisirten, als bei einem durch ungeheure Lasten zusammengepressten Antimon = 6,715 bei 16° C. (Marchand und Scherer.) Schmilzt bei 432° C. (Dalton.). Bei'm Erstarren dehnt es sich nicht aus, verschieden vom Wismuth, das dabei sein Volum um 1/32 vergrössert.

Bei abgehaltener Luft verdampft es nur in sehr hoher Temperatur; in einem Strome von Wasserstoffgas lässt es sich bei Weissgluth destilliren. In trockener Luft ist das Antimon unveränderlich.

Prüfung.

Das Antimon schmilzt um so leichter, je reiner es ist. Reines Antimon muss nach dem Schmelzen vor der Löthrohrflamme auf der Kohle zu einer glatten silberglänzenden Kugel erstarren. (Capitaine.)

Reines Antimon schmilzt vor dem Löthrohr zu einer glänzenden Kugel, welche unter Verbreitung geruchloser Dämpfe völlig verbrennt und sich beim Erkalten mit schönen weissen Nadeln von Antimonoxyd bedeckt. Unreines Antimon stösst bei'm Schmelzen auf der Kohle, besonders anfangs Knoblauchgeruch aus (Arsengehalt), überzieht sich mit einer Schlacke von Schwefeleisen, zeigt eine matte Oberfläche, hört auf zu brennen, sobald die Löthrohrflamme nicht mehr einwirkt und gibt ein gelbes Oxyd. (Liebig.)

Die Auflösung des Antimons in Salpetersalzsäure muss nach Zusatz von Ammoniak bis zur alkalischen Reaction auf Beimischung von Schwefelammonium einen gelbrothen Niederschlag geben, der sich im Ueberschuss des Schwefelammoniums völlig wieder löst. Ein bleibender schwarzer Rückstand ist auf Schwefelblei, — Kupfer und — Eisen zu prüfen. (H. Rose.)

Antimon, welches Kalium oder Natrium enthält, erscheint mehr grau als weiss, verliert an der Luft seinen Glanz und bräunt feuchtes Curcumapapier.

Schwefelhaltiges Antimon gibt mit Soda geschmolzen Schwefelnatrium, welches mit HCl Schwefelwasserstoffgas entwickelt.

Arsenhaltiges Antimon, nach Woehlers Methode mit Natronsalpeter und kohlensaurem Natron im Porzellantiegel geschmolzen, die Schmelze mit weingeisthaltigem Wasser ausgezogen, gibt das Arsen als arsensaures Natron in Lösung, durch Ansäuern mit Salzsäure und Fällen mit HS erkennbar. Etwas mit gelöstes antimonsaures Natron gibt gleich anfangs orangefarbenes Schwefelantimon, welches rasch abfiltrirt wird. Bei längerem Stehen scheidet sich citronengelbes Schwefelarsen aus.

Antimonverbindungen. Das Antimon gibt mit Sauerstoff schwarzgraues Suboxyd, weisses, bei jedesmaligem Glühen gelbwerdendes Antimonoxyd SbO^3 (die Basis des Antimons), blasscitrongelbe, bei jedesmaligem Erhitzen dunkelgelbe Antimon-

säure SbO^5 und antimonsaures Antimonoxyd SbO^3,SbO^5, (sogenannte antimonige Säure SbO^4), ein weisses, beim Erhitzen gelb werdendes Pulver. Das letztere ist das beständigste Oxyd und entsteht durch längeres Glühen aller übrigen Oxyde des Antimons. Das Antimonwasserstoffgas $= H^3Sb$ (analog dem Ammoniak H^3N.)

Mit Chlor bildet das Antimon Antimonchlorid $SbCl^3$ (Butyrum Antimonii) und fünffach Chlorantimon $= SbCl^5$. Mit Schwefel dreifach Schwefelantimon SbS^3 (amorphes orangefarbenes und schwarzgraues krystallinisches) und fünffach Schwefelantimon SbS^5 (Goldschwefel).

Das Antimon hat grosse Neigung zur Bildung von Oxychlorid und Oxysulfid, das Antimonoxyd zur Bildung basischer Salze.

Anwendung. Das wichtigste officinelle Salz des Antimonoxyds ist der Brechweinstein, das weinsaure Antimonoxydkali $= KO,SbO^3 + 2C^4H^2O^5 = KO,SbO^3,C^8H^4O^{10}$. Nächst ihm wird der sogenannte Goldschwefel $= SbS^5$ am häufigsten medicinisch angewendet.

Das Letternmetall ist ein Gemenge von 75—66 Proc. Blei mit 25—34 Proc. Antimon. Es ist härter als Blei und leichter schmelzbar als dieses. Die Lettern sollen so hart sein, dass sie bei'm Druck nicht platt werden, aber nicht so spröde, dass sie abbrechen.

Vielen weissen Metalllegirungen zu Geschirren des Haushalts ist jetzt häufig Antimon zugesetzt, namentlich Zinngeschirren, was pharmaceutisch nicht zu gestatten ist.

Wismuth.

Bismuthum. Bismuth.

Syn.: Marcasita. Markasit. Aschblei. Tinglass.

Symb. Bi. Aequivalent Bi = 210 (wenn Wismuthoxyd = BiO^3).

Geschichtliches. Den Namen Marcasit findet man schon bei Arnold von Villanova, Roger Baco und Albertus Magnus im 13. Jahrhundert; allein dort bedeutet er jedes erzführende, glänzende Mineral (Kiese, Glanze, Blenden), namentlich den Eisenkies.

Des Wismuths als metallischen Körpers gedenkt zuerst Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert. Paracelsus nennt den „Wissmat“ unter den Halbmetallen. Agricola (1529) bezeichnet das Wismuth als Bisemutum, erklärt es für ein wahres Metall und berichtet, dass man es dem zu verarbeitenden Zinn zusetze. Libavius (um 1600) verwechselt es noch mit dem Antimon und N. Lemery mit dem Zink. Pott (1739) und Bergmann (zu Ende des 18. Jahrhunderts) begründeten die Eigenthümlichkeit des Wismuths. Berzelius, Lagerhielm, J. Davy, Jaquelain, Fremy, Stromeyer, Heintz, Arppe, Gladstone, Schneider, Bucholz, Brandes u. A. untersuchten seine chemischen Verhältnisse.

Vorkommen. Als gediegenes Wismuth, gewöhnlich mit arsenikalischem Kobalterz, seltener mit Wismuthglanz = BiS^3 und Wismuthocker BiO^3 zusammen auftretend. Als Nebenbestandtheil findet sich Wismuth in manchen Hüttenprodukten, so z. B. in der Kobaltspeise und Nickelspeise von der Smaltebereitung. In einer solchen aus Sachsen fand Schneider As = 35,32, Ni = 43,25, Bi = 13,28, Co 3,26, Cu = 1,57, Fe = 0,97 und Schwefel 2,18 Proc., der Formel R^3As entsprechend. Aus einer solchen Kobaltspeise abgesaigertes Wismuth wird natürlich Arsen und andere Metalle enthalten.

Darstellung. Die Wismuthgewinnung beruht darauf, dass Wismuth, bei 249° C. schmelzend, aus den beibrechenden erdigen Bestandtheilen ausgeschmolzen, ausgesaigert, werden kann. Dieses Aussaigern geschieht entweder in offenen Haufen (Aschblei), oder auf Heerden, oder in Röhrenöfen. Das Wismuth wird bei der Smaltebereitung als Nebennutzung gewonnen.

Reinigung. Das einmal gesaigerte Wismuth enthält noch Schwefel, Arsen, Blei und Kupfer. Man saigert es nochmals auf einer geneigten Ebene und giesst das Metall unmittelbar vor dem Erstarren in flache runde Formen; das vorhandene Schwefelwismuth erstarrt krystallisch und zwar früher als das reine Metall.

Man schmilzt es in eisernen Kesseln und schäumt die Unreinigkeiten ab. Man treibt es auf einem Test ab (d. h. auf einer mit Aescher oder Mergel in Form eines Kugelabschnitts ausgeschlagenen eisernen Schale). Dabei saugt sich das gebildete Wismuthoxyd in die Testasche und wird aus derselben mit kohlensaurem Kali und Kohle reducirt.

Allein auf diese Weise erhält man es nie völlig frei von As,Fe und Schwefel, die sich nur auf nassem Wege völlig entfernen lassen. Im reinsten Zustande erhält man es, wenn basisch salpetersaures Wismuthoxyd mit kohlensaurem Kali und Kohle geschmolzen wird. Man löst hierzu das käufliche Wismuth in Salpetersäure, lässt krystallisiren und giesst die gesättigte Lösung der Krystalle in Wasser; basisch salpetersaures Wismuthoxyd fällt nieder und Arsen, Eisen, Nickel, Kupfer bleiben in den Mutterlaugen und Waschwässern.

Eigenschaften. Es ist röthlich weiss, von mässigem Glanze, besitzt ausgezeichnet blätteriges Gefüge und ist zur Krystallbildung sehr geneigt. Es krystallisirt in stumpfen Rhomboëdern (nicht in Würfeln), mit trichterförmigen Vertiefungen, die treppenförmige Begrenzungen haben. Die schönen bunten Anlauffarben der Krystalle rühren von Wismuthoxydüberzug her. Es ist mittelmässig hart, wenig klingend; spröde, jedoch bei vorsichtigem Hämmern etwas dehnbar.

Spec. Gewicht des gereinigten Metalls = 9,799 bei 19° C., des käuflichen 9,822—9,833 (wegen Bleigehaltes schwerer). Schmilzt bei 249° C. Beim Erstarren dehnt es sich um $^1/_{32}$ aus. Siedet in schwacher Weissgluth und sublimirt bei abgehaltener Luft in Blättchen. An der Luft zum Kochen erhitzt, verbrennt es mit bläulichweisser Flamme zu Wismuthoxyd (blass citronengelb, in der Hitze pomeranzengelb bis rothbraun) = BiO^3.

Salpetersäure löst das Wismuth schon in der Kälte, concentrirte Schwefelsäure in der Hitze, wobei sich SO^2 entwickelt.

Man kennt Wismuthsuboxyd, Wismuthoxydul BiO^2 (schwarzgrau bis hellgrau), das genannte gelbe Oxyd BiO^3, Wismuthhyperoxyd BiO^4 (braun) und Wismuthsäure BiO^5 (dunkelbraun). Mit Chlor gibt es Chlorwismuth $BiCl^3$ (Wismuthbutter); mit Schwefel BiS^2 und BiS^3.

Mit vielen Metallen gibt es leicht schmelzbare Legirungen; so ist Rose's leichtflüssiges Metall eine Legirung aus 1 Theil Blei, 1 Theil Zinn und 2 Theilen Wismuth. Es schmilzt bei 93,75° C. (während Blei bei 334° C. schmilzt, Zinn bei 230° C. und Wismuth bei 249° C).

Prüfung des Wismuths. Auf Kohle geschmolzen, darf es nicht knoblauchartig riechen; in Salpetersäure muss es sich vollständig

lösen und die mit Wasser verdünnte, von weissem Wismuthnitrat abfiltrirte Lösung darf mit Kaliumeisencyanür weder einen rothbraunen (Kupfer), noch einen blauen (Eisen) Niederschlag geben. Ein Silbergehalt wird durch Salzsäure, ein Bleigehalt durch verdünnte Schwefelsäure in der klaren verdünnten salpetersauren Lösung erkannt.

Anwendung in der Pharmacie. Zur Bereitung des Bismuthum subnitricum praecipitatum.

Blei.

Plumbum. Plomb. Lead.

Syn.: Saturnus.

Symb. Pb. Aequivalent Pb = 103,5.

Geschichtliches. Das Blei ist seit den ältesten Zeiten bekannt. Plinius sagt de natura plumbi, cujus duo genera, nigrum atque candidum, und meint mit letzterem das Zinn (cassiteron), mit plumbum nigrum unser Blei.

Vorkommen. Regulinisch sehr selten, z. B. in gewissen Laven.

Als Schwefelblei im Bleiglanz; das PbS mit andern Schwefelmetallen verbunden, namentlich mit Schwefelantimon (siehe bei Antimon), Schwefelkupfer (z. B. im Cuproplumbit PbS,CuS), mit Schwefelarsen, Schwefeleisen, Schwefelwismuth (z. B. im Nadelerz = $4PbS,BiS^3 + 2CuS,BiS^3$);

als Selenblei PbSe, als Tellurblei PbTe (mit anderen Tellurmetallen, siehe bei Tellur); als Chlorblei, z. Th. mit Bleioxyd oder kohlensaurem, phosphorsaurem oder arsensaurem Bleioxyd verbunden;

als Bleioxyd oder natürliche Glätte, ganz ähnlich der künstlichen (unter vulkanischen Produkten des Popocatepetl in Mexiko);

als Bleihyperoxyd in der natürlichen Mennige und im Schwerbleierz;

als kohlensaures Bleioxyd im Weissbleierz PbO,CO^2;

als phosphorsaures Bleioxyd-Chlorblei = $PbCl + 3\ (3PbO,PO^5)$ im Pyromorphit (Buntbleierz, Braun- und Grünbleierz);

als arsensaures Bleioxyd-Chlorblei = $PbCl + 3(3PbO,AsO^5)$ im Mimetesit (einer Art des Grünbleierzes);
als molybdänsaures Bleioxyd = PbO,MoO^3 im Gelbbleierz;
als wolframsaures Bleioxyd = PbO,WO^3 im Scheelbleierz;
als vanadsaures Bleioxyd = $PbCl + 3\ (3PbO,VO^3)$ im Vanadinit;
als chromsaures Bleioxyd = PbO,CrO^3 im Rothbleierz; der Vauquelinit ist $2PbO,CrO^3 + CuO,CrO^3$;
als selenigsaures Bleioxyd = PbO,SeO^2;
als schwefelsaures Bleioxyd = PbO,SO^3 im Bleivitriol u. a. Vorkomnisse.

In kleinen Mengen hat man Blei gefunden: in eisenoxydreichen Ockerabsätzen aus Quellen (begleitet von Arsen, Antimon, Zinn, Kupfer, Zink, Nickel und Kobalt), in manchen Mineralquellen selbst, im Brauneisenstein, im Thonschiefer, in Fucusarten, in Steinkohlen, im Kesselstein des Meerwassers, begleitet von Silberspuren.

Darstellung im Grossen. Das wichtigste Erz ist der Bleiglanz PbS, in der Regel isomorphes Schwefelsilber (0,01—0,03 Proc. Silber, zuweilen 0,5, selten 1 Proc. Silber) enthaltend.

Je grobblätteriger, desto silberärmer. Er kommt mit Quarz, Kalkspath, Schwerspath, Schwefelkies, Kupferkies, Arsenkies, Antimonerzen, Zinkblende, Spatheisenstein zusammen vor. Desshalb gewinnt man neben Blei oft andere metallische Nebenprodukte, so Kupfer und Silber. Mit dem Bleiglanz kommen zuweilen gemeinschaftlich zur Verhüttung Weissbleierz, Pyromorphit und Bleivitriol (Bruno Kerl).

a. Bleigewinnung durch Röstarbeit. Der Bleiglanz wird durch Rösten in Haufen, Stadeln oder Oefen von einem Theile des Schwefels befreit, worauf man das aus Blei, Bleioxyd, schwefelsaurem Bleioxyd und unverändertem Schwefelblei bestehende geröstete Erz mit Kohle gemengt meist unter Zusatz von Kalk in Flammöfen oder Schachtöfen schmelzt, wobei Blei und Schlacken erhalten werden und dazwischen unzersetztes Schwefelblei (Bleistein), welches letztere wiederholt geröstet und geschmolzen wird.

Beim Rösten hat man folgenden Process:

$$5PbS + 10O = 2SO^2 + PbO,SO^3 + 2PbO + 2PbS.$$

Beim Schmelzen:

$$2PbO + 2PbS + PbO,SO^3 = 3SO^2 + 5Pb.$$

Die Kohle reducirt ihrerseits einen Theil Bleioxyd:

$$2PbO + C = CO^2 + 2Pb.$$

Der Kalk schmilzt mit der vorhandenen Kieselerde und dem Eisenoxydul zur Schlacke zusammen.

b. Bleigewinnung durch Niederschlagungsarbeit. Der ungeröstete Bleiglanz wird mit Eisen, oder Eisenfrischschlacken (kieselsaurem Eisenoxydul), Eisengahrschlacken (FeO,Fe^2O^3), oder einem Eisenerz und Kohle in einem Schachtofen verschmolzen. Man erhält dabei Blei, Schlacken und bleihaltiges Schwefeleisen, welches letztere geröstet und weiter verschmolzen wird:

$$Fe + PbS = Pb + FeS.$$

c. Bleigewinnung aus kohlensaurem Bleioxyd oder Bleioxyd. Das Weissbleierz oder die künstlich erhaltene Bleiglätte (PbO) werden mit Kohle, gewöhnlich unter Kalkzusatz, in einem Schacht- oder Flammofen geschmolzen.

Reinigung im Grossen. Das aus den Bleierzen gewonnene Blei, das Werkblei, wird bei hinlänglichem Silber- (zuweilen Gold-) Gehalt auf Treibheerden oxydirt (abgetrieben), wobei Silber und Gold auf dem Heerde zurückbleiben, das Blei aber als geschmolzenes Oxyd abfliesst und zu Glätte erstarrt.

Die Bleiglätte liefert dann bei der Reduction mit Kohle (bei'm sogenannten Glättefrischen) das Frischblei.

Die Reinigung des Bleis von Silber durch Pattinson's Verfahren siehe bei Silber.

Darstellung chemisch reinen Bleis im Kleinen. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigtes salpetersaures Bleioxyd wird im irdenen Tiegel bis zur Verjagung aller Salpetersäure erhitzt und das hinterbleibende Oxyd, mit Kohle gemengt, bis zur Reduction geglüht.

$$PbO,NO^5 = PbO + NO^4 + O$$
$$2PbO + C = CO^2 + 2Pb.$$

(Auf 165 Theile salpetersaures Bleioxyd sind 3 Theile Kohle nöthig.)

Eigenschaften. Das Blei ist bläulichgrau, auf frischem Schnitt stark glänzend und so weich, dass es sich mit dem Messer leicht schneiden lässt und auf Papier abfärbt. Sehr zähe; zu dünnen Platten auszuwalzen, aber nicht zu dünnem Draht auszuziehen. Krystallisirt im regulären System (in Octaedern). Specifisches Gewicht = 11,445 (Berzelius). Nimmt durch Hämmern nur wenig an Dichtigkeit zu. Schmilzt bei 334° C., fängt bei heftiger Rothgluth an zu dampfen und siedet bei Weissglühhitze. An der Luft verbrennt es dabei mit weissem Licht zu Bleioxyd. Bei gewöhnlicher Temperatur wird es an feuchter Luft matt. An der Luft geschmolzen, überzieht es sich mit einer grauen Haut und verwandelt sich nach und nach bei öfterer Erneuerung der metallischen Oberfläche in ein pulveriges gelbgraues Gemenge von gelbem Bleioxyd mit metallischem Blei, in sogenannte Bleiasche, die bei längerem Glühen in gelbes, zuletzt in rothes Bleioxyd übergeht. Salpetersäure ist das beste Lösungsmittel für das Blei.

Mit Sauerstoff bildet das Blei Bleisuboxyd Pb^2O (schwarz); Bleioxyd PbO (gelb), bleisaures Bleioxyd = $2PbO,PbO^2$ = Mennige (roth), sowie PbO,PbO^2 (Bleisesquioxyd, rothgelb) und Bleihyperoxyd oder Bleisäure = PbO^2 (braun).

