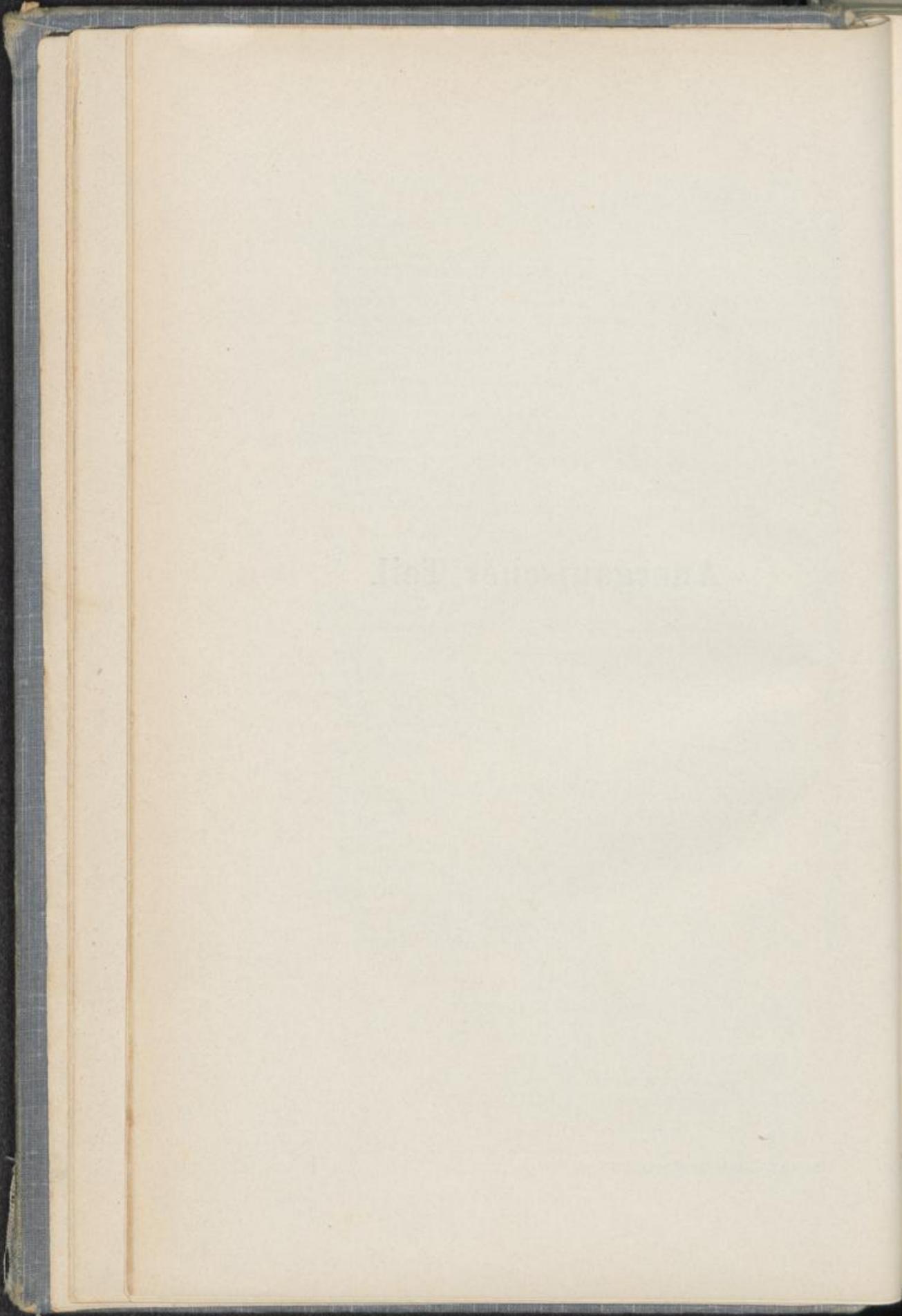


Seite
520
520
524
526
528
530
533
533
534
534
535
535
535
538
538
539
542
546
547
548
551
554
556
566
566
571
571
573
575
579
583
587
592
595
601
604
609
611
616
620
623
626
631
631
631
633
638
640

Anorganischer Teil.



wahr
Nat

Sto
in E
einst
bes
gno

lich
blöc
dafi
wes
Vor
Die
der
spe
Ph

sich
tung
fach
änd
die

dur
änd

Einleitung.

Unter „Natur“ verstehen wir die Summe aller durch unsere Sinne wahrnehmbaren Dinge. Die einzelnen, die Natur bildenden Körper werden Naturkörper genannt.