Mit Chlor bildet es nur das Chlorblei = PbCl, das jedoch mit Bleioxyd mehrere Verbindungen eingeht; mit Schwefel nur Schwefelblei = PbS; mit Jod das schön gelbe Jodblei PbJ.

Prüfung des Bleis auf seine Reinheit. In Salpetersäure muss es sich vollständig lösen. (Zinn gibt dabei unlösliches Zinnoxyd.) Die vom Ueberschuss der NO^5 durch Abdampfen befreite Lösung darf mit Wasser verdünnt sich nicht trüben (Wismuth fällt als basisch salpetersaures BiO^3 nieder). Die Lösung, mit verdünnter Schwefelsäure vermischt, muss alles Metallische als weisses Pulver fallen lassen. Sind Kupfer, Eisen, Zink zugegen, so bleiben diese in Lösung und lassen sich durch HS, Blutlaugensalz, H^4NS u. s. w. erkennen. Das weisse schwefelsaure Bleioxyd löst sich in Aetzkalilauge völlig auf und diese Lösung wird durch H^4NS schwarz gefällt.

Anwendung. Gefässe von Blei sind wegen der Giftigkeit der Bleisalze nur in eingeschränktem Maasse anzuwenden; so dienen sie

bei der Schwefelsäurefabrikation, bei'm Mischen grosser Mengen von Wasser oder Weingeist mit Schwefelsäure, bei Destillation der Flusssäure, bei Gasentwickelungen (bleierne Leitungsröhren). Die Anwendung zu Wasserleitungsröhren ist unstatthaft.

Unter den pharmaceutischen Bleipräparaten sind die Bleiglätte, das Bleiweiss, das Jodblei, der Bleizucker, Bleiessig und die Bleipflaster namhaft zu machen.

Sonstige Anwendungen des Bleis: wegen seiner Weichheit und Biegsamkeit zu Bleifolie für Schnupftabak (gesundheitspolizeiwidrig), zu Fensterblei, als Unterlage beim Durchschlagen des Blechs, zum Abformen, zu Draht für chirurgische und physikalische Instrumente;

wegen seiner Leichtschmelzbarkeit zum Vergiessen von Klammern, Haken und Vertiefungen, zu Letternmetall (mit Antimon legirt);

wegen seiner Schwere zu Gewichten, Beschwerern, Senkblei, Kugeln und Schroten (diese gewöhnlich arsenhaltig; ihre Anwendung zum Ausscheuern der Weinflaschen in Haushaltungen ist eine sehr zu rügende Unsitte);

wegen seiner Haltbarkeit an der Luft und gegen verschiedene chemische Einflüsse zu Dächern, Dachrinnen u. s. w.

Es dient ferner als Zusatz zu Legirungen, um sie leichter schmelzbar zu machen (siehe bei'm Wismuth); zum Ausbringen des Goldes und Silbers bei Hüttenprocessen; zur Bereitung von Farben, besonders zu Bleiweiss, Chromgelb, Casseler- und Neapelgelb; zur Darstellung leicht schmelzbarer stark lichtbrechender Gläser; zur Firnissbereitung u. s. w.

Cassler Gelb = $PbCl + 7PbO$
Chromgelb = PbO, CrO^3
Chromroth = $2PbO, CrO^3$
Neapelgelb = PbO, SbO^5 (antimonsaures Bleioxyd)
Zinnsaures Bleioxyd = PbO, SnO^2; das durch Oxydation des Bleizinns erhaltene Gemenge gibt mit kiesels. Alkali geschmolzen weisses Email z. B. für Zifferblätter der Uhren.

Das Gemenge aus 1 Th. Zinn und 1 Th. Blei ist gewöhnliches Schnellloth, aus 1 Theil Zinn und 2 Th. Blei starkes Schnellloth, aus 2 Th. Zinn und 1 Th. Blei schwaches Schnellloth der Blechschmiede. 5 Th. Zinn auf 1 Th. Blei ist das

gewöhnliche gesetzliche Verhältniss für Zinngefässe (dreistempliges Zinn).

Thallium.

Symb. Tl. Aequivalent Tl = 204.

Geschichtliches. Am 30. März 1861 sah Crookes zuerst die für dieses Element charakteristische glänzend grüne Linie im Spectrum, als er die Verbrennungsprodukte gewisser Selenvorkommnisse, einer Schwefelprobe von Lipari und eines Schwefelkieses aus Spanien der Spectralanalyse unterwarf. Er hielt das von ihm wegen jener grünen Linie Thallium genannte Element für nichtmetallisch. Lamy veröffentlichte am 16. Mai 1862 seine Untersuchungen über das Thallium und stellte fest, dass dasselbe die Eigenschaften eines ächten Metalles besitze, und zwar eines dem Blei ähnlichen Schwermetalls, die aber auch nöthigen, es den Alkalimetallen zuzugesellen.

Am 10. Juni 1862 legte Lamy den Mitgliedern der chemischen Jury zu London, im Beisein des Herrn Crookes, einen schönen Regulus von Thallium vor.

Vorkommen. Lamy schied sein Thallium aus dem Schlamme der Schwefelsäurebleikammern des Herrn Kuhlmann zu Lille ab, welcher belgische Schwefelkiese zur Schwefelsäurefabrikation benutzt. Um Arsen, Selen etc. von der schwefligen Säure zu trennen, stellt Kuhlmann der Reihe von Bleikammern, in welcher die Umwandlung der schwefligen Säure in Schwefelsäure geschieht, eine hinreichend geräumige Hülfskammer voran, in welcher die bei der Verbrennung der Schwefelkiese gebildeten Gase und Dämpfe abgekühlt werden. In dieser Hülfskammer verdichten sich die Verunreinigungen der schwefligen Säure (nämlich mechanisch fortgeführte feste Stoffe, sodann arsenige Säure, Selen, Cu, Sb, Cd, Zn, Fe, Quecksilber) und mit ihnen auch Thallium, dessen Menge zuweilen ½ Proc. der Niederschläge ausmacht. In diese Reinigungskammer gelangt kein Wasserdampf, keine Schwefelsäure. Die thalliumhaltigen Schwefelkiese stammen aus den Minen von Theux bei Spaa; neben Schwefeleisen enthalten sie Adern von Schwefelzink und Schwefelblei; das Thallium ist also darin wohl als Schwefelthallium vorhanden.

6000 Pfund Flugstaub der Schwefelsäurefabriken lieferten etwa 68 Pfund Chlorthallium (Crookes).

Im Nauheimer Mutterlaugensalz und im Badesalz der Orber Quelle finden sich nach Böttger neben NaCl und MgCl auch die Chloride von Kalium, Cäsium, Rubidium und Thallium, welche durch Platinchlorid gefällt werden können. Nach Werther enthält das käufliche Tellur, nach Herapath und Crookes auch das rohe Wismuth etwas Thallium.

Abscheidung nach Crookes. 1) Das feingepulverte thalliumhaltige Erz wird in starker Salzsäure unter Zusatz von Salpetersäure gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt, filtrirt, mit etwas Schwefelsäure versetzt und zur Dicke eines Syrups verdampft. Dieser wird wieder mit Wasser sehr verdünnt, das abgeschiedene schwefelsaure Bleioxyd abfiltrirt, das Filtrat mit wässerigem kohlens. Natron bis zur deutlichen alkalischen Reaction versetzt, dazu eine Cyankaliumlösung im Ueberschuss gefügt, erwärmt und filtrirt; alles vorhandene Thallium bleibt in Lösung, (während vorhandenes Wismuth und Reste von Blei gefällt werden). Man leitet durch die alkalische Lösung einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, wodurch Thallium und etwa vorhandenes Cadmium und Quecksilber als Schwefelmetalle niedergeschlagen werden (während vorhandenes Arsen, Antimon und Kupfer gelöst bleiben). Aus dem Niederschlage kann das Cadmium durch erwärmte verdünnte Schwefelsäure ausgezogen werden, welche das Schwefelthallium kaum angreift. Das Schwefelquecksilber trennt man, indem man das Gemenge mit verdünnter Salpetersäure erhitzt, die nur das Schwefelthallium auflöst. Die salpetersaure Lösung wird zur Trockne verdampft, der Rückstand in heisser verdünnter Schwefelsäure gelöst und ein Stück reines Zink in die Lösung gestellt, welches das Thallium in Form eines dunkelbraunen Pulvers fällt, das bald in eine dichte schwarze Masse übergeht, die unter einem Wasserstoffgasstrome zusammengeschmolzen werden kann (Crookes).

2) Der Flugstaub der Schwefelsäurefabriken wird mit kochendem Wasser ausgezogen und aus dem Auszuge durch im Ueberschuss zugesetzte concentrirte Salzsäure Chlorthallium gefällt; dieses wird durch Behandlung mit concentrirter

Schwefelsäure in schwefelsauren Thallion verwandelt, aus dem man durch Zink das Thallium reducirt (Crookes).

Eigenschaften. Das Thallium hat grosse Aehnlichkeit mit dem Blei; es besitzt 11,86 spec. Gew. Auf frischer Schnittfläche zeigt es einen schönen Metallglanz; seine Farbe ist weiss, in's Bläuliche, aber weniger weiss als Silber, weniger blau als Blei, am nächsten kommt die Farbe der des Alumiums und Zinns. Es ist sehr weich, lässt sich hämmern und ziehen, färbt auf Papier ab; erweicht bei 100°, schmilzt bei 290° C. (nach späteren Angaben schon bei 259° C.) und verflüchtigt sich bei Rothglühhitze. Das Thallium ist krystallisirbar und zeigt nach Einwirkung des heissen Wassers ein schönes Moirée, da das Wasser die Thalliumoberfläche angreift, wie Säuren.

Die nicht leuchtende Gasflamme färbt es grün und seine flüchtigen Chlorverbindungen geben eine charakteristische grüne Spectrallinie.

An der Luft erhitzt schmilzt es rasch, oxydirt sich unter Verbreitung eines geruchlosen (oder kienrussartig riechenden) Rauchs, der bald weisslich, bald röthlich oder violett erscheint und fährt auch nach dem Aufhören der Erhitzung lange fort, zu rauchen. In der unten und oben offenen Glasröhre erhitzt, oxydirt sich das geschmolzene Thallium zu braunem Oxyd, gibt reichliche Dämpfe, die sich oberhalb zu einem röthlichen bis violetten Pulver verdichten. Im Sauerstoffgase verbrennt das Thallium mit lebhaftem Glanze zu einem schlackigen Gemenge von Thalliumoxyd mit Thalliumhyperoxyd.

In der unten geschlossenen Glasröhre erhitzt oxydirt sich das geschmolzene Thallium rasch und liefert ein Oxyd, welches in der Hitze rubinroth erscheint und erkaltet gewissen Bleiglätten gleicht; es ist dieses Thalliumoxyd, mit der Kieselsäure des Glases zusammengeschmolzen..

Man kennt genauer zwei Oxyde des Thalliums:

1) Thalliumoxyd = TlO (auch Thalliumoxydul, kurzweg Thallion genannt) und

2) Thalliumhyperoxyd = TlO^3, ein braunes Pulver.

Nach Crookes existirt auch ein Thalliumsuboxyd, welches bei der Reduction der Thalliumlösungen durch Zink im Anfange zu entstehen scheint. Da sich ein Thalliumsesquichlorid = Tl^2Cl^3 darstellen lässt, so muss auch ein demselben entsprechendes Sesquioxyd Tl^2O^3 existiren.

Das Thalliumoxyd = TlO (eine dem Kali analoge stark alkalische Basis) wird durch Zersetzung des schwefelsauren Salzes mittelst Baryt erhalten, wobei es im Wasser gelöst bleibt.

Das wasserfreie Oxyd ist röthlichschwarz, leicht schmelzbar, das Hydrat gelblichweiss; beide sind leicht ineinander überführbar. Die farblose wässerige Lösung des Thalliumoxyds reagirt und schmeckt alkalisch und zieht die Kohlensäure der Luft an. Das Thalliumoxyd bildet mit Kohlenlensäure, Salpetersäure und Schwefelsäure farblose, krystallisirbare, lösliche Salze. Einige der Thalliumoxydsalze mit organischen Säuren sind nach de la Provostaye isomorph mit den entsprechenden Kalisalzen. Nach Kuhlmann sind die Salze des Thalliumoxyds mit Oxalsäure, Weinsäure, Traubensäure, Aepfelsäure, Citronensäure, Ameisensäure und Essigsäure löslich in Wasser.

Von Salpetersäure und Schwefelsäure wird das Thallium rasch angegriffen. Die concentrirte Schwefelsäure löst das Thallium rasch auf.

Mit schwefelsaurer Thonerde bildet das schwefelsaure Thalliumoxyd einen octaëdrisch krystallisirenden Alaun.

Die Lösungen der Thalliumsalze werden weder durch ätzende, noch durch kohlensaure Alkalien gefällt. Zink reducirt aus ihnen krystallinisches Thallium.

Jodkalium fällt aus den Thalliumoxydsalzlösungen schön gelbes Jodthallium TlJ; Schwefelammonium röthlichbraunes bis schwarzes Schwefelthallium TlS; lösliche Chlormetalle weisses sehr schwer lösliches Chlorthallium TlCl, in grossen, schweren, dem Chlorsilber ähnlichen Flocken; chromsaures Kali fällt gelbes chromsaures Thalliumoxyd.

Cyankalium fällt aus reinem Thalliumoxydsalz weisses bis hellbraunes Cyanthallium, allein bei Gegenwart von schwefliger Säure, Eisenvitriol, Zinnchlorür, Oxalsäure oder Pikrinsäure, wird durch Cyankalium kein Cyanthallium gefällt.

Phosphorsaures Natron fällt weisses flockiges phosphorsaures Thalliumoxyd, sehr schwer löslich in Essigsäure, leicht löslich in Mineralsäuren. Kohlensaures Thallion löst sich in 4 Th. siedendem Wasser zu alkalisch reagirender Flüssigkeit.

Das Thalliumhyperoxyd = TlO^3 entsteht bei der Verbrennung des Thalliums im Sauerstoffgase, ist violettschwarz

und schmilzt in starker Glühhitze. Mit Salzsäure behandelt gibt es ohne Chlorentwickelung Thalliumtrichlorid, mit Schwefelsäure erhitzt hingegen unter Entwickelung von Sauerstoffgas schwefels. Thalliumoxyd.

Thalliumchloride. Das Thallium wird selbst von siedender Salzsäure nur sehr langsam angegriffen. Das Thalliummonochlorid = Chlorthallium = TlCl ist weiss, in heissem Wasser etwas löslich und daraus krystallisirbar, von 7,0 spec. Gew. und leicht schmelzbar.

Zu seiner Gewinnung kocht man den rohen Schlamm der Bleikammern mit Wasser aus, concentrirt die filtrirte Abkochung durch Eindampfen und vermischt mit Salzsäure, wodurch das Chlorthallium ausgefällt wird.

Das Thalliumsesquichlorid Tl^2Cl^3 entsteht bei Lösung des Thalliums in Königswasser und Eindampfen. Es erscheint in gelben Blättchen, von 5,9 spec. Gew., ist leicht schmelzbar; Alkalien zerlegen es in Thalliumoxyd und Thalliumhyperoxyd.

Das Thalliumtrichlorid $TlCl^3$ ist weiss, leicht schmelzbar; verwandelt sich beim starken Schmelzen in das Sesquichlorid. Mit Wasser wird es gelb.

Schwefelthallium = TlS ist schwarzbraun, schwer schmelzbar, von 8,0 spec. Gew. Frischgefällt oxydirt es sich an der Luft rasch zu weissem, löslichen schwefelsauren Thalliumoxyd. Die beste Methode zur Darstellung ist, die Thalliumoxydlösung alkalisch zu machen und durch Schwefelammonium zu fällen. Aus schwach salzsaurer Lösung fällt Schwefelwasserstoff ein röthlichbraunes Chlorosulfid des Thalliums, aber ein Theil des letzteren bleibt gelöst.

Nach Lamy und Paulet wirken die Thalliumsalze sehr giftig, den Blei- und Quecksilbersalzen ähnlich.

Die Aehnlichkeit des Thalliums mit den Alkalimetallen ist zwar unverkennbar, aber seine natürlichste Stelle im chemischen System bleibt dessenungeachtet in der Nähe des Bleis. (Dumas nennt das Thallium „Ornithorhynchus metallorum“.)

Indium.

Symb. In. Aequivalent desselben: noch nicht festgestellt.

Entdeckt 1863 von F. Reich und Th. Richter in Freiberg.

Es findet sich in sehr kleiner Menge in der dortigen Zinkblende und in dem daraus bereiteten Zink (in letzterem etwa 0,1 Proc.). Seine Eigenschaften nähern es dem Blei, indem es wie dieses metallisch bleigrau erscheint (etwas heller als Blei), dehnbar und sehr weich ist; aber es unterscheidet sich in seinen chemischen Eigenschaften von dem Blei dadurch, dass sein Chlorid flüchtig und zerfliesslich ist und die Lösung des Indiumoxyds in Säuren durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt wird, wohl aber durch H^3N und Kali. H^4NS fällt fast weisses Schwefelindium. Den Name Indium erhielt dieses Metall in Folge seiner charakteristischen Eigenschaft, zwei prächtige blaue Spectrallinien zu geben, die es sogleich von jedem anderen Körper unterscheiden lassen. Die Löthrohrflamme wird durch Indiumoxyd violett gefärbt. Das gelblichweisse Indiumoxyd wird durch Kohle zu Metall reducirt, nicht durch H-gas. Es färbt sich mit CoO,NO^5 geglüht nicht blau.

Zink.

Zincum. Zinc.

Syn.: Spiauter. Spelter.

Symb. Zn. Aequivalent Zn = 32,6.

Geschichtliches. Ein Zinkerz, der Galmei (Cadmia), war schon den alten Griechen bekannt, nicht das reine Zink. Sie benutzten die Cadmia zur Messingbereitung.

Paracelsus erwähnt zuerst des Zinks. Schon seit längerer Zeit aus dem Morgenlande zu uns gebracht, wird es erst seit der Mitte des 18. Jahrhunderts in Europa dargestellt. Schlesien und Belgien produciren dasselbe massenhaft.

Die Société de la vieille Montagne lieferte 1850 gegen 12 Millionen Kilogramme Zink, d. h. nahezu ¼ der Gesammtproduktion desselben auf der Erde.

Vorkommen.

Als Schwefelzink ZnS in der Zinkblende oder Blende kurzweg;

als Zinkoxyd ZnO im Rothzinkerz, in welchem es mit Mn^3O^4 gemengt ist;

als kohlens. Zinkoxyd im Zinkspath = ZnO,CO^2 und gemeinem Galmei; die Zinkblüthe ist natürlich vorkommendes basisch kohlens. Zinkoxyd;
im Zinkeisenspath = $ZnO,CO^2 + x(FeO,CO^2)$;
im Aurichalcit = $(3ZnO, 2CuO, 2CO^2, 3HO)$;
als kieselsaures Zinkoxyd im Willemit = $2ZnO,SiO^2$, im Zinkglas oder Kieselgalmei = $2ZnO, SiO^2 + HO$;
als Zink-Eisen-Manganoxyd im Franklinit = $(ZnO, Fe^2O^3 + ZnO, Mn^2O^3 + FeO, Fe^2O^3)$;
als Thonerde-Zinkoxyd = ZnO, Al^2O^3 im Gahnit und
als schwefels. Zinkoxyd im Zinkvitriol = $ZnO, SO^3 + 7HO$.