Die wägbare und raumerfüllende Grundlage aller Körper heißt der Stoff, die Substanz, oder die Materie. Die Erforschung der Materie in Bezug auf innere und äußere Gestaltung, ihre Einteilung nach übereinstimmenden oder abweichenden Merkmalen gehört in das Gebiet der beschreibenden Naturwissenschaften: der Mineralogie und Geognosie, der beschreibenden Botanik und Zoologie, der Anatomie u. a.

Beim genaueren Studium der Naturkörper finden wir, daß sie sämtlich gewissen Veränderungen ausgesetzt sind. Wir sehen, daß Felsblöcke, ja ganze Gebirgsmassen der Verwitterung anheimfallen, wir sehen, daß Pflanzen und Tiere entstehen, wachsen, ableben und schließlich verwesen. Alle diese, fortwährend vor unseren Augen sich abspielenden Vorgänge sind verknüpft mit Veränderungen des Stoffes oder der Materie. Die Erforschung dieser Vorgänge in Bezug auf ihre Ursachen, das Studium der sich dabei etwa ergebenden Gesetzmäßigkeiten, ist die Aufgabe der spekulativen Naturwissenschaften: der Physik, Chemie und der Physiologie.

Beide Wissenschaften also, die Physik und die Chemie, beschäftigen sich mit Veränderungen der Materie, indessen nach verschiedenen Richtungen hin. Es können diese Veränderungen der Materie nämlich zweifache sein: entweder Eigenschaftsänderungen oder Substanzänderungen. Die ersteren behandelt die Physik, die letzteren die Chemie. *Die Chemie beschäftigt sich mit der Stoffform der Stoffe.*

1. Physikalische oder Eigenschaftsänderungen.

Gewisse Veränderungen der Körper sind im allgemeinen weniger durchgreifende; der Stoff des Körpers (die Materie) wird dabei nicht verändert, er bleibt derselbe, nur seine Eigenschaften erfahren eine

Aenderung: der Körper oder die Materie wird in einen anderen Zustand versetzt. Einige Beispiele werden dies klarer machen: Durch Zuführung von Wärme wird Wasser in Dampf verwandelt, welcher sich durch Abkühlung wieder zu Wasser verdichtet, und bei stärkerer Temperaturerniedrigung (bei 0°) kristallisiert das Wasser, d. h. es gefriert zu Eis. Das sind jedenfalls sehr in die Augen springende Veränderungen. Indessen hat dabei die Substanz des Wassers durchaus keine Veränderung erlitten: das flüssige Wasser, der Wasserdampf, das Eis haben substantiell genau die nämliche Zusammensetzung, nur die äußeren Eigenschaften, die Form, der Zustand dieses Körpers, sind andere geworden. — Reiben wir eine Siegellackstange mit einem wollenen Tuche, so sehen wir, daß sie jetzt leichtbewegliche Gegenstände, wie Papierschnitzel, Holundermark, Vogelfedern u. dergl. anzieht, während sie das vorher nicht tat. Indessen sind alle ihre übrigen Eigenschaften die nämlichen geblieben; sie hat durch das Reiben nur eine neue Eigenschaft bekommen: sie ist elektrisch geworden.

Durch Bestreichen mit einem Magneten werden Eisen und Stahl magnetisch, d. h. sie erlangen die Eigenschaft, Gegenstände aus Eisen anzuziehen. Dabei hat aber durchaus keine Substanzänderung stattgefunden, das Eisen ist Eisen, der Stahl ist Stahl geblieben, beide haben durch das Bestreichen mit dem Magneten nur eine neue Eigenschaft gewonnen: sie sind magnetisch geworden; alle übrigen Eigenschaften aber sind sich so durchaus gleich geblieben, dass man magnetisches Eisen von unmagnetischem überhaupt nur durch einen hierauf gerichteten Versuch unterscheiden kann.

Das aber haben alle genannten Veränderungen der Materie mit einander gemein, daß sie sämtlich nur vorübergehende sind. Um Wasser in Dampf zu verwandeln, Siegellack elektrisch, Eisen magnetisch zu machen, ist die Einwirkung einer bestimmten Ursache nötig; hört diese auf, so gehen die betreffenden Körper allmählich wieder in ihren ursprünglichen Zustand zurück: der Wasserdampf wird wieder zu Wasser, der Siegellack wird wieder unelektrisch, das magnetische Eisen wird wieder unmagnetisch. Wir können daher verallgemeinernd sagen: Die Physik beschäftigt sich mit den vorübergehenden oder Eigenschaftsänderungen der Materie.