Darstellung. Das natürliche kohlensaure oder kieselsaure Zinkoxyd (gemeiner und Kieselgalmei) wird durch Glühen von Wasser und Kohlensäure befreit und das erhaltene Zinkoxyd, mit $^1/_8$ Kohlenpulver gemengt, in eisernen oder thönernen Retorten oder Cylindern bis zum beginnenden Weissglühen erhitzt; das reducirte und verdampfte Zink verdichtet sich in den kälteren Theilen des Apparates.

$$ZnO + C = Zn + CO.$$

Im Lüttich'schen dienen Röhren, in einer Reihe neben einander gelagert, zur Zinkdestillation; das sich in ihrem vorderen Ende verdichtende Zink wird im flüssigen Zustande von Zeit zu Zeit herausgeschöpft, in eisernen Kesseln geschmolzen und in Tafeln gegossen.

Während in den Zinkhütten des Stollbergs bei Aachen die Reduction des Zinks in der Muffel, mit angesetzter Knieröhre bewirkt wird (wie in Schlesien), scheidet man am Altenberge bei Aachen das Zink aus dem gerösteten mit Kohle gemengten Galmei in geraden Thoncylindern mit angesetzten conischen Thonröhren (nach dem Lüttich'schen Verfahren). Der Galmei, durch Steinbruchbau gewonnen, wird gewaschen, gesetzt, sortirt (in Stücken von verschiedener Feinheit, theils mit der Hand geschieden, theils durch Siebvorrichtung). Die gröberen Stücke werden mit 12 Procent Kohlen gemengt, in den Kalköfen gleichenden Oefen gebrannt und der geröstete Galmei wird mit $^1/_8$ Kohle gemengt wie angegeben reducirt. Ein Ueberschuss von Kohle beim Galmeibrennen wird vermieden, weil sich sonst Zink reducirt und verflüchtigt; das Brennen bezweckt nur eine Entfernung des der Reduction des Zinks hinderlichen Wassers und der Kohlensäure. Das reducirte ver-

flüchtigte Zink sammelt sich wieder verdichtet im kälteren Theile der Röhren und tröpfelt entweder aus den gekrümmten offenen Röhren in untergesetzte Gefässe, oder wird aus den horizontal liegenden Röhren mit Haken in die Schmelzgefässe herausgekratzt.

Die Zinkblende wird geröstet, das erhaltene basisch-schwefelsaure Zinkoxyd mit Kalkhydrat zu Ziegeln geformt und gebrannt. Es entsteht schwefelsaurer Kalk und Zinkoxyd, welches Gemenge durch Erhitzen mit Kohle reducirt wird.

Die Blende wird seltener auf Zink benutzt, weil das daraus gewonnene Zink unreiner wird, als das aus dem Galmei und weil das Verfahren weitläufiger und kostspieliger ist. Lesoinne hat einen Schachtofen construirt, in welchem gleichzeitig Zinkerze zur Destillation des Zinks benutzt und aus den begleitenden Kupfer-, Silber-, Blei- und Eisenerzen die Metalle niedergeschmolzen werden. Die Gicht des Ofens ist verschlossen und die Zinkdämpfe sammt den Verbrennungsgasen gehen seitlich durch nach dem Princip der Liebig-Göttling'schen Abkühler hergerichtete Kühlröhren.

Reinigung des käuflichen Zinks. Die Verunreinigungen des käuflichen Zinks sind:

Schwefel, in ungemein geringer Menge, aber in allen Zinksorten;

Blei, fast in allen Zinksorten des Handels und zwar von 0,08 bis 1,66 Proc. (Eliot und Storer);

Cadmium, besonders im schlesischen Zink;

Zinn, fast in allen Zinksorten in kleiner Menge;
nach Eliot und Storer beträgt die Menge des SnO^2 und CdO in Summe 0,004 bis 0,447 Proc. des Zinks;

Kupfer, kommt selten vor; seine Menge Spuren bis 0,13 Proc. (E. u. St.);

Eisen, fast in jedem Zink, erst durch das Umschmelzen hineingekommen; seine Menge Spuren bis 0,21 Procent;

Arsen, kommt durchaus nicht in allen Zinksorten vor, in manchem Zink nur spurenweise; die oft wiederholte Angabe, dass alles Zink des Handels arsenikalisch sei, beruht wohl darauf, dass man bei der Probe auf Arsen im Marsh-schen Apparate arsenhaltige Schwefelsäure oder Salzsäure auf das Zink einwirken liess (Eliot und Storer);

Kohle, kommt nur mechanisch eingemengt vor; Kohlenstoffzink existirt nicht (Wackenroder. E. u. St.).

Man will auch noch Mangan, Kobalt, Nickel und Uran im Zink gefunden haben, da diese Metalle aber nicht flüchtig sind, so ist es sehr unwahrscheinlich, dass sie darin vorkommen.

Zur Reinigung schmilzt man das käufliche Zink in einem Tiegel, und wirft unter Umrühren mit einem Thonstabe so lange Schwefel und Talg auf dasselbe, als sich noch eine Schlacke bildet. Die fremden Beimengungen vereinigen sich mit dem Schwefel und gehen in die Schlacke, während das Zink nur schwierig im schmelzenden Zustande mit Schwefel sich verbindet.

Oder man rectificirt das Zink durch Destillation aus einem Schmelztiegel, der in seinem Boden durchlöchert und dessen Loch mit einem Thonrohre luftdicht verschlossen ist. Das Rohr reicht im Innern des Tiegels bis zu $^3/_4$ der Höhe des letzteren und steht aussen so weit hervor, dass es durch den Rost des Ofens bis zu einem Gefässe mit Wasser geführt werden kann. Der Tiegel wird so weit mit Zink gefüllt, dass es im geschmolzenen Zustande etwa die Hälfte des Tiegels einnimmt, dann mit einem Deckel versehen und die Fugen sorgfältigst mit Thon verstrichen. Bei starker Rothgluht entweicht das Zink als Dampf und tritt aus dem mit Wasser abgesperrten Ende des Rohrs als tropfbarflüssiges rasch erstarrendes Metall heraus.

Eigenchaften des Zinks. Bläulichgrauweisses stark glänzendes Metall von grossblätterig-krystallinischem Gefüge. Gewöhnlich krystallisirt es in Formen des hexagonalen Systems (in langen regelmässig 6seitigen Säulen), doch hat G. Rose es wahrscheinlich gemacht, dass das Zink dimorph sei und zuweilen in Formen des regulären Systems krystallisiren könne. Zerspringt bei heftigen Hammerschlägen nach der Richtung der Blätterdurchgänge.

Gibt als Blech gebogen schwächeres Geräusch als Zinn.

Mittelmässig hart; lässt sich schwierig feilen, ist aber auf 205° C. erhitzt so spröde, dass es im Mörser gepulvert werden kann.

(Um es fein zu körnen, giesst man das geschmolzene Zink aus einer gewissen Höhe als dünnen Strahl in einen mit Wasser gefüllten Eimer.)

Durch behutsamen Druck verliert es sein krystallinisches Gefüge, lässt sich hierdurch völlig ductil machen, so dass es in dünne Platten und in Draht ausgedehnt werden kann. Die grösste Dehnbarkeit und Streckbarkeit zeigt es bei 100 bis 150° C. (Hobson und Sylvester).

Spec. Gew. des kryst. erstarrten käuflichen Zinks = 6,861, des gewalzten = 7,191 (Brisson), des gereinigten = 6,915 (Karsten). Es schmilzt nach Daniell bei 412° C. und siedet bei Weissglühhitze. Beim Erstarren nach dem Schmelzen zieht es sich stark zusammen. An trockner Luft bleibt das Zink bei gewöhnlicher Temp. blank; in feuchter Luft überzieht es sich mit Oxydhydrat, an feuchter kohlens. Luft mit kohlensäurehaltigem Oxydhydrat. Bis zum Glühen an der Luft erhitzt verbrennt es mit blendender bläulicher und grünlicher Flamme zu Zinkoxyd, welches theils im Tiegel bleibt, theils sich in die Luft erhebt und dann in grossen Flocken niederfällt (Lana philosophica, flores Zinci). Verdünnte Schwefelsäure, verdünnte Salpetersäure und Salzsäure lösen das Zink leicht auf.

Das Zink gibt nur ein Oxyd, das basische Zinkoxyd ZnO, auch nur ein Chlorid ZnCl und ein Sulfid ZnS.

Seine Legirungen mit Kupfer sind das Messing und Tomback; mit Kupfer und Nickel das Argentan.

Prüfung des Zinks. Es muss sich in verdünnter Schwefelsäure (reiner) unter Entwickelung eines geruchlosen, arsenfreien Wasserstoffgases vollständig lösen; in Salpetersäure ebenfalls vollständig sich lösen, (etwa vorhandenes Zinnoxyd bleibt ungelöst). Schwefelwasserstoff darf keine Schwärzung, keine gelbe Fällung geben (erstere deutet auf Bleigehalt oder auf Kupfer, letztere auf Cadmium). Aetzammoniak gibt einen weissen Niederschlag, völlig löslich im Ueberschuss; etwa vorhandenes Eisen hinterbleibt als braune Flocken. Schwefelwasserstoffgas muss in der ammoniakalisch gemachten salpeters. Lösung einen völlig weissen Niederschlag bewirken.

Anwendung. Zur Darstellung des reinen Zinkoxyds, Zinkvitriols, Chlorzinks u. s. w.; zur Erregung des Galvanismus; zur Reduction des Arsens auf nassem Wege und zu Metallreductionen auf nassem und trockenen Wege überhaupt. Das Zink hat manche Aehnlichkeit mit dem Magnium.

Kadmium.

Cadmium.

Syn.: Klaprothium, Melinum.

Symb. Cd. Aequivalent Cd = 56.

Entdecker: Hermann und Stromeyer, gleichzeitig im Jahre 1817; von letzterem genauer untersucht. Den Namen erhielt es von Cadmia fossilis, dem alten Namen des Galmei.

Vorkommen. Es begleitet in einigen Zinkerzen das Zink, am häufigsten findet es sich im schlesischen Galmei.

Darstellung. Bei der Destillation des Zinks aus Galmei und Kohle enthalten die zuerst übergehenden Portionen den grössten Theil des Cadmiums. Diese werden wiederholt mit Kohlenpulver aus eisernen Röhren mit eisernen Vorlagen bei gelinder Hitze destillirt, bis das übergehende Metall nicht mehr spröde ist. Im Kleinen erhält man es durch Auflösung kadmiumhaltigen Zinks in verdünnter Schwefelsäure und Fällung dieser Lösung durch hineingeleitetes Schwefelwasserstoffgas. Der entstehende Niederschlag wird sorgfältig ausgewaschen, in concentrirter Salzsäure aufgelöst, und die filtrirte Lösung mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Ammoniak gefällt. Der entstehende Niederschlag wird gut ausgewaschen, geglüht und mit geglühtem feinen Kohlenstaub gemengt in einer Porzellanretorte bei Rothgluht reducirt, wobei das Metall überdestillirt.

Erklärung. Die Darstellung des Kadmiums im Grossen beruht darauf, dass dasselbe sich leichter als Zink verflüchtigt, so dass bei den wiederholten Destillationen immer reineres Kadmium gewonnen wird. Die völlige Abwesenheit des Zinks erkennt man an der Dehnbarkeit, da zinkhaltiges Kadmium spröde ist. Die Scheidung des Kadmiums auf nassem Wege gründet sich auf die Nichtfällbarkeit des Zinks aus sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoff, während Kadmium durch HS als gelbes Schwefelkadmium aus diesen abgeschieden wird. Dieser Niederschlag enthält aber auch das im Zink vorhandene Kupfer, während das Blei als unlösliches schwefelsaures Bleioxyd zurückblieb. Wenn die Schwefelmetalle in conc. Salzsäure gelöst und mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Ammoniak vermischt werden, fällt nur kohlensaures Kadmiumoxyd nieder, während

das kohlensaure Kupferoxyd in einem Ueberschusse des Fällungsmittels löslich ist. Das kohlensaure Kadmiumoxyd verliert durch Glühen seine Kohlensäure und sein Wasser und wird durch abermaliges Glühen mit Kohle in einer Retorte reducirt und verflüchtigt.

Eigenschaften. Das Kadmium ist weiss, in der Farbe zwischen Zink und Zinn, starkglänzend und kann in Oktaëdern krystallisirt erhalten werden. Es ist weich und mit dem Messer schneidbar, dehnbar, gibt beim Biegen einen Laut wie das Zinn von sich; es schmilzt vor dem Rothglühen und verflüchtigt sich später in geruchlosen Dämpfen. Sein spec. Gew. ist 8,7. An der Luft bleibt das Kadmium längere Zeit unverändert.

Mit Sauerstoff bildet es braunrothes Oxyd CdO.

Mit Chlor weisses Chlorkadmium CdCl.

Mit Schwefel gelbes CdS.

Prüfung. In Schwefelsäure aufgelöst und mit Schwefelwasserstoff versetzt, muss es einen citronengelben Niederschlag geben; die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit darf beim Abdampfen keinen festen Rückstand hinterlassen. Vor dem Löthrohre auf Kohle erhitzt, darf es keinen knoblauchartigen Geruch entwickeln, sondern muss einen braungelben Rauch und Beschlag von CdO geben.

Anwendung. Zur Darstellung der Kadmiumsalze, namentlich des schwefelsauren Kadmiumoxyds.

Kupfer.

Cuprum. Cuivre. Copper.

Syn.: Aes. Venus.

Symb. Cu. Aequivalent Cu = 31,75.

Geschichtliches. Das Kupfer ist eines der am frühesten bekannten Metalle. In der That ist es allen seinen Eigenschaften nach dasjenige Metall, welches vorzugsweise frühe bearbeitet werden konnte, da es im gediegenen Zustande vorkommt, nach dem Schmelzen sogleich hämmerbar und dehnbar ist und durch Zusatz anderer Metalle einen beträchtlichen Grad von Härte annehmen kann. Nach Moses war schon Tubalkain geschickt im Bearbeiten des Erzes. Die Homerischen Helden vor Troja sind mit ehernen Waffen ausgerüstet. Apud antiquos (sagt Isidorus) priore aeris quam ferri

cognitus usus; aere quippe primi proscindebant terram, aere certamina belli gerebant. Die Römer nannten das Kupfer aes cyprium, später nur cyprium, woraus dann cuprum geworden ist (H. Kopp).

Vorkommen. Als gediegenes Kupfer (am Oberen See in Nordamerika u. a. O.). Manches Meteoreisen enthält 0,1 bis 0,2 Proc. Kupfer.

Als Schwefelkupfer im Kupferglanz = Cu^2S und Kupferindig = CuS;
in Verbindung mit anderen Schwefelmetallen z. B. im Kupferkies = Cu^2S, Fe^2S^3, Buntkupfererz, Fahlerz, Bournonit, Nadelerz, Tennantit, Zinnkies u. s. w.;
als Selenkupfer, begleitet von Selenblei und Selensilber;
als Kupferoxydul Cu^2O, im Rothkupfererz;
als Kupferoxyd in der Kupferschwärze;
als kohlens. Kupferoxyd im Bergblau oder in der Kupferlasur = $3CuO, 2CO^2 + HO$ und im Malachit = $2CuO, CO^2 + HO$;
als schwefels. Kupferoxyd im Kupfervitriol = $CuO, SO^3 + 5HO$ und im Brochantit = $4CuO, SO^3 + 4HO$;
als phosphors. Kupferoxyd im Pseudomalachit, Libethenit, Trombolith, Ehlit, Chalkolith;
als arsens. Kupferoxyd im Kupferglimmer, Erinit, Olivenit, Euchroit u. s. w.;
als vanadsaures Kupferoxyd im Volborthit;
als kiesels. Kupferoxyd im Kupfersmaragd oder Dioptas und Kieselmalachit;
als Chlorkupfer im Atakamit oder Salzkupfererz = $CuCl + 3CuO, 4HO$.

Das Kupfer findet sich spurenweise in vielen Mineralwässern und in den Absätzen derselben, in Meerespflanzen, in Landpflanzen, im Blute vieler Thiere, ja selbst in den des Menschen.

Darstellung. Man unterscheidet Methoden der Zugutmachung auf trocknem und auf nassem Wege; der Gang ist verschieden, je nachdem geschwefelte oder oxydirte Kupfererze vorliegen, je nachdem die Erze Gold, Silber oder Blei enthalten oder nicht.

a) Aus geschwefelten Erzen. Das reine oder mit anderen Schwefelmetallen gemischte Schwefelkupfer (welches in den

Kupferschiefern oft nur 1 bis 6 Proc. beträgt, begleitet von Silicaten u. s. w.) wird wiederholt geröstet, wobei Schwefel und Arsen verflüchtigt werden, während das vorhandene Schwefeleisen in Eisenoxyd verwandelt wird. Bei'm darauffolgenden Schmelzen in Schacht- oder Flammöfen mit oder ohne Kohle (wo dann der noch reichlich vorhandene Schwefel der Schwefelmetalle als Reductionsmittel dient) geht das Eisen als kieselsaures Eisenoxydul in die Schlacke über, unter welcher sich der sogenannte Kupferstein sammelt, welcher sämmtliches Kupfer als Cu^2S (Kupfersulfür) nebst Schwefeleisen, Schwefelblei und anderen Schwefelmetallen enthält. Durch wiederholtes Rösten dieses Kupfersteins und darauffolgendes Schmelzen mit Quarzsand und Kohle erhält man eine aus kiesels. Eisenoxydul bestehende Schlacke, darunter Kupferstein (der später wiederholt geröstet und geschmolzen wird, um sein Kupfer in Form von Schwarzkupfer zu liefern) und als unterste Schicht das sogenannte Schwarzkupfer, d. h. ein missfarbiges, wenig ductiles Rohkupfer, welchem je nach den verarbeiteten Erzen Arsen, Antimon, Vanadin, Zinn, Blei, Zink, Silber und immer noch etwas Schwefel und Eisen beigemengt sind.

(Nach Regnault auf 95 Proc. Kupfer 1 Proc. Schwefel und 3 bis 4 Proc. Eisen).

Das Schwarzkupfer wird durch längeres Schmelzen bei Luftzutritt auf dem kleinen oder grossen Kupfergarheerde von den fremden Beimengungen gereinigt, gargemacht.

Hierbei oxydiren sich Schwefel und Arsen und entweichen als schwefligs. Gas und dampfförmige arsenige Säure; die fremden Metalle gehen nebst einem Theile zu Oxydul verbrannten Kupfers in die Kupfergarschlacke über.

Das so gewonnene Garkupfer wird im Verhältniss, als es in runden Gruben von oben nach unten erstarrt, in Scheiben abgehoben, Scheibenkupfer, Rosettenkupfer.

Zur Entfernung von beigemengtem Kupferoxydul oder von Kupferglimmer ($3Cu^2O$, SbO^3 = Antimonoxyd-Kupferoxydul in goldgelben Blättchen), welche das Kupfer dunkelroth, krystallinisch und in der Kälte spröde machen, wird dasselbe nochmals mit Kohle durchgeschmolzen und dadurch in hammergares Kupfer übergeführt. Dieses Schmelzen geschieht in Deutschland vor dem Gebläse; wirkt dieses zu lange, so erzeugt sich das anfangs durch

die Kohle reducirte Cu^2O wieder und das Kupfer wird damit beladen, es wird übergar.

In England (wo ausser Kupfererzen von Cornwallis und Devonshire auch solche von Chili, Peru, Cuba, Neuseeland und Norwegen verarbeitet werden) wird das Kupfer in Flammöfen mit Anthracitfeuerung auf Schlackenrosten, unter einer Decke von Kohlenpulver geschmolzen, unter öfterem Einstecken von Birkenstangen (poling), welche Aufkochen bewirken. Bei zu langem Schmelzen nimmt es hierbei etwas Kohle auf und wird hierdurch blassgelbroth, faserig und noch brüchiger als das oxydulhaltige. Dieses kohlehaltige Kupfer ist das overpoled copper der Engländer.

Saigerarbeit. Silberhaltiges (und goldhaltiges) Schwarzkupfer wird vor dem Garmachen der Saigerarbeit unterworfen.

Man schmilzt es mit der 3fachen Menge Blei (am besten silberhaltigem Blei oder silberhaltiger Glätte und Kohle) zusammen, lässt es in gusseiserne Formen, die Frischpfannen, fliessen, worin es durch rasche Abkühlung zu Scheiben, den Frischstücken oder Saigerstücken erstarrt.

Man stellt die Scheiben in einer Reihe auf die beiden schwach gegeneinander geneigten gusseisernen Platten, die Saigerscharten, die zwischen sich einen kleinen Zwischenraum, die Saigergasse, lassen, unter welcher sich ein Raum befindet, der zum Aufnehmen des abgesaigerten silberhaltigen Bleies dient. Durch zwischengetriebene Holzkeile werden die Saigerstücke senkrecht auseinander gehalten.

Die offenen Seitenwände des Ofens werden mit Schwarzblechplatten geschlossen, die Räume zwischen den Scheiben mit Holzkohlen gefüllt, an die Stelle der nun entfernten Holzkeile Brennholz gebracht, dieses angezündet und so die Kohlen in Brand gesetzt. In dem Masse als die Temperatur steigt, fliesst das überschüssige Blei ab, nimmt das Silber (und Gold) des Rohkupfers mit sich und gelangt durch eine Rinne der Saigergasse in den Tiegel ausserhalb des Ofens; es wird in gusseiserne Formen geschöpft und später zur Silbergewinnung abgetrieben (siehe bei'm Silber).

Das Kupfer bleibt in zusammengefallenen, schwammigen Scheiben, Kiehnstöcken, zurück. Den Rest des silberhaltigen Bleis scheidet man aus ihnen durch heftiges Glühen bei starkem Luftzutritt in besonderen Oefen (den Darröfen). Das hierbei

gebildete kupferoxyd- und silberhaltige Bleioxyd fliesst ab und das hinterbleibende Schwarzkupfer wird, wie früher angegeben, weiter gereinigt.

b) Aus oxydischen Kupfererzen namentlich aus Rothkupfererz und kohlens. Kupferoxyd gewinnt man durch Schmelzen mit Kohle und einem Flussmittel (Kalk und Kieselerde) im Schacht- oder Flammofen das Kupfer.

c) Auf nassem Wege gewinnt man das Kupfer durch Fällen mittelst metallischen Eisens aus Lösungen des schwefels. Kupferoxyds. Dieses findet sich entweder natürlich in Grubenwässern der Bergwerke oder wird erzeugt:

entweder durch Behandlung oxydirter Kupfererze mit schwefelsauren Dämpfen;

oder durch Rösten geschwefelter Kupfererze und Auslaugen;

oder durch Behandlung gerösteter oder ungerösteter geschwefelter Kupfererze mit schwefels. Dämpfen.

Auch die Fällung des Kupfers aus salzsaurer und aus ammoniakalischer Lösung ist vorgeschlagen worden.

Feinzertheiltes Kupfer gewinnt man durch Reduction von chemisch reinem Kupferoxyd oder von kohlens. Kupferoxyd im feinpulverigen Zustande in einem Strome trocknen Wasserstoffgases bei schwacher Glühhitze und Erkaltenlassen des reducirten Kupfers im Wasserstoffgase;

nach Böttger durch Kochen von conc. Kupfervitriollösung mit destillirtem Zink, Behandlung des gefällten Kupferpulvers nach Entfernung der Zinkstückchen mit verdünnter Schwefelsäure, gutes Auswaschen mit Wasser und Austrocknen unterhalb 75° C. in einer Retorte im Wasserstoffgasstrome.

Eigenschaften. Das Kupfer ist das einzige Metall von hellrother Farbe. Es zeigt rothen, glänzenden, hakigen und wenig körnigen Bruch; nach dem Schmieden ist derselbe sehnig, mit lichtrothem Seidenschimmer. Es krystallisirt in Formen des regulären Systems (in Oktaëdern, Würfeln, Pyramidenwürfeln u. s. w.).

Sehr hart und elastisch, stark klingend. Beträchtlich zähe, in sehr feinen Draht ausziehbar, zu sehr feinen Blättchen streckbar.

Um so geschmeidiger und weicher, je reiner es ist.

Das Kupferpulver ist dunkelroth, matt und nach dem Zusammenpressen geglüht zu einer dichten Masse schweissbar.

Spec. Gew. des galvanoplastisch niedergeschlagenen Kupfers = 8,914, des geschmolzen gewesenen reinen Kupfers = 8,921, des natürlich krystallisirten = 8,94, des geglühten Drahts = 8,93, des ungeglühten 8,939 bis 8,949, des plattgeschlagenen Drahts = 8,951, und des durch Walzen erhaltenen, hierauf geschmiedeten Kupferblechs = 8,952 (Marchand und Scheerer).

Beim Schmelzen an der Luft nimmt das Kupfer Sauerstoffgas auf, welches sich bei'm Erstarren wieder entwickelt, dadurch das sogenannte Spratzen erzeugend. Bei'm Erkalten erhält das Kupfer hierdurch Blasen im Innern, die das spec. Gew. desselben vermindern.

Das Kupfer schmilzt leichter als Gold, schwieriger als Silber, nach Daniell bei 1398° C. Geschmolzen erscheint es blaugrün. Bei'm Erstarren dehnt es sich aus.

Das Kupfer ist ein guter Leiter der Wärme und der Electricität.

Im Knallgasgebläse kommt es in's Kochen.

Bis zum Glühen erhitzt läuft es gelb, dann violett an und überzieht sich mit einer schwarzen Rinde, die aussen aus Kupferoxyd, innen aus Oxydul besteht und bei raschem Abkühlen in Schuppen abfällt (Kupferhammerschlag).

An feuchter Luft bedeckt es sich mit grünem kohlens. Kupferoxyd (Aerugo nobilis). Das Kupfer zersetzt das Wasser nicht, selbst dann nicht, wenn saures Wasser damit in Berührung kommt.

Hat aber zugleich der Sauerstoff der Luft Zutritt, so oxydirt es sich selbst bei Gegenwart der schwächsten Säuren zu Oxyd und verbindet sich als solches mit den vorhandenen Säuren.

Von Salpetersäure wird es leicht unter Entwickelung von Stickoxydgas gelöst. In verdünnter Schwefelsäure löst es sich nicht.

Von heisser conc. Schwefelsäure wird es unter Entwickelung von schwefeliger Säure und Bildung von etwas Schwefelkupfer gelöst.

In Berührung mit Platin zersetzt das Kupfer die Salzsäure unter Bildung von Kupferchlorür und Entwickelung von Wasserstoffgas.

In Ammoniakflüssigkeit löst sich das Kupfer bei Luftzutritt als Kupferoxydammoniak mit blauer Farbe; zugleich entsteht etwas salpetrigsaures Kupferoxyd ($H^3N + 6O = NO^3 + 3HO$).

Mit Chlor vereinigt sich das Kupfer leicht. Im Schwefeldampf verbrennen dünne Kupferbleche mit rothem Licht zu Schwefelkupfer.

Im Schwefelwasserstoffgase schwärzt sich das Kupfer unter Bildung von Schwefelkupfer.

Verbindungen.

Mit Sauerstoff bildet das Kupfer Kupferoxydul (roth) = Cu^2O,
Kupferoxyd = CuO (schwarz) und
Kupfersäure = Cu^2O^3;
mit Chlor Kupferchlorür Cu^2Cl (weiss) und
Kupferchlorid $CuCl$ (braun, in Lösung grün);
mit Jod Kupferjodür Cu^2J (weiss);
mit Schwefel Cu^2S, CuS und CuS^5;
mit Arsen weissgraue spröde Metallegirung;
mit Antimon violette, spröde Legirung;
mit Phosphor hellstahlfarbene spröde Legirung.

Stickstoffkupfer = Cu^6N, ein schwarzes Pulver, welches beim Erhitzen des Kupferoxyds im Ammoniakgas auf 250° C. entsteht.

Kupferwasserstoff Cu^2H, gelber, rothbrauner Niederschlag aus Kupfervitriollösung durch unterphosphorige Säure bei 70° C.

Legirungen aus Kupfer und Zinn sind die Bronze, das Kanonenmetell oder Stückgut, das Glockengut oder die Glockenspeise, das Spiegelmetall.

Legirungen aus Kupfer und Zink sind Messing (= Zn^2Cu^5) und Tomback (= $ZnCu^5$).

Eine Legirung aus Kupfer, Nickel und Zink ist das Neusilber oder Argentan oder Weisskupfer (genickeltes Messing).

Prüfung des Kupfers. Das käufliche Kupfer enthält gegen 1 bis 2 Proc. fremde Beimengungen, namentlich Fe, Ni, Pb, Ag, As, Si, Al, Mg, Ca, K.

Die gewöhnlichste Beimengung ist das Eisen. Man löst das Kupfer in Salpetersäure, mischt die Lösung mit überschüssigem Aetzammoniak und lässt ruhig stehen. Alles vorhandene Eisen fällt als braune Flocken von Eisenoxydhydrat nieder. Etwa vorhande-

nes Zinn bleibt als SnO^2 ungelöst. Zink läss sich erkennen, durch Fällung alles Kupfers mit HS aus salpeters. Lösung und Zusatz von Schwefelammonium zum Filtrat.

Anwendung. Kupferne Geräthe sind auch in pharmaceutischen Laboratorien nicht zu entbehren. Man hat darauf zu halten, dass sie blank, oxydfrei gehalten werden. Als officinelles Kupferpräparat ist Cuprum sulphuricum zu nennen. Kupferoxyd dient zu Elementaranalysen.

b) Edle Metalle.

Ihre Verbindungen mit Sauerstoff werden schon durch Glühhitze allein vollständig zerlegt. Unter ihnen finden sich die dichtesten Körper, die überhaupt existiren.

Quecksilber.

Hydrargyrum. Mercure. Mercury.

Syn.: Mercurius. Argentum vivum. Argent vif.

Symb. Hg. Aequivalent Hg = 100.

Geschichtliches. Das Quecksilber scheint später als Gold, Silber, Kupfer, Zinn, Blei und Eisen bekannt geworden zu sein. Erst Theophrast (um 300 vor Chr.) spricht davon; es werde gewonnen, indem Zinnober mit Essig in einem kupfernen Gefässe mittelst eines kupfernen Stössels gerieben werde (H. Kopp).

Vorkommen. Häufig gediegen; mit Silber zu Amalgam vereinigt. Mit Schwefel verbunden als Zinnober = HgS. Dieser ist das wichtigste Quecksilbererz. Schwefelquecksilber kommt auch mit Cu^2S, PbS, ZnS, FeS, SbS^3, BiS^3, AsS^3 verbunden in den Quecksilberfahlerzen vor.

Die Hauptlagerstätten der Quecksilbererze sind an Gebirgsarten gebunden, die dem älteren Steinkohlengebirge angehören; so findet sich der Zinnober zu Idria im Brandschiefer, zu Almaden im Thonschiefer, im Zweibrückenschen im Sandstein des Kohlengebirges, das gediegene Quecksilber zu Szalathna im Grauwackengebirge und die quecksilberhaltigen Fahlerze zu Altwasser bei Schmölnitz finden sich im Thonschiefer. Der Idrialit ist ein Gemenge von Zinnober mit der organischen Substanz $C^{12}H^{14}O$ (Idrialin; Branderz; Quecksilberlebererz).

Seltene Vorkommnisse des Quecksilbers sind: Selenquecksilber, Selenschwefelquecksilber, Selenquecksilberblei, Selenquecksilberkupfer, Quecksilberhornerz = Hg^2Cl und Jodquecksilber = Hg^2J.

Darstellung. Das gediegene Quecksilber wird durch Schlämmen von der Gangart befreit. Bei der Gewinnung des Quecksilbers aus Zinnober kommt es auf die Abscheidung des Schwefels und die bei 360° C. erfolgende Destillation des freigemachten Quecksilbers an.

Die Abscheidung des Schwefels kann geschehen: entweder durch Röstung, wobei sich derselbe in schweflige Säure verwandelt und das Quecksilber unoxydirt sich verflüchtigt; oder durch Zuschläge, namentlich von Kalk oder Eisenhammerschlag.

Ausserdem unterscheiden sich die verschiedenen Quecksilbergewinnungsmethoden hinsichtlich der Anwendung verschiedener Destillationsvorrichtungen.

Die Röstung geschieht in Stadeln, Schacht-, Flamm- oder Gefässöfen und die Verdichtung der Quecksilberdämpfe in gemauerten oder in eisernen Kammern, oder in röhrenförmig zusammengesetzten Thoncylindern (Aludeln); die Destillation mit Eisen oder Kalk geschieht in eisernen oder thönernen Retorten, oder in einem Glockenofen u. s. w.

Als Producte der Destillation erhält man:

1. metallisches Quecksilber, verunreinigt mit Blei, Wismuth, Zinn, Zink, Quecksilberoxydul und mechanischen Beimengungen.

   Von den letzteren wird es durch Pressen durch feuchte Leinwand oder feines Leder gereinigt.

2. Quecksilberschwarz oder Stupp (Ansätze an den Wänden der Retorten und Verdichtungskammern): ein Gemenge von feinzertheiltem Quecksilber mit Quecksilberoxyd, Schwefelquecksilber und Russ.

   Es wird durch Destillation das Quecksilber daraus gewonnen.

3. Rückstände, aus Thon, Kalk, Schwefelcalcium, Schwefeleisen u. s. w. bestehend.

Die folgenden drei Gleichungen versinnlichen die Processe der Quecksilbergewinnung.

$$HgS + CaO = CaS + Hg + O$$
$$HgS + Fe = FeS + Hg.$$
$$HgS + 2O \text{ (der atmosph. Luft)} = Hg + SO^2.$$

Der Transport des Quecksilbers geschieht entweder in doppelten, aus einem zusammengeschlagenen, sämischgegerbten Hammelfell hergestellten Lederbeuteln, welche in Fässchen zusammengepackt werden, oder wie aus Spanien in schmiedeeisernen zugeschraubten Flaschen; von China kommt es in mit Harz verschlossenen Bambusstäben in den Handel. Almaden in Spanien und Californien liefern das meiste Quecksilber (Bruno Kerl).

Reinigung des käuflichen Quecksilbers (Hydrargyrum depuratum).

1. Durch Umdestilliren für sich oder besser mit einer dicken Schicht Eisenfeile bedeckt in eisernen, irdenen oder gläsernen Retorten. Man gibt zu dem Zwecke in eine untubulirte Retorte von starkem Glas nicht mehr als 1 bis 2 Pfund Quecksilber (käufliches) und fügt ¼ Eisenfeilspähne hinzu, so dass die Retorte nur zu ⅓ damit gefüllt ist. Die Retorte legt man entweder tief in's Sandbad oder auch über freies Kohlenfeuer in einen Drahtkorb und fügt eine Vorlage an, die Wasser enthält und leicht durch einen Papierstreifen mit dem Retortenhalse verbunden ist. Durch einen Cylinder von Schreibpapier verlängert man den Retortenschnabel so, dass das Ende des Papiercylinders in das Wasser der Vorlage reicht.

Die Destillation erfordert ziemlich starkes Feuer, geht aber leicht und gefahrlos von Statten.

Der Zusatz von Eisenfeile hat zum Zweck, das mechanische Ueberschleudern des Quecksilbers bei'm stossweisen Kochen desselben zu hindern. Die fremden nichtflüchtigen Metalle bleiben zurück.

Die letzten Portionen des Quecksilbers gehen weit schwieriger über als die ersteren, weil die im Rückstande bleibenden Metalle das Quecksilber zurückhalten. Am störendsten wirken Blei und Zink, während Zinn, Kadmium, Silber, Kupfer, Gold, Nickel und Arsen die Quecksilberdestillation nicht merklich erschweren, ja ein Gehalt von Platin dieselbe erleichtert (Millon).

2. Man kocht das unreine Quecksilber einige Stunden mit $^1/_{80}$ in Wasser gelöstem salpeters. Quecksilberoxydul, oder mit kleinen Mengen sehr verdünnter Salpetersäure (nicht mit Sublimatlösung, weil dabei Calomel entsteht).

Man übergiesst das Quecksilber mit der salpeters. Quecksilberlösung in einem Glase, welches der Digestionswärme ausgesetzt werden kann, lässt es 10 bis 12 Tage damit in Berührung und schüttelt die Mischung oft durcheinander. Von Zeit zu Zeit hält man in die obenstehende Flüssigkeit einen Streifen Kupferblech, um zu erforschen, ob noch Quecksilbersalz in derselben enthalten sei, indem das Kupfer sich dann nach dem Abtrocknen mit einem weissen Ueberzug von Quecksilber bedeckt zeigt. Sollte das Quecksilber aus der Lösung verschwunden sein, so giesst man die Flüssigkeit ab und eine neue verdünnte Lösung von salpeters. Quecksilberoxydul oder Oxyd auf, bis nach längerem Digeriren ihr Quecksilbergehalt nicht mehr verschwindet. Das so gereinigte Quecksilber wird mit Wasser gewaschen, zur Entfernung des Wassers erhitzt und, um mechanische Beimengungen zu trennen, durch Leinwand kolirt, wenn dies nicht vorher schon geschehen ist. Bei dieser Reinigungsmethode gehen die fremden Metalle in Lösung über.

3. Millon's Reinigungsmethode. 1 Kilogramm käufliches Quecksilber wird mit 50 Grammen Salpetersäure und 100 Grammen Wasser längere Zeit geschüttelt, darauf mit Wasser bis zur Entfernung der gebildeten salpeters. Salze gewaschen. Hierdurch werden diejenigen Metalle entfernt, die von der Salpetersäure leichter als das Quecksilber gelöst werden, namentlich Zink und Blei. Das ungelöst gebliebene Quecksilber löst man nun bis auf etwa 100 Grammen Rückstand in Salpetersäure auf. In dem rückständigen Quecksilber finden sich diejenigen Metalle, welche schwieriger oxydirbar sind als Quecksilber. Aus der gewonnenen salpeters. Quecksilberlösung stellt man sich nun durch Abdampfen und schwaches Glühen Quecksilberoxyd und durch Destillation des letzteren das reine metallische Quecksilber dar. Das demselben noch anhängende Quecksilberoxydul entzieht man durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure, wäscht dann das Quecksilber mit Wasser und trocknet es zuletzt bei 100° C.

4. Nach Dörffurt destillirt man das Quecksilber mit $^1/_{10}$ seines Gewichts Zinnober, dessen Schwefel die übrigen fremden

Metalle zurückhält. Verwandelt man nach L. Gmelin alles Quecksilber in Zinnober, sublimirt den letzteren und scheidet daraus durch Erhitzen mit gleichen Theilen Kalk oder Eisenfeile in Retorten das Quecksilber ab, so erhält man das reinste Quecksilber, da alle Unreinigkeiten schon bei der Sublimation des Zinnobers hinterblieben.

5. Wackenroder befreit das Quecksilber von einem Zinngehalt durch Erhitzen mit käuflicher roher (schweflige Säure haltiger) Salzsäure, bis die Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas aufhört.