2. Chemische oder substantielle Aenderungen.

Während die im vorhergehenden beschriebenen physikalischen Aenderungen der Materie als mehr äußere sich herausstellten, sind die chemischen oder substantiellen Aenderungen viel durchgreifendere, das innere Wesen der Materie selbst treffende. Bei ihnen beschränkt sich die Aenderung nicht auf eine oder einige Eigenschaften, sondern der Stoff, der

ganz
liegen
oxyd.
aus a
nicht
weiter
Misch
grüne
unter
Schw
wir d
hande
einfac
nicht
Erhi
begin
Erkal
Körp
schaf
Eisen
kohle
Schw
einer
der I
liche
Eige
Reak
groß
ein g
Vere
gebil

ein
währ
auch
in e
rote
Quec
Eige

unte
der
blei

ganze Körper wird ein anderer. — Lassen wir Eisen an feuchter Luft liegen, so rostet es, d. h. es überzieht sich mit einer Schicht von Eisenoxyd. Dieses weicht in allen seinen Eigenschaften von dem Eisen durchaus ab; es ist ein rotbraunes Pulver, unschmelzbar und wird vom Magneten nicht angezogen. Seinen äußeren Eigenschaften nach würde niemand ohne weiteres einen so nahen Verwandten des Eisens in ihm vermuten. — Mischen wir Eisenpulver mit Schwefelblumen, so erhalten wir ein grau-grünes Pulver, welches dem unbewaffneten Auge einheitlich erscheint; unter dem Mikroskop aber sehen wir deutlich die Eisenteilchen neben den Schwefelteilchen liegen. Und durch Anwendung eines Magneten können wir dem Gemenge alles Eisen entziehen; ebenso können wir durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff allen Schwefel herauslösen. Durch das einfache Mischen also haben beide Körper eine durchgreifende Aenderung nicht erfahren. Das Eisen ist Eisen, der Schwefel ist Schwefel geblieben. Erhitzen wir dagegen ein solches Gemisch in einem Reagensrohre, so beginnt die Masse nach einiger Zeit plötzlich zu erglühen, und nach dem Erkalten zeigt es sich, daß Eisen und Schwefel sich zu einem neuen Körper, zu Schwefeleisen, vereinigt haben, welches in seinen Eigenschaften von den vorher genannten durchaus abweicht. Es kann ihm das Eisen weder durch den Magneten, noch der Schwefel durch Schwefelkohlenstoff entzogen werden; auch unter dem Mikroskop lassen sich weder Schwefel- noch Eisenteilchen nachweisen. Kurz wir haben es hier mit einer ganz neuen Substanz zu tun. — Entzünden wir Phosphor an der Luft, so verbrennt er und verwandelt sich in eine weiße, federnähnliche Masse. Diese zeigt vom angewendeten Phosphor sehr verschiedene Eigenschaften; sie löst sich in Wasser und erteilt diesem eine saure Reaktion, auch ist sie nicht brennbar; alles Eigenschaften, welche eine große Verschiedenheit vom Phosphor dartun. In der Tat hat sich auch ein ganz neuer Körper, das Phosphorsäureanhydrid, und zwar durch Vereinigung des Phosphors mit dem in der Luft enthaltenen Sauerstoff gebildet. —

Haben wir in den angeführten Beispielen gezeigt, daß durch Vereinigung mehrerer Körper neue entstanden sind, so darf nicht unerwähnt gelassen werden, daß substantielle oder chemische Aenderungen auch dadurch hervorgerufen werden können, daß zusammengesetzte Körper in einfachere zerlegt werden. — So zerfällt z. B. durch Erhitzen das rote Quecksilberoxyd (*Hydrargyrum oxydatum rubrum*) in metallisches Quecksilber und Sauerstoff, beides Körper, welche in ihren sämtlichen Eigenschaften von dem erstgenannten völlig abweichen.

Alle diese eben beschriebenen substantiellen Aenderungen der Materie unterscheiden sich von den physikalischen oder Eigenschaftsänderungen der Materie dadurch, daß sie nicht wie diese vorübergehende, sondern bleibende sind. Der Rost wird sich von selbst nicht in metallisches

Eisen, das Schwefeleisen ohne eine darauf gerichtete, planmäßige Operation nicht in Eisen und Schwefel zurückverwandeln. Das einmal gebildete Phosphorsäureanhydrid wird freiwillig nicht mehr Phosphor werden, und ebenso verbinden sich unter gewöhnlichen Verhältnissen Quecksilber und Sauerstoff nicht miteinander zu Quecksilberoxyd. — Wir können daher auch sagen: Die Chemie beschäftigt sich mit den substantiellen oder bleibenden Aenderungen der Materie.

Eine scharfe Grenze zwischen beiden Wissenschaften, zwischen Physik und Chemie, läßt sich allerdings nicht ziehen; es gibt im Gegenteil Gebiete genug, welche von beiden Wissenschaften gemeinsam bebaut werden, so daß zahlreiche Fragen ihre Bearbeitung und Förderung gleichzeitig durch die Chemie sowohl wie durch die Physik erfahren.

Wie in anderen Wissenschaften, so hat auch in der Chemie eine Art Arbeitsteilung allmählich sich herausgebildet, und je nach den Zielen, welche diese Wissenschaft verfolgt, unterscheiden wir sie als analytische, synthetische und theoretische, technische oder angewandte Chemie.

Die analytische Chemie stellt sich die Aufgabe, zusammengesetzte Körper qualitativ und quantitativ in ihre Bestandteile zu zerlegen; die synthetische Chemie hat zur Aufgabe, aus vorhandenen Stoffen neue Körper darzustellen, oder bekannte auf möglichst rationelle Weise zu gewinnen. Das Ziel der theoretischen Chemie ist: die Ursachen der Substanzveränderungen aufzufinden und festzustellen, also die Gesetze zu erforschen, nach welchen die chemischen Prozesse sich abspielen. — Die technische oder angewandte Chemie macht die von allen anderen Zweigen der Chemie gemachten Forschungen und Erfahrungen der Industrie und Praxis zugänglich und verwertet sie praktisch.

Auch hier sind natürlich schroffe Grenzen nicht gezogen, und jeder, welcher sich mit Chemie beschäftigt, sieht bald ein, daß er, um etwas leisten zu können, in jeder dieser Disziplinen einer Grundlage bedarf, auf welcher er weiter bauen kann.

Gelangen Eigenschaftsänderungen der Materie (vorübergehende) oder Substanzänderungen derselben (bleibende) zu unserer sinnlichen Wahrnehmung, so nennen wir das eine Erscheinung; und zwar heißt die Wahrnehmung einer Eigenschaftsänderung eines Körpers eine physikalische, die Wahrnehmung einer stofflichen Aenderung eines Körpers eine chemische Erscheinung. — Es sind also das Verdampfen und Gefrieren des Wassers, das Elektrischwerden des Siegellacks, das Magnetischwerden des Eisens physikalische Erscheinungen, dagegen das Rosten des Eisens, das Verbrennen von Schwefel oder Phosphor chemische Erscheinungen.

Eine Erscheinung tritt nur dann ein, wenn sämtliche Bedingungen zu ihrem Entstehen vorhanden sind. So wird das Eisen im allgemeinen nur dann magnetisch, wenn es mit einem Magneten zusammengebracht wird; Siegellack, Glas, Schwefel werden nur dann elektrisch, wenn sie mit geeigneten Medien gerieben werden. Wasser verdampft erst dann, wenn ihm Wärme zugeführt wird. Eisen rostet nur in Berührung mit feuchter Luft, in trockener bleibt es vollkommen metallisch blank. — Phosphor und Schwefel verbrennen erst dann, wenn ihnen bei Gegenwart von Sauerstoff die nötige Wärme zugeführt worden ist, d. h. wenn sie auf ihre Entzündungstemperatur gebracht worden sind. — Fehlt auch nur eine für das Zustandekommen einer Erscheinung wesentliche Bedingung, so tritt die Erscheinung nicht ein. In der Natur kann es nun vorkommen, daß alle für das Entstehen einer Erscheinung notwendigen Bedingungen vorhanden sind; in einem solchen Falle tritt dann auch die betreffende Erscheinung ein. So kann es sich z. B. in vulkanischen Gegenden ereignen, daß Schwefel zu brennen anfängt; indessen ist das Zusammenreffen aller dazu nötigen Voraussetzungen immer nur ein zufälliges, und gerade dieses zufällige Eintreffen der bedingenden Umstände ist in dem Worte Erscheinung ursprünglich enthalten. — Versuchen wir dagegen künstlich eine Erscheinung dadurch herbeizuführen, daß wir alle zu ihrem Eintreten notwendigen Bedingungen schaffen, so stehen wir nicht mehr vor einer bloßen Erscheinung, sondern vor dem Experiment. Letzteres ist also eine Erscheinung, welche durch künstliche Mittel herbeigeführt wurde. Und gerade der Umstand, daß die Chemie über das Experiment gebietet, hat diese Wissenschaft auf diejenige Stufe erhoben, welche sie gegenwärtig einnimmt. Wie wenigen Leuten wäre es vergönnt, die Erscheinung des brennenden Schwefels durch eigene Anschauung kennen zu lernen, falls sie darauf beschränkt wären, zu warten, bis irgendwo in der Natur einmal welcher brennte; durch das Experiment aber kann sich jeder die nämliche Erscheinung so oft vorführen, als ihm Lust und Mittel nur erlauben.