6. Ulex schüttelt 2 Pfund Quecksilber mit ½ Unze wässerigem Eisenchlorid von 1,48 spec. Gew. 10 Minuten lang, wäscht mit Wasser und trocknet das Quecksilber.

Eigenschaften. Das Quecksilber ist das einzige bei gewöhnlicher Temperatur tropfbarflüssige Metall. Es ist zinnweiss, sehr cohärirend, doch sehr dünnflüssig und an Glas wenig adhärirend (Quecksilber mit einem Gehalt von $^1/_{10000}$ Platin haftet nach Millon in der Hitze am Glase mit spiegelnder Oberfläche, welche Eigenschaft bei'm Erkalten wieder verloren geht; in Glasröhren bildet es ebene Oberflächen, während reines Quecksilber eine convexe Oberfläche, eine Kuppe bildet). Es gefriert nach Hutchins bei — 39,44° C. unter beträchtlicher Zusammenziehung zu einer zinnweissen, ductilen, mit dem Messer schneidbaren Masse von körnigem Bruche und krystallisirt in regulären Oktaëdern.

Spec. Gew. des festen Metalls = 15,6. Spec. Gew. des tropfbarflüssigen Metalls bei 4° C. = 13,5886 und bei 26° C. = 13,535 (nach Kupffer); bei 0° C. gegen das des Wassers bei 4° C. als Einheit = 13,595 (H. Kopp) = 13,596 (Regnault).

Siedet nach Dulong und Petit bei 360° C.

Schon bei gewöhnlicher Temperatur ist die Verdunstung des Quecksilbers sehr merklich, nach Kersten noch unter 0° C.

Von — 39° C. bis 100° C dehnt es sich vollkommen gleichförmig aus, für jeden Grad um $^1/_{5550}$. Dünne Schichten auf Wassertropfen scheinen blau durch, mit einem Stich in's Violette.

Das Quecksilber bleibt unverändert nach noch so langem Schütteln mit atmosphärischer Luft, Sauerstoffgas, Kohlensäuregas, Wasserstoff-, Stick-, Stickoxydgas oder Weingeist. Nur die fremdartigen metallischen Beimengungen oxydiren sich dabei im Sauerstoffgas

oder in atmosphärischer Luft und erzeugen ein pulveriges graues Gemenge von feinzertheiltem Quecksilber mit dem Oxyd des fremden Metalls (Schwänze des Quecksilbers auf weissem Papier). Erhält man aber das Quecksilber längere Zeit an der Luft bei seinem Siedepunkte, so liefert es Quecksilberoxyd (Mercurius praecipitatus per se). In ungenügenden Mengen kalter Salpetersäure löst sich das Quecksilber zu Oxydulsalz auf; in überschüssiger warmer Salpetersäure zu Oxydsalz; dabei entwickelt sich Stickoxyd.

In erhitzter concentrirter Schwefelsäure löst es sich unter Entwickelung von schwefliger Säure zu Oxydul- oder Oxydsalz, je nach der Schwefelsäuremenge.

In Salzsäure ist das Quecksilber unlöslich; von Chlor, Brom, Jod und Schwefel wird es aber angegriffen, selbst von letzterem in gewöhnlicher Temperatur bei genauer Verreibung.

Verbindungen:

Quecksilberoxydul (schwarz) = Hg^2O,
Quecksilberoxyd (rothgelb) = HgO,
Quecksilberchlorid (farblos) = $HgCl$ (Quecksilbersublimat),
Quecksilberchlorür (farblos, bei'm Strich gelb) = Hg^2Cl,
Quecksilberjodür = Hg^2J (grüngelb),
Quecksilberjodid = HgJ (gelbe und rothe Modification),
Quecksilberbromür = Hg^2Br,
Quecksilberbromid = $HgBr$,
Quecksilbersulfid = HgS (Zinnober, rothe Modification, Aethiops mineralis, schwarze Modification).

Prüfung des Quecksilbers.

Das Quecksilber muss bei'm Fliessen auf einer schwach geneigten Fläche abgerundet bleiben und darf dabei keinen Schweif ziehen; es darf in einem trockenen Glase mit trockner Luft geschüttelt kein schwarzes Pulver geben; es muss eine glänzende Oberfläche besitzen.

In einem Porzellantiegel an freier Luft erhitzt muss es sich völlig verflüchtigen (beigemengte Metalle wie Pb, Zn, Sn, Bi) bleiben dabei im Tiegel zurück.

In Salpetersäure muss es sich vollständig lösen; diese Lösung, abgedampft und im Porzellantiegel geglüht darf keinen Rückstand lassen (beigemengtes Zinn bleibt als Zinnoxyd in Salpetersäure unlöslich zurück).

An reine Salzsäure darf das Quecksilber nichts Lösliches abgeben; die damit digerirte Salzsäure, mit Wasser verdünnt, darf weder von HS noch von Schwefelammonium getrübt werden.

Mit Schwefel zusammengeschmolzen und im Glaskolben geglüht muss es sich völlig sublimiren (als Zinnober).

Anwendung. Das Quecksilber macht einen Bestandtheil vieler chemisch-pharmaceutischer Präparate aus. Es wird auch für sich innerlich gegeben und alsdann im feinzertheilten Zustande angewandt. Ausserdem dient das Quecksilber bei der Silber- und Goldgewinnung im Grossen (Amalgamation), zur Bereitung des Spiegelbelegs, zur Fertigung physikalischer Instrumente (Thermometer, Barometer, Aräometer), zur Auffangung von Gasen (pneumatische Quecksilberwanne) u. s. w.

Feine Zertheilung des Quecksilbers.

Durch Schütteln mit Wasser, Aether, Terpentinöl, durch Zusammenreiben mit Zucker, Gummi, Honig, Fett, Terpentin, Pflaster u. s. w. lässt sich das Quecksilber selbst im luftleeren Raume in ein graues Pulver verwandeln (Aethiops per se), welches aus kleinen durch zwischengelagerte fremde Stoffe getrennten Kügelchen besteht, die sich nach Entfernung der fremden Stoffe wieder zu laufendem Quecksilber vereinigen können.

Dies ist die sogenannte Tödtung des Quecksilbers (Extinctio mercurii). Früher glaubte man irrthümlich, dass diese Extinction auf einer Oxydation des Quecksilbers beruhe; nur in alter Quecksilbersalbe findet man sehr kleine Mengen von Oxydul neben metallischem Quecksilber.

Der Aethiops mineralis enthält bei guter Verreibung kein freies Quecksilber mehr, sondern nur schwarzes Schwefelquecksilber nebst überschüssigem Schwefel.

Auf's feinste zertheiltes Quecksilber erhält man durch Fällung der Quecksilberoxydulsalzlösungen mit Zinnchlorürlösung oder mit schwefliger Säure. Man könnte solches Hydrargyrum chemice pulveratum mit Fett gemengt anwenden und würde so das lästige Reiben der grauen Quecksilbersalbe umgehen.

Folgende Präparate sind hier zu erwähnen:

1. Graue Quecksilbersalbe. Unguentum Hydrargyricinereum. Unguentum mercuriale. Mercurial Ointment. Sie wird nach den Vorschriften der Landespharmacopoeen bereitet und ist gewöhnlich ein Gemisch von Quecksilber,

Hammeltalg und Schweinefett. Man hat die verschiedensten Methoden angegeben, um die Tödtung des Quecksilbers rascher auszuführen. (Vergleilhe Archiv der Pharmacie. Aprilheft 1862. Seite 1—7.) Gewöhnlich reibt man das Quecksilber zuerst mit noch vorräthiger Salbe so lange, bis es vollkommen verschwunden ist und setzt dann die geschmolzene und fast erkaltete Fettmasse hinzu. Sie sei von grauer Farbe, ohne ranzigen Geruch und lasse dünn auf Papier gestrichen, selbst mit der Loupe keine Quecksilberkügelchen erkennen. Es ist ein Gemenge von fein vertheiltem Quecksilber mit Fett, dem aber auch stets eine kleine Quecksilberoxydul beigesellt ist. Dieser Gehalt an Quecksilberoxydul steigt mitdem Alter der Salbe.*)

2. Quecksilberpflaster, Emplastrum Hydrargyri, E. mercuriale, Mercurial Plaster. Ein Gemenge von Quecksilber, das durch Reiben mit Terpentin getödtet ist, und einfachem Bleipflaster. Das Tödten des Quecksilbers mit Terpentin geht zwar leichter von Statten, weil dieser sehr zähe ist, aber das Gemenge trocknet am Rande der Reibschale stets etwas aus und schliesst Quecksilberkügelchen ein, die sich schwierig vertheilen lassen. Man muss durch rasches Abreiben und bisweiligen Zusatz von Terpentinöl dieses Austrocknen zu verhindern suchen, ferner sehr vorsichtig sein bei'm Mengen des geschmolzenen und erkalteten Bleipflasters mit der Mischung aus Hg mit Terpentin. Wenn jenes zu warm ist, scheidet sich das Quecksilber wieder in sichtbaren Kügelchen aus und wenn die Mischung zu kalt geschieht, wird sie unvollständig vor sich gehen und das Präparat wird noch weisse Bleipflasterparthien erkennen lassen.

3. Quecksilberpillenmasse, Massa pilularum Hydrargyri. M. p. coerulea. Mercurials Pills. Blue pills. Wird bereitet durch Tödten von 2 Theilen Quecksilber mit 3 Th. Rosenconserve.

Die Mengungen des metallischen Quecksilbers mit anderen Stoffen nannte man Mohr, Aethiops, und hatte in früheren Zeiten eine grosse Anzahl derselben vorräthig. Durch Tödten des Quecksilbers mit Zucker erhielt man Aethiops saccharatus,

---

*) Nach Ehrenberg bildet das Quecksilber in der gutbereiteten grauen Quecksilbersalbe fast gleichgrosse Kügelchen von $^1/_{500}$ bis $^1/_{1000}$ Linie Durchmesser, mit blossem Auge nicht zu erkennen.

mit Krebssteinen Aethiops alcalisatus, mit Graphit Aethiops graphiticus; das Gemenge aus arabischem Gummi mit Hg war der Mercurius gummosus.

Quecksilberwasser, Aqua mercurialis simplex, Eau de Négres, ist eine Abkochung von metallischem Quecksilber mit destillirtem Wasser. Das Wasser absorbirt nachweisbare Mengen von Quecksilberdampf (Wiggers).

Die Verbindungen des Quecksilbers mit den Metallen nennt man Amalgame; das Zinnamalgam dient zur Spiegelfabrikation.

Silber.

Argentum. Argent. Silver.

Syn.: Luna. Diana.

Symb. Ag. Aequivalent Ag = 108.

Geschichtliches. Das Silber gehört zu den am frühsten bekannten Metallen; Moses erwähnt bereits desselben. Der griechische Name desselben deutet auf seine Farbe hin (ἄργυρος Silber, ἀργός weiss) H. Kopp.

Vorkommen. Gediegen; mit Gold als Goldsilber;
mit Quecksilber als Silberamalgam $Ag^6Hg, AgHg^2$ bis $AgHg^3$ in Krystallen des regulären Systems;
mit Tellur als Tellursilber AgTe und Tellurgoldsilber;
mit Antimon als Antimonsilber Ag^6Sb;
mit Schwefel verbunden im Silberglanz AgS;
als Schwefelsilber mit andern Schwefelmetallen verbunden im lichten Rothgültigerz = $3AgS, AsS^3$;
im dunkeln Rothgültigerz = $3AgS, SbS^3$;
im Silberkupferglanz Cu^2S, AgS;
im Polybasit = 9 (Cu^2S, AgS), (SbS^3, AsS^3);
im lichten und dunkeln Weissgültigerz oder Silberfahlerz = 4 (Cu^2S, FeS, ZnS, AgS), SbS^3;
im Sternbergit = $AgS, 3FeS, FeS^2$;
im Schilfglaserz = $3PbS, 2AgS, 2SbS^3$;
mit Selen und Kupfer im Eukairit = $Cu^2Se, AgSe$;
mit Jod im mexikanischen Jodsilber = AgJ;
mit Brom im mexikanischen Bromsilber = AgBr;
mit Chlor verbunden im Hornerz = AgCl (Hornsilber).

Das Schwefelsilber begleitet den Bleiglanz, dessen Silbergehalt am gewöhnlichsten zwischen 0,01—0,03 Proc. schwankt, oft 0,5, selten 1 Procent erreicht und nur in seltenen Fällen höher steigt. Die sächsischen Bleiglanze enthalten durchschnittlich 0,025—0,809 Proc. Silber. Auch die Kupfererze, Zinkerze, Schwefelkiese und antimonialischen Erze enthalten gewöhnlich kleine Silbermengen. Geschwefelte Mineralien sind immer reicher an Silber als oxydische; eisenhaltige Schwefelungen sind die ärmsten, der Gehalt an Silber nimmt zu in den Zink-, Blei- und Kupfererzen. (Bruno Kerl.)

Nach Malaguti, Durocher und Sarzeau findet sich das Silber als Chlorsilber im Meerwasser (1 Milligramm Silber in 100 Liter Meerwasser), im Seesalz, in Fucusarten, in chemischen Produkten aus Seesalz, im Steinsalz, in der Asche mancher Landpflanzen, ja sogar in der Asche des Blutes mancher Thiere; immer nur in Spuren.

Darstellung im Grossen. Bei dem anzuwendenden hüttenmännischen Verfahren erscheint die Gewinnung des Silbers entweder als untergeordneter Zweck und die der anderen Metalle (Kupfer und Blei) als die Hauptsache, oder man benutzt die Erze nur auf Silbergewinnung und sucht die anderen weniger werthvollen Metalle (Arsen, Antimon, Wismuth und Zink) zu entfernen.

Nach Karsten lassen sich silber- und kupferhaltige Erze mit 0,031 Proc. Silbergehalt (oder mit 1 Loth Silber in 100 Pfunden Erz) durch die Bleiarbeit noch mit Vortheil auf Silber verarbeiten; bei einem gleichzeitig nutzbaren Kupfer- oder Bleigehalt der Erze kann der Silbergehalt auf $1/3$ bis auf $1/5$ Loth Silber im Centner Erz sinken und es lässt sich noch vortheilhaft Silber daraus gewinnen.

Man unterscheidet Silbergewinnung auf trockenem und solche auf nassem Wege.

I. Gewinnung auf trockenem Wege.

Das Silber wird zuerst mit Blei vereinigt und dieses dann nebst anderen Beimengungen entfernt. (Bleiarbeit).

1) Reiche Silbererze werden in Tiegeln mit Blei zusammengeschmolzen. Es bildet sich eine untere, vorzüglich aus Blei und Silber bestehende Schicht und eine obere aus Schwefelblei und andern Schwefelmetallen bestehende. (Einschmelzen.)

2) Man rührt die in einem Schachtofen geschmolzenen Silbererze bei ihrem Ausfliessen aus demselben mit geschmolzenem Blei um. Das Silber tritt an das Blei und ein Theil des letztern gesellt

sich als Schwefelblei den übrigen Schwefelmetallen des Silbererzes bei. (Eintränkungsarbeit.)

$$AgS + xPb = PbS + (Ag + x-1\ Pb).$$

3) Man schmelzt die Silbererze mit gerösteten Bleierzen und mit Bleioxyd. (Röstungsarbeit.)

Schwefelsilber AgS, für sich geröstet, kann unter Entwickelung von schwefliger Säure in metallisches Silber verwandelt werden. Ist aber Schwefeleisen oder Schwefelkupfer zugegen, so entsteht stets ein Theil schwefelsaures Silberoxyd, welches sich erst bei höherer Temperatur zerlegt, als die schwefelsauren Salze des Eisenoxyduls und Kupferoxyds. Die Zersetzung geschieht nun nach der Gleichung: $AgO,SO^3 + 3Pb = AgPb + 2PbO + SO^2$.

Dass sich bei'm Schmelzen des gerösteten Bleiglanzes auch metallisches Blei abscheide, wurde oben bei der Bleigewinnung schon angegeben.

Auch bei Einwirkung von Bleioxyd und schwefelsaurem Bleioxyd auf Schwefelsilber bildet sich silberhaltiges Blei.

$$AgS + 2PbO = AgPb^2 + SO^2$$
$$AgS + PbO,SO^3 = AgPb + 2SO^2$$

4) Bei'm Zusammenschmelzen von silberhaltigem Kupfer mit Blei erzeugt sich ein Gemenge von leichtschmelzbarem silberhaltigen Blei und einer strengflüssigen Legirung von Kupfer und Blei, etwa $PbCu^3$, mit geringem Silbergehalte. Ersteres lässt sich von letzterer durch Ausschmelzen (durch Saigerung) trennen. Vergleiche oben bei der Kupfergewinnung.

5) Man schmelzt die Silbererze mit ungeröstetem Bleiglanz und mit Eisen und erhält silberhaltiges Blei, bleihaltiges Schwefeleisen und Schlacken.

$$PbS + AgS + 2Fe = AgPb + 2FeS.$$

6) Sehr arme Silbererze werden mit Schwefelkies FeS^2 geschmolzen, das so erhaltene silberhaltige Schwefeleisen, der sogenannte Rohlech oder Rohstein wird geröstet und mit Bleierzen verschmolzen; das reducirte Blei nimmt das Silber in sich auf (Roharbeit).

Die Abscheidung des Silbers aus dem so gewonnenen silberhaltigen Blei geschieht durch das Abtreiben des Bleis in Form von Bleioxyd auf dem Treibheerde, der aus Kalk oder ausgelaugter Holzasche geschlagen ist, unter einem Gewölbe (der Haube), vermittelst Flammenfeuers. Das Blei nebst anderen unedlen

Metallen oxydirt sich durch den Sauerstoff der mittelst Blasebälgen beständig über seine Oberfläche getriebenen Luft und bildet ein anfangs unreineres Oxyd, den Abstrich, dann reineres Bleioxyd, die Bleiglätte, welche theils in den Heerd dringt, theils abfliesst. Zuletzt bleibt bleifreies Silber, Blicksilber, auf dem Heerde zurück, welches von einem Rückhalt an unedlen Metallen durch nochmaliges Schmelzen an der Luft (das Feinbrennen) befreit wird und nun Feinsilber oder Capellensilber heisst.

Um sehr geringe Mengen von Silber aus silberhaltigem Blei abzuscheiden, benutzt man Pattinson's Concentrationsverfahren. Eine Reihe von 9 gusseisernen Kesseln dient hierzu. In den mittelsten kommt das silberarme Blei und wird geschmolzen; durch aufgespritztes Wasser wird die Oberfläche desselben abgekühlt, wodurch eine Krystallisation von reinem Blei bewirkt wird, welches man ausschöpft und in den nächsten Kessel zur Linken bringt. Das zurückbleibende Blei wird somit silberreicher. Es gelangt nun in den nächsten Kessel zur Rechten, während in den mittelsten Kessel frisches silberarmes Blei gethan und ebenso in noch silberärmeres und in silberreicheres zerlegt wird. Nach und nach füllen sich alle 4 Kessel zur Linken und alle 4 zur Rechten mit Blei, der zur äussersten Linken mit reinem Blei, der zur äussersten Rechten mit ungemein silberreichem Blei, welches letztere dann abgetrieben wird. So liefert Blei, welches nur 10 Unzen Silber in der Tonne (zu 20 Centnern) enthält, ein Blei mit nur $^1/_4$ Unze Silber pro Tonne links, hingegen rechts ein solches mit 250 Unzen Silber pro Tonne.