Das Gesetz der Erhaltung der Substanz.

Wenn wir bei chemischen Vorgängen die Mengenverhältnisse der sich bildenden Körper mit den Gewichten der angewendeten Substanzen vergleichen, so finden wir, daß das Gewicht der gebildeten Körper stets gleich ist der Summe der Gewichte aus den angewendeten Substanzen; es findet, mit anderen Worten, bei chemischen Prozessen niemals ein Substanzverlust statt. So geben z. B. 56 Tl. Eisen und 32 Tl. Schwefel genau 88 Tl. Schwefeleisen; 200 Tl. Quecksilber und 32 Tl. Schwefel geben genau 232 Tl. Schwefelquecksilber oder Zinnober. Diese Exempel sind sehr einfache.

In vielen Fällen aber scheint es, als ob bei chemischen Vorgängen das Gesetz der Erhaltung der Materie nicht eingehalten würde. Dies sehen wir z. B. bei allen Verbrennungserscheinungen. Große Mengen Holz und anderer Pflanzenteile (um ein bekannteres Beispiel zu wählen) scheinen bei dem Verbrennungsprozess spurlos zu verschwinden, nur eine winzige, in gar keinem Verhältnis zu der angewendeten Substanz stehende Menge Asche bleibt zurück. Hier scheint also ein Teil der Substanz verschwunden zu sein; indessen ist dies doch nur scheinbar der Fall.

Gehen wir nämlich der Sache auf den Grund, so nehmen wir wahr, daß bei dem Verbrennungsprozess der bei weitem größte Teil des festen Holzes sich in gasförmige Produkte (Kohlensäure und Wasserdampf) umgewandelt hat, und wenn wir nun versuchen, diese letzteren aufzufangen und zu wägen, so finden wir die überraschende Tatsache, daß das Gewicht der Summe der Verbrennungsprodukte + demjenigen der Asche bei weitem größer ist als das Gewicht des angewendeten Holzes. — Abermals eine Tatsache, die mit dem Gesetze der Erhaltung der Substanz im Widerspruche steht. Aber auch hier nur scheinbar. Das gefundene Plus rührt nämlich her von dem Sauerstoff, welcher sich, wie bei allen Verbrennungen, mit den Elementarbestandteilen des Holzes vereinigt und den Kohlenstoff zu Kohlensäure, den Wasserstoff zu Wasser verbrannt hat. In den Verbrennungsprodukten lassen sich durch die Analyse die vorher vorhanden gewesenen Quantitäten des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und der anderen Elemente exakt wiederfinden, so daß trotz des anscheinend vorhandenen Widerspruches das Gesetz von der Erhaltung der Substanz auch in diesem Falle eine glänzende Bestätigung findet.

Das Gesetz der Erhaltung der Materie ist ein Fundamentalgesetz, auf welches alle Anschauungen der neueren Chemie gegründet sind. Es wurde gegen Ende des achtzehnten Jahrhunderts von *Lavoisier*, welcher zuerst den Verbrennungserscheinungen die richtige Deutung gegeben hatte, aufgestellt, nachdem in Deutschland *Benj. Richter* ihm den Weg dazu geebnet hatte. Auf die Entwicklung der damaligen chemischen Wissenschaft war die Erkenntnis der Richtigkeit dieses Gesetzes von der weittragendsten Bedeutung. Durch dasselbe wurde die Chemie, allerdings nicht ohne Kämpfe, aus den mystischen, dunklen Anschauungen aufgerüttelt und in neue, frische Bahnen gelenkt.

Das Gesetz der Erhaltung der Materie hat auch heute noch, trotz mancher Beobachtungen, die ihm scheinbar widersprechen, seine volle Gültigkeit. Dies zu betonen ist deshalb von Wichtigkeit, weil dieses Gesetz als die Grundlage der heutigen Chemie zu betrachten ist.

I. Allgemeiner Teil.

Die Materie ist kein einfacher Körper; die Bemühungen, welche darauf abzielten, sie in ihre Urbestandteile zu zerlegen, haben bis jetzt etwa 75 mit Sicherheit bekannte Grundstoffe oder Elemente ergeben, aus welchen sich die Materie zusammensetzt. „Ein Element ist ein solcher Körper, welcher beim jeweiligen Stande der chemischen Wissenschaft in einfachere nicht zerlegt werden kann.“ Mit dieser Erklärung des Wortes Element ist der Begriff desselben für alle Zeiten festgelegt. Sollten auch, was nicht unmöglich, ja sogar wahrscheinlich ist, im Verlaufe der Zeit einige der gegenwärtig noch für Elemente geltenden Stoffe als zusammengesetzte erkannt werden, so würden sie eben nach dieser Erklärung aus der Reihe der Elemente gestrichen, und ihre einfacheren Bestandteile würden an ihre Stelle aufgenommen werden.