Parkes' Entsilberung des Werkbleis besteht darin, dass man dem schmelzenden silberhaltigen Blei wenigstens 1 Proc. Zink zusetzt; beim theilweisen Erkalten begibt sich silberhaltiges Zink an die Oberfläche, welches abgehoben und durch Oxydation, durch Glühung oder durch verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure von Silber getrennt wird.

II. Gewinnung des Silbers auf nassem Wege.

Sie gründet sich auf die Bildung von Chlorsilber, Löslichkeit desselben in Chlornatriumflüssigkeit und Fällung des Silbers aus dieser Lösung durch Metalle, namentlich durch Kupfer oder Eisen. Bei der Amalgamation benutzt man Quecksilber, um das ausgeschiedene Silber zu sammeln. Erze, welche bloss gediegen Silber enthalten, werden feingepocht und mit Quecksilber bewegt. Erze, die Schwefelsilber enthalten, werden mit chlorhaltigen Körpern behandelt, um das Silber in Chlorsilber überzuführen.

Amerikanische Haufenamalgamation. Man lässt auf das feingepulverte, feuchte Erz bei gewöhnlicher Temperatur nach einander Kochsalz, Kupfervitriol und Quecksilber längere Zeit einwirken. Als Kupfervitriol dient gerösteter Kupferkies (Magistral). Nachdem die auf Haufen liegende Masse gut durchgearbeitet worden ist, wird das gebildete Silberamalgam durch Schlämmen mit Wasser in Bütten von dem Erz befreit.

Das Kochsalz liefert mit Kupfervitriol schwefelsaures Natron und Kupferchlorid; letzteres verwandelt einen Theil des Schwefelsilbers in Chlorsilber unter Bildung von Kupferchlorür und Abscheidung von Schwefel.

Im überschüssigen Kochsalz lösen sich Cu^2Cl und AgCl. Das übrige Schwefelsilber zerlegt sich mit dem Cu^2Cl in AgCl und Cu^2S. Das gelöste Chlorsilber wird vom Quecksilber zu Silber reducirt, welches vom überschüssigen Quecksilber aufgenommen wird; das Chlor bildet mit Quecksilber Hg^2Cl, das verloren geht.

Europäische Fässeramalgamation.

Freiberger Verfahren. Das feingepulverte Erz wird innig mit Kochsalz gemengt und geröstet (dabei entsteht aus dem Schwefelsilber Chlorsilber und metallisches Silber, aus dem NaCl entsteht schwefelsaures Natron). Die geröstete Masse wird mit Wasser, Stückchen metallischen Eisens und mit Quecksilber in Fässer gegeben und 24 Stunden lang durch Bewegung der Fässer um ihre Achse durchgeschüttelt. Das Eisen entzieht dem AgCl das Chlor, und das Quecksilber nimmt das reducirte Silber in sich auf; es wird aus den Fässern abgelassen und durch Auspressen das überschüssige Quecksilber von dem krystallinischen Silberamalgam getrennt. Durch Destillation in einem Glockenapparate entfernt man das Quecksilber. Das hinterbleibende poröse Silber wird durch Glühen an der Luft, oder durch Abtreiben mit Blei, oder durch Auskochen mit verdünnter Schwefelsäure von fremden unedlen Metallen befreit.

Augustins Kochsalzlaugerei. Das durch Röstung der Erze mit Kochsalz erzeugte und in concentrirter Kochsalzlösung aufgelöste Chlorsilber wird durch metallisches Kupfer zerlegt. Es scheidet sich Silber aus und Chlorkupfer geht in Lösung, dessen Cu durch Fe gefällt wird.

Ziervogel's Wasserlaugerei. Das durch Röstung der Erze gebildete schwefelsaure Silberoxyd wird durch heisses Wasser ausgezogen und durch Kupfer daraus das Silber abgeschieden.

Das gebildete schwefels. Kupferoxyd wird durch Eisen gefällt und das wiedergewonnene Kupfer zur Silberfällung auf's neue verwendet.

Die Entsilberungsprocesse mittelst Bleies, schon seit den ältesten Zeiten angewandt, sind im Allgemeinen unvollkommen, complicirt und mit grossem Verlust an Silber, Kupfer und Blei verbunden. An ihre Stelle trat in neuerer Zeit zum Theil der Amalgamationsprocess, welcher gegenwärtig den noch wohlfeileren und einfacheren Processen von Augustin und Ziervogel zu weichen beginnt (Bruno Kerl).

Darstellung im Kleinen. Hierzu sind mannigfache Vorschriften gegeben

I. Die Cupellation, d. h. das Abtreiben des Silbers mit Blei in eigens eingerichteten Muffelöfen. Zum Zweck des Probirens wird sie noch auf Bergämtern und Silberhütten befolgt.

II. Fällung aus der salpeters. Lösung:
1. durch Kupfer; die Fällung erfolgt rasch und vollständig;
2. durch Eisenvitriol. Dem gefällten Silber hängt leicht etwas basisch schwefels. Eisenoxyd an. Dies ist zu verhüten durch Zusatz von etwas essigs. Natron.

III. Fällung aus schwefels. Lösung durch Kupfer. Das Silber wird mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure (conc. Schwefelsäure mit $^1/_4$ Wasser verdünnt) gekocht, die von etwa vorhandenem ungelösten Gold abgegossene Lösung mit Wasser verdünnt und mit Kupferblech in Berührung gelassen. Das so gefällte Silber hält nur Spuren von Kupfer zurück. Die Langsamkeit, mit welcher sich das Silber in der Schwefelsäure löst, macht diese Methode weniger empfehlenswerth.

IV. Reduction des Chlorsilbers:
1. durch Galvanismus in Zellen oder Tiegeln;
2. durch Digestion mit Zink oder Eisen;
3. durch Glühen mit Kohle oder Colophonium, oder

mit Kohle und Salpeter, oder mit oxals. Ammoniak, oder mit Kalk, oder mit kohlens. fixen Alkalien.

4. Durch Kochen mit Kalilauge und Krümelzucker (Levol). Vergl. C. A. Müller's Mitth. im Archiv d. Pharm. 1864. April- und Maiheft.

Eine Kritik aller dieser Methoden gab Fr. Brunner (in der schweizerischen Zeitschrift für Pharmacie 1. Jahrg. Nr. 2, 3 u. 4. 1856).

Hat man frischgefälltes gut ausgewaschenes lockeres Chlorsilber, so eignet sich Levol's Methode sehr gut zur Reduction des Silbers; ist aber das Chlorsilber getrocknet, geglüht oder geschmolzen, so ist ein Schmelzen desselben mit kohlens. Alkali erforderlich.

Man löst das kupferhaltige Silber in Salpetersäure, schlägt durch Kochsalzlösung das Silber als Chlorsilber nieder und wäscht es sorgfältig mit heissem Wasser aus. Von dem trockenen Chlorsilber mengt man einen Theil mit 1 bis 2 Th. trocknen kohlens. Kali und glüht das Gemenge in einem irdenen Tiegel. (Besser noch ist ein Gemenge aus gleichen Aequivalenten kohlens. Kali und kohlens. Natron, wie man es durch Verkohlung von Tartarus natronatus, Auslaugen und Abdampfen der Lauge erhält; dasselbe schmilzt leicht. Statt dessen kann man auch 1 Th. AgCl mit 1 Th. kohlens. Kali und $^2/_3$ Th. trockenen kohlens. Natron mengen). Der Tiegel wird mit Kleister und Stärke ausgestrichen, nach dem Abtrocknen auf den Boden desselben etwas von dem kohlens. Alkali gegeben, darauf die Mischung aus Chlorsilber und kohlens. Alkali, der Tiegel bedeckt und eine halbe Stunde lang dunkelroth geglüht.

Es entwickelt sich unter Aufschäumen kohlens. Gas und Sauerstoffgas.

$$AgCl + KO,CO^2 = Ag + KCl + CO^2 + O.$$

(Da das Chlorsilber anfangs schmilzt und sich leicht in die Poren des Tiegels zieht, so ist das Auskleiden des Tiegels mit einem Kohlenüberzug und die Unterlage von kohlens. Kali anempfohlen, um die Poren des Tiegels durch Verglasung zu verstopfen.) Zuletzt glüht man heftiger, um die Vereinigung des reducirten Silbers zu einem einzigen Klumpen zu befördern.

Das so gewonnene Silber muss gut abgewaschen werden, da es noch lange alkalisch reagirt. Bei'm Auflösen in Salpetersäure hinterlässt es gewöhnlich eine Spur Chlorsilber.

Eigenschaften. Das reine Silber zeichnet sich durch sein reines Weiss und seinen sehr starken Metallglanz aus; es ist das weisseste Metall.

In fein zertheilter Gestalt erscheint es als ein mattes dunkelgraues Pulver. In sehr dünnen Schichten (als Silberspiegel auf Glas, oder in Flüssigkeiten frisch abgeschieden) lässt das Silber das Licht mit violetter Farbe durch.

Es krystallisirt in Formen des regulären Systems (in Würfeln, Oktaëdern, Leucitoëdern), häufig baumförmig (dendritisch).

Es ist härter als Gold, weicher als Kupfer, sehr streck- und dehnbar. Ein Gran Silber liefert einen Silberfaden von 400 Fuss Länge. Es ist elastisch, von hellem Klang. Es zeigt hakigen Bruch und ist schweissbar.

Specifisches Gewicht des geschmolzenen Silbers = 10,474, des geschmiedeten = 10,510 (Brisson). Es schmilzt bei 1000° C. (Pouillet). Silberstücke schwimmen auf geschmolzenem Silber. Im Flusse zeigt das Silber einen stärkeren Glanz. Das geschmolzene Silber verschluckt Sauerstoffgas, wie Wasser Luft absorbirt; bei'm Erstarren des Metalls entweicht das Gas wieder und bewirkt das Spritzen oder Spratzen des Silbers.

In heftigster Gluht siedet das Silber und verdampft in weissen Nebeln. Nach Deville oxydirt sich dabei ein Theil desselben zu gelbbraunem Silberoxyd. An der Luft bleibt reines Silber in jeder Temperatur unverändert, allein in Luft, welche Schwefelwasserstoffgas enthält, schwärzt es sich, in Folge einer Bildung von Schwefelsilber.

Reines Silber heisst sechzehnlöthig, d. h. 1 Mark (½ Pfund oder 16 Loth) hält 16 Loth Silber; hält es in 1 Mark auf 1 Loth Kupfer 15 Loth Silber, so ist es 15löthig. Bei 2 Loth Kupfer auf 14 Loth Silber ist es 14löthig u. s. w. Zu Löffeln und anderen Gegenständen des gemeinen Lebens, welche von Silber gefertigt werden, dient 13- bis 12löthiges Silber. Nach Levol hat nur die Legirung Ag^3Cu^4 (mit 71,89 Proc. Silber und 28,11 Proc. Kupfer) völlig gleichartige Mischung; alle übrigen Legirungen zwischen beiden Metallen sind von ungleichartiger Mischung.

Silberamalgam. Bei der Reduction der salpeters. Silberlösung durch Quecksilber vereinigt sich das niederfallende Silber mit einem Theile des Quecksilbers zu einem krystallinischen Amalgam, dem Silberbaum, Arbor dianae.

Prüfung. Das Silber kann Kupfer, Blei, Wismuth und Gold enthalten. Reines Silber muss sich in Salpetersäure vollständig lösen; vorhandenes Gold bleibt ungelöst. Die Lösung muss farblos sein und durch Salzsäure vollständig gefällt werden, so dass die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit bei'm Verdunsten nichts Festes hinterlässt. Ist dieses der Fall, so sind andere Metalle beigemischt, welche man durch Schwefelsäure, gelbes Blutlaugensalz, Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium erkennen kann.

Anwendung. Das Silber dient zur Bereitung pharmaceutisch-chemischer Präparate, namentlich zur Darstellung des sogenannten Höllensteins (salpetersauren Silberoxyds); es wird im feinblätterigen Zustande als Blattsilber, Argentum foliatum, zum Versilbern der Pillen benutzt. (Sogenanntes unächtes Blattsilber besteht aus Zinn; es löst sich nicht in Salpetersäure.) Das Silber kann zu Blättchen ausgetrieben werden, von denen 100000 zusammen nur einen Zoll dick sind. Kessel, Tiegel und Spatel von chemisch-reinem Silber sind bei vielen chemischen Arbeiten sehr wichtig, z. B. zur Bereitung ätzender Alkalien.

Mit dem Sauerstoff bildet das Silber:

Silberoxydul $= Ag^2O$,
Silberoxyd $= AgO$ und
Silberhyperoxyd $= AgO^2$.

Mit dem Chlor bildet es die dem Silberoxyd entsprechende Verbinduug AgCl.

Unter den Legirungen des Silbers mit Metallen zeichnen sich besonders die mit Kupfer durch Härte und Dauerhaftigkeit aus und werden zu Geräthen aller Art benutzt.

Gold.

Aurum. Or. Gold.

Symb. Au. Aequivalent $Au = 196$ (wenn Goldoxyd $= AuO^3$).

Geschichtliches. Aller Grund ist vorhanden zu glauben, dass die Kenntniss des Goldes in entferntere Zeiten hinaufreicht, als die Geschichte (H. Kopp). Vergleiche: Genesis 2. Kap. Das lateinische Wort Aurum erinnert an das hebräische Wort Or, Licht, weil die Farbe und der Glanz des Goldes mit dem der Sonne verglichen wird (Quenstedt).

Vorkommen. Die grösste Menge des Goldes findet man in der Natur metallisch (als gediegenes Gold), aber nie rein, sondern immer in Verbindung mit anderen Metallen und zwar

mit Silber, welches 1 bis 40 Proc. des gediegenen Goldes beträgt; $AgAu$ — Ag^2Au^3 — $AgAu^2$ — Ag^2Au^5 — $AgAu^3$ — $AgAu^4$ — $AgAu^5$ — $AgAu^6$ — $AgAu^7$ — $AgAu^8$ — $AgAu^9$ — $AgAu^{12}$ und andere Verhältnisse;
mit Quecksilber und Silber im Goldamalgam = $Ag^2Hg^5 + 4(Au^2Hg^5)$;
mit Palladium im Palladiumgold, Ouro poudre;
mit Rhodium im Rhodiumgold;
mit Tellur im Schrifterz = $AgTe + 2(AuTe^3)$, im Weisstellur, im Blättererz.

Als zufälliger Bestandtheil findet sich Gold in manchen Schwefelkiesen, Arsenkiesen und Kupferkiesen; es ist darin als gediegenes Gold enthalten. Das gediegene Gold findet sich

1. als Berggold in seiner ursprünglichen Lagerstätte, meist auf Gängen in Begleitung von Quarz, Schwefelkies, Kupfer- und Bleierzen, Arsenkies, Zinkblende, Grauspiessglanzerz u. s. w.

2. Als Waschgold in Körnern und Blättchen im Sande der Flüsse und im Seifengebirge, dem von Flüssen aufgeschwemmten lockeren Lande; in der aus Thon und Quarzsand bestehenden Hauptmasse befinden sich Glimmerblättchen, Gerölle von Grünstein, Serpentin, Chloritschiefer, Syenit, Körner von Magneteisen, Titan- und Chromeisen, Granat, Spinell u. s. w.

Darstellung. Die Amalgamation ist das einfachste, wohlfeilste und zweckmässigste Mittel zur Ausziehung des Goldes.

A. Gewinnung aus Goldsand.

a) Durch blosses Verwaschen in Schüsseln durch Menschenhand oder mittelst Maschinen.
b) Durch Verwaschen und Amalgamiren in Schalen, Trögen oder Mörsern.
c) Durch Verschmelzen in Hohöfen auf goldhaltiges Roheisen und Abscheidung des Goldes mittelst Säuren.

B. Gewinnung aus oxydischen Erzen.

a) Goldhaltige Quarze werden durch Poch- oder Quetschwerke zerkleinert, verwaschen und amalgamirt.

b) Güldische Dürrerze (ärmste Silberze) werden mit Schwefelkies FeS^2 zusammengeschmolzen (güldische Roharbeit) und aus dem dabei entstehenden goldhaltigen Schwefeleisen (dem Steine) das Gold durch Blei ausgezogen.

C. Gewinnung aus kiesigen Erzen.

a) Gurch Verwitternlassen und Waschen der Schwefelkiese.

b) Durch Mahlen und Amalgamiren.

c) Durch Waschen, Rösten mit Kochsalz und Amalgamiren.

d) Durch Rösten und Behandeln der gerösteten Erze mit Chlorwasser nach Plattner's Methode.

e) Ausziehen des Goldes mittelst Königswasser (Gemenge von Salzsäure und Salpetersäure) und Fällen desselben aus der Lösung durch Eisenvitriol.

f) durch Schmelzen mit Blei u. s. w.

D. Gewinnung des Goldes aus seiner Legirung mit Kupfer.

a) Durch Zusammenschmelzen mit Blei und Saigern.

b) Durch Abtreiben mit Blei.

c) Durch Säuren auf nassem Wege.

E. Gewinnung des Goldes aus seiner Legirung mit Silber.

a) Auf trocknem Wege.

1. Durch Guss und Fluss. Man schmelzt das Goldsilber mit Schwefelantimon. Dabei entsteht Schwefelsilber und eine darunter befindliche Schicht von Antimongold. Aus letzterem entfernt man durch Glühen an der Luft oder durch Schmelzen mit Salpeter das Antimon, welches dabei oxydirt wird, während Gold unverändert bleibt.

2. Durch Cämentation. Man schichtet das granulirte Goldsilber mit einem Gemenge von 1 Th. Kochsalz und 2 Th. Ziegelmehl in porösen Tiegeln und setzt dieselben 24 bis 36 Stunden lang einer Dunkelrothglühhitze aus. Das Wasser des Brennmaterials

dringt als Dampf durch das poröse glühende Gemenge, wird durch das Kochsalz und die Kieselerde des Ziegelmehls zerlegt, wobei kieselsaures Natron und Salzsäure entstehen. Diese letztere liefert mit dem Silber Chlorsilber unter Wasserstoffentwickelung. Das Chlorsilber sammt dem unzersetzten Kochsalz dringt in das Ziegelmehl und das Gold bleibt fast frei von Silber zurück.

b) Auf nassem Wege.

1. Mittelst Königswasser. Hierbei darf der Silbergehalt nicht über 15 Proc. betragen. Das Silber bleibt als AgCl ungelöst; aus der von überschüssiger Säure befreiten Goldlösung wird das Gold durch Eisenvitriol, oder durch Schwefelwasserstoffgas, Arsenchlorür, Antimonchlorür, Oxalsäure oder Ameisensäure gefällt.

2. Mittelst Salpetersäure. Scheidung durch die Quart (Quartation). Eine gekörnte Legirung, die auf 1 Th. Gold wenigstens 3 Theile Silber enthält, wird durch Salpetersäure angegriffen und ihr Silber geht in Lösung, während Gold ungelöst bleibt. Legirungen von 15 bis 80 Proc. Silber können mit 3 Theilen reinem Blei (geglühtem essigs. Bleioxyd) zusammengeschmolzen werden; Salpetersäure löst dann alles Blei sammt dem Silber, das Gold hinterbleibt.

3. Mittelst conc. Schwefelsäre. Hier darf die Legirung nicht ganz ½ Gold enthalten. Das Silber löst sich, das Gold bleibt ungelöst zurück. Die Behandlung geschieht entweder in Platingefässen, oder in Gefässen von Gusseisen, oder in solchen von Porzellan.

Die Fällung einer Goldchloridlösung durch Eisenvitriol oder durch arsenige Säure erklären folgende Gleichungen:

I. $AuCl^3 + 6(FeO,SO^3) = Fe^2Cl^3 + 2(Fe^2O^3,3SO^3) + Au.$

II. $2AuCl^3 + 3(AsO^3) + 6HO = 6HCl + 3AsO^5 + 2Au.$

Das auf nassem Wege gefällte braune pulverige Gold wird gut gewaschen und mit Borax zusammengeschmolzen.

Eigenschaften des Goldes. Es krystallisirt in Formen des regulären Systems (in Oktaëdern, Würfeln, Granatoëdern). Von charakteristisch gelber Farbe (goldgelb) und starkem Glanz. Das pulverige, chemisch gefällte Gold erscheint matt, braun und nimmt erst bei'm Druck Metallglanz und gelbe Farbe an. Bei dünnen Blättchen (von $^1/_{2000}$ Linie Dicke und dünner) tritt farbige Durchscheinenheit ein, bald mit blauer, bald mit grüner Farbe (Newton, Ehrenberg). Auch das in einer wässerigen Flüssigkeit auf's Feinste vertheilte (chemisch gefällte) Gold lässt das Licht mit blauer Farbe hindurch.

Das pulverige Gold lässt sich gleich dem Platin zusammenschweissen. Das zusammenhängende Gold ist geschmeidig und von grösster Dehnbarkeit; es ist überhaupt das ductilste Metall. Einen Dukaten kann man zu einem Blatte von 20 Quadratfuss Fläche ausschlagen, feines Blattgold ist nur $^1/_{200000}$ Zoll dick und auf vergoldetem Silberdraht kann man es bis auf einen zwölfmilliontel Zoll Dicke bringen. Ja schneidet man eine vergoldete Silbermünze durch, so scheint sie auch auf der Schnittfläche vergoldet, indem selbst das schärfste Messer eine Goldhaut darüber zieht (Quenstedt). Es ist weicher als Silber und nicht sehr elastisch. Spec. Gew. des geschmolzen gewesenen Goldes = 19,28, des gestempelten = 19,33 (G. Rose).

Das Gold schmilzt unter beträchtlicher Ausdehnung bei 1200° C. (Pouillet) und zeigt geschmolzen blaugrünen Lichtschein.

Es ist in den höchsten Hitzgraden der Esse, des Brennspiegels und der durch Sauerstoffgas angefachten Flamme kaum ein wenig flüchtig.

Die Legirungen des Goldes mit Kupfer und Silber sind als rothe und weisse Karatirung bekannt.*) Durch die Vermischung des Goldes mit Silber wird es unter geringer Ausdehnung härter, klingender und leichter schmelzbar und seine Farbe geht durch das Blassgrünlichgelbe bald in's Weisse über. Es verliert durch den Zusatz von Silber am wenigsten von seiner Geschmeidigkeit. Bei 1 Th. Silber auf 2 Th. Gold ist nach Muschenbrök das Gemisch am härtesten.

---

*) Bei den Goldlegirungen ist die Mark ($^1/_2$ Pfund) in 24 Karat und das Karat in 12 Gran getheilt: 24 karätiges Gold ist ganz reines Gold, 18karätiges solches, welches in einer Mark 18 Karat Gold auf 6 Karat Silber oder Kupfer oder Silber und Kupfer enthält.

Durch den Zusatz von Kupfer wird das Gold unter Ausdehnung röther, härter und leichter schmelzbar. Reines Kupfer vermindert die Geschmeidigkeit des Goldes nur wenig, aber blei- oder antimonhaltiges Kupfer macht es spröde. Bei 1 Th. Kupfer auf 7 Th. Gold ist die Härte der Legirung am grössten.

Prüfung. Reines Gold ist in Säuren unveränderlich. Vom Goldscheidewasser ($HCl + NO^5$) muss es ohne Rückstand aufgelöst werden (Silber bleibt als AgCl ungelöst); wenn die Auflösung, mit überschüssigm Ammoniak versetzt, eine blaue Farbe annimmt, so ist das Gold mit Kupfer verunreinigt.

Anwendung. Das Gold in reinem Zustande dient als Blattgold, Aurum foliatum, zum Vergolden der Pillen. Das Gold dient ferner zur Darstellung pharmaceutischer Präparate, wie Aurum natrio-chloratum u. s. w.)

Mit dem Sauerstoff geht das Gold zwei Verbindungen ein:

Goldoxydul = AuO und Goldoxyd = AuO^3.

Mit den Halogenen bildet es die correspondirenden Verbindungen:

Goldchlorür = AuCl und Goldchlorid = $AuCl^3$.

Die Production von Gold und Silber berechnet sich nach den neuesten statistischen Angaben auf jährlich 379,054,000 Thaler; auf das Gold kommen davon 285,489,000 Thaler und auf das Silber 93,565,000 Thaler. Amerika liefert für 137,298,750 Tha- Gold und für 67,901,250 Thaler Silber. Seit Entdeckung der neuen Welt bis zum Jahre 1809 (also innerhalb 318 Jahren) kamen nach Alex. von Humboldt 2,071,530,000 Thaler von dort nach Europa, während Australien allein in den 12 Jahren von 1851 bis 1862 für 702,953,925 Thaler Gold ausgeführt hat, d. h. so viel wie Amerika in 108 Jahren. (Globus, Zeitschr. f. Länder- und Völkerkunde, von Karl Andree 1864, S. 96.)

Platin.

Platina. Platine.

Syn.: Weissgold.

Symb. Pt. Aequivalent Pt = 98,7.

Geschichtliches. Zuerst in dem goldhaltigen Sande mehrer Flüsse Amerika's gefunden erhielt dieses Metall wegen seiner Silberfarbe den Namen Platina (Diminutivum des spanischen Namens

Plata, Silber). Antonio de Ulloa fand es 1736 in Brasilien und beschrieb es zuerst etwas näher; Watson (1750) und Scheffer (1752) erkannten dasselbe als eigenthümliches Metall.

Vorkommen. Nur gediegen, entweder rein oder in Verbindung mit Palladium, Rhodium, Iridium, Osmium, Ruthenium, Eisen, Kupfer, Blei, bisweilen auch mit Silber und gemengt mit Körnern von Osmiridium, Gold, Titaneisen, Chromeisenstein, Hyacinth, Spinell und Quarz (so wie mit Resten von Goldamalgam, welche nach dem Ausziehen des Goldes durch Quecksilber hinterblieben), im rohen Platinerz oder Platinsand, in Brasilien, Neugranada, Californien, Mexico, St. Domingo, im Ural, auf Borneo. Nach Pettenkofer ist das im Handel vorkommende Silber platinhaltig. Das rohe Platinerz von Columbia enthält 76 bis 86 Proc. Platin, ebenso das russische; das californische 76 bis 80 Proc. Platin (Deville und Debray; Claus).

Darstellung. Man digerirt das rohe Platin, nachdem die etwa beigemengten Goldflittern durch schwaches Königswasser ausgezogen worden sind, in Porzellanschalen unter einem gutziehenden Rauchfange mit 10 bis 15 Th. eines Gemisches aus 3 Th. Salzsäure von 1,20 spec. Gew. und 1 Th. Salpetersäure von 1,375 spec. Gew. Die von den rückständigen Körnern des Osmiridiums abgegossene und geklärte Lösung wird mit Salmiak vermischt, der entstandene Niederschlag von Platinsalmiak $H^4NCl, PtCl^2$, in welchem stets etwas Iridiumsalmiak $H^4NCl, IrCl^2$ enthalten ist, ausgewaschen, getrocknet und bei mässiger Hitze geglüht, wonach das Platin als eine aschgraue schwammige Metallmasse (Platinschwamm) zurückbleibt.

Das Filtrat enthält noch etwas Platin, ferner Palladium (das man auch vorher nach Neutralisation der Lösung mit NaO, CO^2 durch Cyanquecksilber als Cyanpalladium PdCy ausfällen kann), ausserdem Iridium u. a. Metalle. Man fällt durch Eisen oder Zink die Metalle, löst sie in Königswasser, setzt etwas Salzsäure zu und fällt wieder mit Salmiak.

Die ersten Waschwässer des Platinsalmiaks lassen nach dem Eindampfen auf $^1/_{12}$ ihres Volumens Iridium-Platinsalmiak fallen, aus dem man beide Metalle gewinnen kann.

Den Platinschwamm zerreibt man trocken im Messingmörser mit Messingpistill, siebt durch ein feines Sieb, füllt das trockene Metallpulver in einen gusseisernen Cylinder, presst

mittelst Stahlstempel unter einer kräftigen Schraubenpresse stark zusammen, drückt den Cylinder aus der Form, glüht ihn 1½ Tage lang im Porzellanofen und erhält so völlig schmiedbares Platin (Sobolewsky).

Deville und Debray ist es gelungen, auf Kapellen von Aetzkalk unter Benutzung des Knallgasgebläses unmittelbar Mengen von 15—20 Kilogrammen Platin zum Schmelzen zu bringen. Indem sie das gleichzeitig in 3 bis 4 Oefen geschmolzene Platin in eine Form laufen liessen, erhielten sie Platinblöcke von 60 bis 80 Kilogrammen Gewicht. Sie schmolzen aus passend gewählten rohen Platinerzen Legirungen von Platin, Iridium und Rhodium, die mit den Eigenschaften des Platins eine grössere Steifigkeit und grösseren Widerstand gegen chemische Reagentien verbinden.

Eigenschaften. Das gewöhnliche geschweisste Platin hat grauweisse Farbe, die zwischen der des Zinns und des Silbers liegt.

Das geschmolzen gewesene und hierdurch affinirte Platin ist weisser als das geschweisste und besitzt nicht jene Porosität, die bisher der Anwendung des Platins zum Ueberziehen anderer Metalle hinderlich war; es ist eben so weich und geschmeidig wie Kupfer. Das Platin lässt sich zu feinen Drähten und Blättchen schlagen und in Weissglühhitze schweissen.

Im heftigsten Essenfeuer unschmelzbar, aber (wie angegeben) schmelzbar in der Gluht des Knallgasgebläses.

Unter den Platinmetallen ist das Platin noch das schmelzbarste, nur das Palladium ausgenommen.

Spec. Gew. des geschmolzen gewesenen Platins = 21,15 (Deville und Debray), des geschweissten, dann gehämmerten Platins = 21,5 (Wollaston).

Das geschmolzene Platin verflüchtigt sich bei weiterer Temperaturerhöhung in merklichem Grade. Im Momente des Festwerdens zeigt das Platin (wie das Silber) die Erscheinung des Spratzens.

Oxyde des Platins: Dunkelviolettes Oxydul = PtO, schwarzes Oxyd = PtO^2.

Chlorverbindungen: Braunes Chlorür $PtCl$, unlöslich, rothbraunes Chlorid $PtCl^2$, löslich in Wasser.

Schwefelverbindungen PtS und PtS^2.

Anwendung. Das Platin dient zur Verfertigung chemischer Gefässe z. B. von Abdampfkesseln für Schwefelsäure, Tiegeln,

Schalen, Spateln, Löffeln, Blechen, Drähten etc. Es widersteht der Oxydation bei'm Glühen, ist sehr fest und höchst strengflüssig; wird weder vom S noch vom Hg angegriffen, ebenso wenig von unvermischten Säuren, so dass reine Salpetersäure und conc. SO^3 darin gekocht werden können, ohne dass das Platingefäss leidet. Das Platinchlorid ist ein wichtiges Reagenz auf Kali, H^3N und Alkaloide.

Zur Schonung der Platingefässe ist folgendes zu beachten: Man darf keine Flüssigkeiten mit denselben in Berührung bringen, die freies Cl, Br, J und F enthalten, oder solche beim Erwärmen entwickeln, z. B. kein Königswasser; kein Metall darin bis nahe zu dessen Schmelzpunkt erhitzen, weil sich sonst leicht schmelzbare Platinlegirungen bilden und die Platingefässe in Folge dessen durchlöchert werden.

Besonders leicht geschieht dies bei Sn, Pb, Cd, Zn, Bi, Sb, Te, As (auch bei dem nichtmetallischen Phosphor), bei stärkerer Hitze selbst bei Kupfer und Silber. Ebenso nachtheilig wirken die Oxyde dieser Metalle (auch Kobalt- und Nickeloxyd), die arsensauren, antimonsauren, phosphorsauren Salze und freie PO^5, wenn Körper vorhanden sind, die den Sauerstoff aufnehmen und die Metalle oder den Phosphor reduciren können, z. B. Filterkohle, Kohlensplitterchen und Kohlenoxyd der Feuerung. Auch das Schmelzen ätzender Alkalien, alkal. Erden, alkal. Schwefelmetalle, schwefels. Alkalien und Kohle oder alkal. Nitrate darf nicht in Platin geschehen. Silicium macht das Platin rissig und brüchig.

Platinschwarz (Platinmohr) ist feinzertheiltes Platin, wie es z. B. aus einer verdünnten sauren Platinchloridlösung durch Zink gefällt wird. Zur Reinigung wird es nacheinander mit NO^5, Kalilauge und Wasser gewaschen. Es absorbirt reichlich Sauerstoffgas. In Berührung mit Knallgas ($H + O$) wird es augenblicklich glühend und entflammt dieses Gasgemisch. Es bewirkt die Oxydation des Alcohols zu Essigsäure, des Ammoniaks zu Salpetersäure, die Bildung von Ammoniak aus Stickoxyd und Wasserstoffgas, sowie die von SO^3 aus SO^2 und Sauerstoffgas.

Auch der Platinschwamm, ja schon blanke Bleche und Drähte von Platin üben solche katalytische Wirkungen aus.

Platinirte Kohle, dargestellt durch Eintauchen von Kohle in $PtCl^2$lösung und Ausglühen, empfiehlt Stenhouse zu Respiratoren

und für ärztliche Zwecke da, wo bisher gewöhnliche Kohle innerlich und äusserlich benutzt wurde; sie soll die Miasmen der atmosphärischen Luft zurückhalten und zerstören (vergl. bei Kohle).

Iridium.

Symb. Ir. Aequivalent Ir = 99.

Entdecker. Tennant 1803.

Vorkommen. Sehr selten als platinhaltiges Iridium in Körnern von 22,8 spec. Gewicht; im rohen Platinerz (worin durchschnittlich gegen 80 Proc. Platin und 1 Proc. bis höchstens 6 Proc. Iridium vorkommen, so wie andere oben bei Platin schon genannte Metalle); als Osmium-Iridium in einzelnen Körnern dem rohen Platinerz (zu $^1/_2$ Proc. bis 37 Proc.) beigemengt. Als Irit = $FeO,3Cr^2O^3 + OsO,3Ir^2O^3$.

Darstellung nach Deville und Debray. Man mengt 1 Theil blätteriges Osmium-Iridium mit 4 bis 5 Th. Zink, erhitzt im Kohlentiegel 1 Stunde lang bei Dunkelrothgluht, darauf 2 Stunden lang oder so lange bei Hellrothgluht, bis alles Zink verjagt ist. Dann findet man im Tiegel das angewandte Osmium-Iridium als eine poröse leichtzerreibliche Masse, die man nun zum feinsten Pulver zerreibt und durch Absieben von den etwa noch vorhandenen unveränderten Körnern trennt.

Man mengt dieses chemisch pulverisirte Osmiridium mit der genau gewogenen $5^1/_2$ fachen Mengen Baryumbioxyd, glüht 2 Stunden lang bei Silberschmelzhitze im irdenen Tiegel, dessen Deckel mit Pfeifenerde gut lutirt worden. Die erhaltene homogene schwarze Masse wird in eine Tubulatretorte gegeben, mit etwas Wasser, dann mit 8 Gew. Th. Salzsäure und 1 Gew. Th. Salpetersäure übergossen und nach angelegter Vorlage bei guter Abkühlung destillirt, so lange noch (durch den Geruch bei momentan geöffnetem Tubulus erkennbare) Osmiumsäuredämpfe übergehen. Das Destillat dient zur Gewinnung des Osmiums (siehe bei diesem).

Die in der Retorte hinterbliebene Lösung befreit man durch die genau nöthige Menge von verdünnter Schwefelsäure vom Baryt, fügt überschüssige Salzsäure zu und dampft die dunkelgelbrothe Flüssigkeit bei 60° C. im Wasserbade ab, wobei man mitunter Salmiak in Stücken zusetzt, um die Flüssigkeit damit zu sättigen. Wenn aller Säuregeruch verschwunden ist, wäscht man den Salzrückstand mit concentrirter Salmiaklösung, um Rhodiumsalz zu entfernen. Es bleibt ein Gemenge von schwarzem Iridiumsalmiak = $H^4NCl, IrCl^2$ mit rosenrothem Rutheniumsalmiak = $2H^4NCl, Ru^2Cl^3$ ungelöst. Man glüht es erst für sich, dann unter Wasserstoffgas, behandelt das Metallgemenge mit Königswasser, um Reste von Osmium und Platin zu entfernen und schmilzt nun das Ruthenium-Iridium im Silbertiegel mit einem Gemenge von Aetzkali und Salpeter. Die Schmelze gibt an Wasser ruthensaures Kali ab; das unlöslich bleibende Iridium wird im Kohlentiegel weissgeglüht, endlich auf der Aetzkalkkapelle in der Knallgasflamme geschmolzen.

Eigenschaften. Das Iridium in Barren ist rein weiss, vom Glanze des Stahls, weicht dem Stosse, plattet sich ein wenig ab und bricht dann wie ein krystallinisches Metall. In der Weissgluht dehnt es sich besser unter dem Hammer. Spec. Gew. des geschmolzen gewesenen Iridium = 21,15. In allen Säuren, selbst im Königswasser, unlöslich Mit NaCl gemengt, im Chlorgase geglüht, gibt es im Wasser lösliches Iridiumchlorid-Chlornatrium. Feinzertheiltes Iridium (Iridiummohr) wirkt dem Platinmohr ähnlich.

Iridiumoxyde: Schwarzes Oxydul = IrO, blauschwarzes Sesquioxyd = Ir^2O^3, Iridiumbioxyd = IrO^2 (als Hydrat = $IrO^2 + 2HO$ indigblau) und Iridtrioxyd = IrO^3.

Chlorverbindungen: Chlorür IrCl, Sesquichlorid Ir^2Cl^3 und Iridiumchlorid = $IrCl^2$ (fast schwarz, im Wasser zu dunkelrother Flüssigkeit löslich).

Schwefelverbindungen: IrS, Ir^2S^3 IrS^2.

Iridiumlegirungen. Reines Platin ist eben so weich wie Silber, eben so dehnbar wie Gold; Spuren von beigemengtem Iridium reichen hin, dem Platin jene für Platingefässe erwünschte Starrheit zu geben. Platinlegirungen mit 15 bis 20 Proc. Iridium und ein wenig Rhodium lassen sich noch zu Gefässen verarbeiten, die der Hitze und dem Königswasser weit besser widerstehen als reines Platin (Deville und Debray).

Mit dem Golde legirt sich das Ir nicht. Schmilzt man das californische Gold (welches 1 Promille Ir enthält) mit Silber zusammen, so setzt das nur mechanisch beigemengte Iridium sich in der Ruhe zu Boden (H. Dubois).

Officinell ist bis jetzt keine der Iridiumverbindungen.

Osmium.

Symb. Os. Aequivalent Os = 99,6.

Entdecker. Tennant 1803.