Die Elemente bestehen aus Atomen.

Verschiedenartige Gründe haben mit Notwendigkeit zu der Annahme geführt, daß die Teilbarkeit der Materie eine Grenze haben müsse, daß man bei fortgesetzter Teilung schließlich einmal zu Massenteilchen gelangen muß, welche sich als nicht mehr teilbar erweisen. Diese Körperchen heißen Atome (von α priv. und $\tau\acute{\epsilon}\mu\nu\omega$ schneide). Wir stellen sie uns vor als außerordentlich klein, als ausgestattet mit chemischer Energie oder Verbindungsfähigkeit, und nehmen vorläufig an, daß nach der Anzahl der bekannten Elemente 75 verschiedene Arten von Atomen existieren. Die Elemente setzen sich nur aus gleichartigen Atomen zusammen, und auf der den Atomen inwohnenden Individualität beruhen die besonderen Eigenschaften bzw. Verschiedenheiten der Elemente.

Durch Vereinigung gleichartiger Atome miteinander entstehen also die Elemente; so bilden z. B. Wasserstoffatome das Element Wasserstoff, Chloratome das Element Chlor, Schwefelatome das Element Schwefel, u. s. w. Durch Vereinigung verschiedenartiger Atome entstehen die chemischen Verbindungen. So geben Wasserstoffatome und Chloratome die chemische Verbindung Chlorwasser-

stoff, Wasserstoffatome und Schwefelatome die Verbindung Schwefelwasserstoff, Chloratome und Silberatome die Verbindung Chlorsilber u. s. w. Umgekehrt können wir nun definieren:

Ein Element ist ein solcher Körper, der nur aus gleichartigen Atomen besteht, eine chemische Verbindung ist ein solcher Körper, der aus ungleichartigen Atomen besteht. Die Atome, so nehmen wir an, sind im freien Zustande nicht existenzfähig; sie haben das Bestreben, sich zu größeren Atomgruppen, zu Molekülen (von *molecula*, dem Diminutiv von *moles* = Masse) zu vereinigen, welche letztere dann im freien Zustande existenzfähig sind. Vereinigen sich nun gleichartige Atome zu solchen Atomgruppen, so erhalten wir die Moleküle der Elemente; tritt dagegen eine Vereinigung ungleichartiger Atome ein, so erhalten wir die Moleküle der chemischen Verbindungen.

Wir müßten mit der Definition dieser Begriffe umso mehr uns eingehend beschäftigen, als es für den Anfänger etwas schwierig ist, sich in diese Verhältnisse hineinzudenken, und weil ohne ihre genaue Kenntnis das Verständnis für chemische Tatsachen kaum möglich ist.

Element:

Stoff, der sich mit
anderen Stoffen
unveränderlich
aufeinander
verbindet.

Unter einem Molekül verstehen wir „diejenige geringste Menge eines Elementes oder einer chemischen Verbindung, welche im freien Zustande existierend gedacht werden kann“. Es läßt sich z. B. annehmen, daß die geringste, frei existenzfähige Menge Chlor einer Formel Cl_2 entspricht, mit anderen Worten aus zwei Atomen Chlor besteht; desgleichen können wir annehmen, daß die geringste, frei existierende Menge Wasserstoff der Formel H_2 entspricht. Wir drücken damit aus, daß weniger als 2 H-Atome, also beispielsweise ein H-Atom, im freien Zustande nicht vorkommen können. Noch schärfer prägt sich dies bei den Molekülen der chemischen Verbindungen aus; wir nehmen gegenwärtig an, daß die geringste, im freien Zustande existenzfähige Menge Salzsäure der Formel HCl entspricht, d. h. daß das Molekül der Salzsäure aus je einem Atom Wasserstoff und Chlor besteht, welche beide sich zu einem Molekül Chlorwasserstoff oder Salzsäure vereinigt haben. Wollte man diesem Atomkomplex eines der Atome entziehen, so würde dadurch die Verbindung Chlorwasserstoff zu existieren aufhören, denn die geringste Menge dieses Körpers besteht eben aus 1 Atom Chlor und 1 Atom Wasserstoff, und dem Molekül Chlorwasserstoff (HCl) kann kein Atom entzogen werden, ohne daß es eben aufhört Chlorwasserstoff (HCl) zu sein.

Das Molekül des Wassers denken wir uns zusammengesetzt aus 2 Atomen Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff und schreiben ihm damit die Formel H_2O zu; wollten wir diesem Molekül eines der Atome entziehen, so würde die Verbindung eben aufhören, Wasser zu sein, da jedes Molekül Wasser unter allen Umständen aus 2 Wasserstoffatomen und 1 Sauerstoffatom bestehen muß.

Die hier angeführten Beispiele werden vorläufig zum Verständnis genügen; übrigens wird auf diesen Gegenstand im weiteren Verlaufe wiederholt zurückgegriffen werden. — Es wirft sich nun die Frage auf: was sind im Gegensatze zu den Molekülen die Atome?

Wir hatten vorhin bemerkt, daß die Atome im freien Zustande als nicht existenzfähig gedacht werden müssen, daß dieselben vielmehr das Bestreben haben, sich untereinander zu größeren Atomkomplexen zu vereinigen und auf diese Weise die im freien Zustande existenzfähigen Moleküle geben. „Ein Atom ist demnach diejenige kleinste Menge eines Elementes, welches im stande ist, eine chemische Verbindung einzugehen.“ Unter dem Zeichen Cl verstehen wir z. B. die kleinste Menge Chlor, welche mit anderen Elementaratomem zu einer Verbindung sich vereinigen kann, z. B. mit einem Atom Wasserstoff zu Chlorwasserstoff. — Es erscheint an dieser Stelle mit Rücksicht auf den Anfänger nicht überflüssig, besonders hervorzuheben, daß man von Molekülen sowohl bei Elementen als auch bei chemischen Verbindungen sprechen kann; daß aber Atome einzig und allein von Elementen sich herleiten. Ein Atom einer chemischen Verbindung, z. B. ein Atom Wasser, ist nach den gegenwärtig geltenden Anschauungen aus dem Grunde nicht denkbar, weil die einfachste Verbindung mindestens schon aus zwei (ungleichartigen) Atomen bestehen muß. Es wäre deshalb ein grober Verstoß und würde auf mangelndes Verständnis schließen lassen, wollte jemand z. B. von einem Atom Salzsäure oder Schwefelsäure oder irgend einer anderen chemischen Verbindung reden.

Die chemische Nomenklatur.

Wie wir sahen, entstehen die chemischen Verbindungen durch Vereinigung ungleichartiger Elementaratome zu Molekülen. — Als zu Anfang dieses Jahrhunderts durch die bahnbrechenden Arbeiten von *Lavoisier*, *Scheele*, *Priestley*, *Berzelius* und anderer die chemische Forschung lebhaftere Anregung erfahren hatte, als im Verlaufe kurzer Zeit die Zahl der neu dargestellten Körper beständig anwuchs, als man begann, die chemischen Prozesse schrittweis zu verfolgen und von einheitlichen Gesichtspunkten aus zu betrachten, da stellte sich das Bedürfnis heraus, diejenigen Vorgänge, welche man bei den Arbeiten im Laboratorium beobachtet hatte, auch durch Schriftzeichen darzustellen. — Dieses Bedürfnis stand im engsten Zusammenhange mit den am Ende des 18. Jahrhunderts erhaltenen Aufklärungen über die Natur der Materie: daß dieselbe aus einfachen Grundstoffen oder Elementen bestehe, welche ihrerseits aus Atomen sich zusammensetzen, daß endlich die chemischen Verbindungen durch Zusammentreten von ungleichartigen Atomen entstehen.

Schon einige Jahrhunderte früher hatten sich die Alchimisten bei ihren Arbeiten gewisser kabbalistischer Zeichen bedient, auf deren Grundlage nun eine Art chemischer Zeichenschrift entstand. Jedes Elementaratom erhielt ein eigenes Zeichen, und durch Zusammenstellung der Zeichen der betreffenden Elementaratome drückte man schließlich auch die Zusammensetzung der chemischen Verbindungen aus. Indessen war diese Zeichensprache immer noch eine sehr unvollkommene und schwerfällige, wie nachstehende Zusammenstellung der graphischen Symbole einiger Elemente und chemischer Verbindungen zeigen wird.

Atomzeichen		Atomzeichen ¹⁾	
Sauerstoff	○	Wasser	○ ○
Wasserstoff	⊙	Ammoniak	⊙ ⊙
Stickstoff	⊕	Kohlensäure	● ○ ●
Kohlenstoff	●	Salpetersäure	○ ⊕ ○
			○

Obgleich diese Symbole der Atome uns gegenwärtig etwa wie eine alte Keilschrift vorkommen, so stellten sie doch einen wesentlichen Fortschritt dar; immerhin aber muß ihre Benützung eine sehr schwerfällige gewesen sein, namentlich als die Zahl der bekannten Elemente gegen Anfang des 19. Jahrhunderts sehr rasch wuchs (*Lavoisier*, 1743 bis 1794, kannte nur 17 Elemente).