Vorkommen. Hauptsächlich als Osmiridium: das körnige = Ir^3Os mit einem Gehalt an Rhodium, aber frei von Ruthenium, das blätterige = IrOs mit einem Gehalt an Rhodium und Ruthenium. (Der Gehalt an Osmium beträgt 17 bis 49 Procent, der an Iridium 43 bis 77 Procent, der an Rhodium ½ bis 12 Proc., der an Ruthenium 3 bis 8,5 Proc., der an Platin 0 bis 3 Proc., ausserdem gegen 1 Proc. Kupfer und ebensoviel Eisen.) Dem rohen Platinerz sind mechanisch beigemengt Spuren bis 37 Proc. Osmiridium, welche bei Behandlung desselben mit Königswasser neben Sand ungelöst hinterbleiben.

Darstellung. Das osmiumsäurehaltige Destillat von der Darstellung des Iridiums (siehe dieses) wird rectificirt, wobei die Dämpfe in einer verdünnten Aetzammoniakflüssigkeit aufgefangen werden. Diese Flüssigkeit wird mit HS gesättigt, die Mischung einige Zeit gekocht, das gefällte Schwefelosmium gesammelt und bei niedriger Temperatur getrocknet (zur Vermeidung der Selbstentzündung des pyrophorischen Schwefelosmiums). Dasselbe wird in einen glatten Kohlentiegel gegeben, dieser mit seinem genau schliessenden Kohlendeckel bedeckt, dann in einen irdenen Tiegel gestellt, in den Zwischenraum beider Tiegel Sand geschüttet und ein irdener Deckel aufgedeckt. So hergerichtet erhält man sie 4 bis 5 Stunden bei Nickelschmelzhitze, wobei alles Schwefelosmium zersetzt wird und reines Osmium zurücklässt (Deville und Debray).

Eigenschaften. Das Osmium bildet kleine metallglänzende Stücke von bläulicher Farbe, heller als Zink und von 21,3 bis 21,4 spec. Gewicht. Setzt man es mit 8 Th. Zinn in einem Kohlentiegel einige Zeit der lebhaften Rothgluht aus, lässt langsam erkalten und behandelt das Zinn mit Salzsäure, so bleibt nach Auflösung des Zinns ein Osmiumpulver zurück, das unter dem Mikroskop Rhombendodecaëder mit Würfelflächen erkennen lässt. Schmilzt man das Osmium mit Zink zusammen und behandelt das

Metall mit Salzsäure, so bleibt das Osmium als amorphes ungemein verbrennliches Pulver zurück.

Das gewöhnliche Osmium ist ohne Geruch und entwickelt noch bei der Schmelzhitze des Zinks keinen solchen; aber bei höherer Temperatur verbrennt es zu Osmiumsäure, die einen unerträglich stechenden chlor- und jodähnlichen Geruch besitzt und heftig reitzend auf Augen und Lunge wirkt.

Das Osmium lässt sich selbst in der Knallgasflamme nicht zum Schmelzen bringen. Bei Ruthenium-Schmelzhitze verschwindet es und sein Dampf verdichtet sich an kälteren Stellen des Tiegels zu russartigem Osmium. Auch kurz vor dem Verdampfen zeigt es keine Spur von Schmelzung (Analogie mit Arsen).

Das Osmium wirkt gleich dem Platin katalytisch, d. h. es vermag durch blosse Berührung die chemische Vereinigung gewisser Stoffe zu veranlassen.

Sauerstoffverbindungen des Osmiums: Oxydul OsO (dessen Hydrat grünschwarz), Sesquioxyd Os^2O^3 (in Lösung braun), Bioxyd OsO^2 (schwarz), osmige Säure OsO^3 (in alkal. Lösung violett), Osmiumsäure OsO^4 (farblose Krystalle, leicht schmelzbar, sublimirbar, löslich in Wasser, organische Stoffe schwärzend) und Ueberosmiumsäure OsO^5.

Chlorverbindungen: Osmiumchlorür OsCl (grün), Osmiumchlorid $OsCl^2$ (dunkelroth). Die Verbindung KCl, $OsCl^2$ bildet dunkelbraune reguläre Octaëder, zu zinnoberrothem Pulver zerreiblich.

Schwefelosmium: OsS^2, OsS^3 und OsS^4; durch blosse Glühhitze in Osmium und Schwefel zerlegbar (gleich den Schwefelverbindungen der übrigen Platinmetalle und dem Schwefelgolde).

Officinell ist bis jetzt keine der Osmiumverbindungen.

Ruthenium.

Symb. Ru. Aequivalent Ru = 52,2.

Entdecker. Claus 1843.

Vorkommen. Im blätterigen Osmiridium zu 3 bis 8,5 Proc., im amerikanischen und sibirischen Platinerz zu 1 bis 1,5 Proc. In dem in Königswasser löslichen Theile des Platinerzes ist kein Ruthenium enthalten.

Darstellung. 1) Nach Claus. Blätteriges Osmiridium wird im Eisenmörser auf's Feinste zerrieben, das Pulver mit Salzsäure gekocht, um die eingemengten Eisentheile zu entfernen, das wieder getrocknete Metallpulver mit NaCl gemengt und mit feuchtem Chlorgas bei Dunkelrothgluht behandelt. Die hierdurch aufgeschlossene Masse wird mit kaltem Wasser ausgezogen, der Auszug concentrirt, die braunrothe Lösung mit einigen Tropfen Ammoniak vermischt und erwärmt. Der hierbei entstehende Niederschlag, ein Gemenge von Osmiumoxyd und Rutheniumsesquioxyd wird gesammelt, mit Salpetersäure gewaschen und in einer Retorte erhitzt, bis alle freie Säure und mit ihr alles Osmium als Osmiumsäure übergegangen ist. Der Rückstand wird nun mit Aetzkali im Silbertiegel geglüht, die Schmelze in kaltem destillirten Wasser gelöst, die Lösung in einem verschlossenen Gefässe klären gelassen und die abgehobene orangefarbene Lösung mit Salpetersäure neutralisirt. Das hierdurch abgeschiedene sammetschwarze Rutheniumsesquioxyd wird unter Wasserstoffgas geglüht, wobei es zu Ruthenium reducirt wird.

2) Nach Frémy röstet man das blätterige Osmiumiridium in einem Porzellanrohre mit vorgelegtem Kugelapparat. Die gebildeten Dämpfe von Osmiumsäure führen einen Theil des gebildeten Rutheniumoxyds RuO^2 mit sich hinweg; letzteres wird durch eingebrachte Porzellanstückchen zurückgehalten; der Rest des RuO^2 wird durch schmelzendes Kalihydrat aus dem Röstprodukt ausgezogen. Das erhaltene Rutheniumoxyd ist violett, sehr hart, krystallisirt in tetragonalen Prismen (wie SnO^2) und lässt sich durch H-gas bei Rothgluht leicht zu Ru reduciren.

3) Nach Deville und Debray wird ruthensaures Kali (dessen Gewinnung bei Iridium mitgetheilt wurde) mit Salpetersäure zersetzt und das abgeschiedene Ruthenoxyd zuerst im Kohlentiegel, dann auf der Kalkkapelle in der Knallgasflamme geglüht. Zur Reinigung wird es wiederholt mit kohlens. Kali und Salpeter geschmolzen, und wie angegeben, wieder reducirt, bis sein spec. Gew. = 11,4 geworden ist.

Eigenschaften. Das Ruthenium bildet weisslich-graue metallglänzende, dem Iridium ähnliche, harte und sehr spröde Stückchen, die des lebhaftesten Strahles der Flamme des Knallgaslöthrohrs bedürfen, um zu schmelzen. (Nächst dem Osmium ist das Ruthenium dasjenige Metall der Platingruppe, welches der Schmelzung am hartnäckigsten widersteht.) Während des Schmelzens verbrennt ein Theil des Metalls zu Ruthenoxyd RuO^2, das sich unter Verbreitung eines der Osmiumsäure ähnlichen Geruchs verflüchtigt und an kalten Stellen als brauner Beschlag anlegt. Das geschmolzene Ruthenium spratzt wie Pt und Rhodium und geht aus dem Oxydationsfeuer mit schwarzbrauner Oberfläche hervor. Spec. Gewicht = 11,4 (während das des Iridiums = 21,15).

Sauerstoffverbindungen: Ruthenoxydul RuO, bläulichschwarzes Sesquioxyd Ru^2O^3, Ruthenoxyd RuO^2, ruthenige Säure RuO^3 und Ruthensäure RuO^4 (gelb, bei 50° C. schmelzend, sehr flüchtig, löslich im Wasser; von Claus Rutheniumhypersäure genannt).

Chlorverbindungen: RuCl, Ru^2Cl^3 und $RuCl^2$. (Dieses Ruthenchlorid gibt die Verbindung KCl, $RuCl^2$.)

Legirungen. Das Ruthenium bildet mit Zink und Zinn krystallisirbare Verbindungen.

Keine der Ruthenverbindung ist officinell.

Rhodium.

Symb. Rh. Aequivalent Rh = 52,2.

Entdecker. Wollaston 1804.

Vorkommen. Im rohen Platinerz zu 0,3 bis 4 Procent; im Osmiridium zu 0,5 bis 12 Procent.

Darstellung nach H. St. Claire-Deville und Debray. Zur Rhodiumgewinnung dienen die Platinrückstände, welche in den Fabriken durch Eisen aus den Mutterlaugen gefällt werden, die vom Platinsalmiak ablaufen. Man schmilzt sie mit ihrem gleichen Gewicht Blei oder dem doppelten Gewicht Bleiglätte im hessischen Tiegel zusammen, rührt gut um und trennt nach dem Erkalten die Schlacken von der Bleimasse.

Diese wird mit verdünnter NO^5 behandelt, welche neben Pb auch Cu und Palladium auflöst. Das Ungelöste wird nach dem Waschen und Trocknen auf's Genaueste mit der sorgfältig abgewogenen 5fachen Menge Bary-

umbioxyd gemengt und 2 Stunden lang rothgeglüht. Die hierdurch aufgeschlossene Masse wird in der Retorte mit Königswasser gekocht, wobei das Osmium in Form von OsO^4 in's Destillat geht.

Aus der rückständigen Lösung fällt man durch eine genau ausreichende Menge verdünnter SO^3 den BaO, erhitzt zum Sieden, filtrirt, fügt eine kleine Menge Salpetersäure zu, dampft ein, gibt von Zeit zu Zeit Salmiak hinzu, so dass dieser zuletzt im grossen Ueberschuss verhanden ist und wäscht die bei 100° getrocknete Masse mit einer concentrirten Salmiaklösung, wodurch alles Rhodiumsalz ausgezogen wird.

Man unterbricht das Auswaschen, sobald die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr merklich rosenroth erscheint, fügt zu den vereinigten Waschflüssigkeiten einen grossen Ueberschuss von NO^5 und verdampft, um den vorhandenen Salmiak beim Eindampfen zu zerstören. Den Abdampfrückstand benetzt man im Porzellantiegel mit etwas Schwefelammonium, mengt ihn mit dem 3—4fachen Gewichte Schwefel, stellt den bedeckten Tiegel in einen irdenen Tiegel, füllt den Zwischenraum beider Tiegel mit Kohlenklein und erhitzt einige Zeit bei Rothgluht. Das so erhaltene Rhodiummetall reinigt man durch abwechselndes Kochen mit Königswasser und concentrirter Schwefelsäure; das Ungelöste schmilzt man mit der 3 bis 4fachen Zinkmenge im bedeckten Tiegel bei Rothgluht, löst aus der Legirung das Zn durch HCl und behandelt das hinterbleibende Rhodiumzink Zn^2Rh mit Königswasser. Die Lösung mischt man mit überschüssigem H^3N, kocht eine Zeitlang, concentrirt und lässt krystallisiren. Die erhaltenen gelben Krystalle von Chlorrhodiumammoniak $= 5H^3N + Rh^2Cl^3$ reinigt man durch Umkrystallisiren und erhitzt sie mit etwas Schwefel im Kohlentiegel auf hohe Temperatur. Das hinterbliebene zusammengebackene Rhodium schmilzt man auf der Aetzkalkkapelle vor der Knallgasflamme zusammen.

Eigenschaften. Das Rhodium hat nahezu die Farbe des Alumiums; es ist weniger weiss und weniger glänzend als Silber.

Nur im Zustande grösster Reinheit ist es hämmerbar und dehnbar. Schwieriger schmelzbar als Platin. Dabei bemerkt man keine Verflüchtigung; aber das Rhodium oxydirt sich (gleich dem Palladium) oberflächlich und erscheint nach dem Erkalten mit bläulicher Oberfläche. Es zeigt die Erscheinung des Spratzens.

Spec. Gew. = 12,1 (des geschmolzen gewesenen). Unlöslich in allen Säuren.

Durch Schmelzen mit KO, S^2O^6 macht man es löslich.

Mit Zink gibt es Zn^2Rh, mit Zinn die kryst. Legirung SnRh.

Sauerstoffverbindungen:

Rhodiumoxydul RhO (metallisch dunkelgrau);
Rhodiumoxyd Rh^2O^3 (grau metallglänzend; das Hydrat Rh^2O^3, 3HO ist schwarzbraun, das Hydrat Rh^2O^3, 5HO ist gelb);
Rhodiumhyperoxyd RhO^2 (grün) auch als Rh^2O^3, RhO^3 betrachtet;
Rhodiumsäure RhO^3 (gibt mit Kali ein blaues Salz).

Chlorverbindungen: Chlorür RhCl und Chlorid Rh^2Cl^3, dessen Verbindung 2NaCl, Rh^2Cl^3 violette Octaëder bildet, im Wasser zu dunkelrosenrother Flüssigkeit löslich. Rhodiumsalmiak $2H^4NCl$, $Rh^2Cl^3 + 2HO$ hinterlässt bei'm Glühen reines Rhodium.

Keine der Rhodiumverbindungen ist officinell.

Palladium.

Symb. Pd. Aequivalent Pd = 53,3.
Entdecker. Wollaston 1803.

Vorkommen. Körner von reinem Palladium finden sich im Platinerz von Brasilien. Zu Tilkerode am Harz kommt Palladium mit Gold und Selenblei vor. Das rohe Platinerz enthält 0,15 bis 2 Proc. Palladium, das brasilianische Waschgold 5 bis 6 Proc., das Oro pudre aus Südamerika gegen 10 Procent Palladium.

Darstellung: 1) Nach Wollaston. Aus der salzsauren Auflösung von Pt, Pd, Rh, Ir, Cu, Fe etc., die nur geringen Ueberschuss von Säure besitzen darf, wird das Palladium durch Cyanquecksilber als Cyanpalladium gefällt; der gelblichweisse Niederschlag hinterlässt bei'm Glühen Palladium.

2) Nach Deville und Debray. Aus der Königswasserlösung des Platinerzes fällt man durch Salmiak Platin- und Iridiumsalmiak; das Filtrat wird mit Salpetersäure versetzt zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Schwefelammonium benetzt, mit Schwefel gemengt und nach dem Trocknen das Gemenge in einem Tiegel, der von Kohlen umgeben in einen zweiten Tiegel gestellt worden, gut bedeckt lebhaft rothgeglüht. Der Glührückstand (Pd, Fe^3S^4, Cu^2S, Au, Rh) wird mit conc. NO^5 ausgezogen (welche Fe, Cu und Palladium löst), die Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand rothgeglüht. Aus dem hinterbleibenden Gemenge von Fe^2O^3, CuO und Palladium zieht man die ersteren Oxyde mit mässig conc. Salzsäure aus; das Palladium bleibt ungelöst zurück.

3) Aus Palladiumgold nach Johnson. Man schmelzt den Goldstaub mit gleich viel Silber und etwas Salpeter, entfernt die Schlacken, schmilzt das Metall wieder mit gleichviel Silber, körnt die Legirung sehr fein und kocht sie mit Salpetersäure aus. Durch NaCl fällt man aus der Lösung das Silber, dann durch Zink das Kupfer und Palladium. Der schwarze Niederschlag wird in NO^5 gelöst, die Lösung mit H^3N übersättigt, der Niederschlag (PbO, Fe^2O^3) abfiltrirt und das Filtrat mit HCl sehr schwach angesäuert. Das meiste Pd fällt als gelbes Chlorpalladammonium PdH^3NCl nieder, welches bei'm Glühen reines Palladium hinterlässt. Der Rest des Palladiums wird durch Fe aus der salzsauren Lösung gefällt.

Eigenschaften. Das Palladium ähnelt in Farbe, Härte, Glanz und Geschmeidigkeit dem Platin. Bei'm Glühen des PdCy oder PdH^3NCl hinterbleibt es als graue schwammige Masse, die sich schweissen und zusammenschmelzen lässt; es ist unter den Platinmetallen das schmelzbarste.

Krystallisirt in mikroskopischen weissen, stark glänzenden sechsseitigen Tafeln.

Spec. Gew. des reinen geschmolzen gewesenen, nicht gehämmerten Palladiums = 11,4 bei 22°,5 C. (Deville und Debray).

Zart vertheiltes, im Wasser schwebendes Palladium lässt das Licht mit blutrother Farbe durch.

Das geschmolzene Palladium verschluckt aus der Luft Sauerstoffgas und spratzt im Momente des Erstarrens wie Silber. Palladium, dem Ag nahestehend, ist oxydirbarer als dieses; seine Oberfläche ist deshalb gewöhnlich durch eine sehr dünne Oxydschicht getrübt.

Palladium liefert vor dem Knallgasgebläse geschmolzen grüne Dämpfe, die sich zu einem braunen Staube (PdO + Pd) verdichten.

(Silber verhält sich ähnlich, es gibt dabei gelben Beschlag, der etwas dunkler ist, als der PbO-beschlag.)

Frisch reducirtes metallisch glänzendes Palladium, noch heiss in Leuchtgas gebracht, geräth in's Glühen.

Mit Zinn gibt es die kryst. Legirung Pd^3Sn^2.

In schmelzendem Zink löst sich das Pd, bleibt aber nach Auflösung des Zinks durch HCl rein zurück.

Oxydationsstufen: Suboxyd Pd^2O, Palladoxydul PdO (schwarz), Oxyd PdO^2 (schwarz). Sämmtlich durch Glühhitze für sich reducirbar.

Chlorverbindungen: Palladium löst sich in Königswasser zu dunkelbraunem Chlorid $PdCl^2$; dieses geht bei'm Abdampfen in dunkelbraunes zerfliessliches Chlorür PdCl über. Jodkalium fällt aus der Chlorürlösung schwarzes Jodpalladium PdJ, Ammoniak fleischrothes Palladchlorür-Ammoniak H^3N, PtCl, farblos löslich in Ammoniak; Salzsäure scheidet daraus das gelbe PdH^3NCl ab.

Keine Palladiumverbindung ist officinell; das Palladiumchlorür dient als Reagenz auf Jod.

B. Verbindungen der ersten Ordnung.

Jede der hierher gehörigen Verbindungen besteht aus zwei einfachen Stoffen. Wir theilen sie in folgende Gruppen: 1) Oxyde, 2) Wasserstoffsäuren und Wasserstoffbasen, 3) Chloride, 4) Bromide, und Wasserstoffbasen, 5) Jodide, 6) Sulfide.

I. Oxyde.

Die Gruppe der Sauerstoffverbindungen ist sehr gross und wichtig. Sie zerfällt weiter in a) neutrale Oxyde, b) Säuren, c) Basen.

a) Neutrale Oxyde.

Wasser.

Syn. Hydriumoxyd. Hydrogenium oxydatum. Hydrogenoxyd.

Aqua. Eau. Water.

Formel. HO. Aequivalent = 9.

Vorkommen. Das Wasser bedeckt als Meer-, Fluss- und Quellwasser, sowie in Form von Schnee und Eis den grössten Theil