Da machte um das Jahr 1818 der schwedische Chemiker *Berzelius* den Vorschlag, als Symbole für die Elemente die Anfangsbuchstaben ihrer lateinischen Benennungen zu wählen; in denjenigen Fällen, in welchen zwei Elemente den nämlichen Anfangsbuchstaben haben, sollte zu ihrer Unterscheidung außerdem noch der zweite, dritte oder vierte Buchstabe hinzugefügt werden. Es sollte also symbolisch geschrieben werden

für Hydrogenium = H	für Baryum = Ba
„ Oxygenium = O	„ Magnesium = Mg
„ Nitrogenium = N	„ Mangan = Mn
„ Carboneum = C	„ Stannum = Sn.

Diese Schreibweise fand bald allgemein Anklang und ist auch die noch heute gebräuchliche.

Gleichzeitig fand noch eine Ausdehnung in der Anwendung dieser symbolischen Schriftzeichen statt. Es war seit *Benj. Richter* und *Lavoisier* mit Sicherheit erwiesen worden, daß die chemischen Verbindungen stets nach ganz bestimmten Gewichtsverhältnissen entstehen, daß ferner bei Zerlegung von Verbindungen die erhaltenen einfacheren Körper in ebenfalls ganz bestimmten Gewichtsverhältnissen auftreten.

¹⁾ Damals wurde ein Unterschied zwischen Atom und Molekül noch nicht gemacht, ebenso hatte man auch von der Zusammensetzung vieler Verbindungen nicht ganz zutreffende Ansichten.

So vereinigen sich z. B. 200 Gewichtsteile Quecksilber mit 16 Gewichtsteilen Sauerstoff zu 216 Gewichtsteilen Quecksilberoxyd, und diese 216 Gewichtsteile Quecksilberoxyd zerfallen beim Erhitzen wiederum in 200 Gewichtsteile Quecksilber und 16 Gewichtsteile Sauerstoff. Da entsprechende Verhältnisse bei allen Elementen ermittelt wurden, so einigte man sich dahin, daß die Symbole gleichzeitig diejenigen relativen Gewichtsverhältnisse ausdrücken sollten, in denen die Elemente sich untereinander verbinden.

Wenn man aber eine Anzahl verschiedener Größen miteinander vergleichen (d. h. messen) will, so bedarf man hierzu zunächst eines bestimmten Maßstabes, d. h. einer Maßeinheit.

Als Maßeinheit wurde eine lange Reihe von Jahren ausschließlich der Wasserstoff ($H = 1$) benützt. Es drückt also das Symbol Cl diejenige Menge Chlor aus, welche sich mit einer Gewichtseinheit Wasserstoff verbindet, und da diese Menge = 35,5 Einheiten beträgt, so ist das Verbindungsgewicht des Chlors mithin 35,5.

Es verbinden sich also die Elemente untereinander nach gewissen, ein für alle Male feststehenden Gewichtsverhältnissen. Dies war das Resultat der auf *Lavoisiers* und Anderer Arbeiten fundierten Forschungen. Was lag näher, als zugleich diese Gewichtsmengen mit den Atomen zusammenzuwerfen und anzunehmen, jede so gefundene Verbindungszahl entspreche einem Elementaratom? Indessen erwies sich diese Annahme doch bald als unhaltbar, da es sich zeigte, daß ein und dasselbe Element sich mit verschiedenen Mengen eines anderen vereinigen könne, welche allerdings untereinander in einfachen Verhältnissen stehen. So verbinden sich 32 Gewichtsteile Schwefel mit 32, aber auch mit 48 Gewichtsteilen Sauerstoff. 28 Gewichtsteile Stickstoff vereinigen sich mit 16, oder 32, oder 48, oder 80 Gewichtsteilen Sauerstoff.

Eine einfache Betrachtung zeigt, daß alle diese Zahlen untereinander in einfachen Verhältnissen stehen. 32 Gewichtsteile Schwefel z. B. verbinden sich mit 2×16 oder 3×16 Gewichtsteilen Sauerstoff, 28 Gewichtsteile Stickstoff vereinigen sich mit 1×16 , oder 2×16 , oder 3×16 oder 5×16 Gewichtsteilen Sauerstoff. Man fand sich daher genötigt, das oben angeführte Gesetz etwas zu modifizieren; es erhielt seinen weiteren Ausbau in dem schon 1807 von *Dalton* aufgestellten „Gesetze der multiplen Proportionen“. Dasselbe lautet: „Die Elemente verbinden sich untereinander nach bestimmten, konstanten Gewichtsverhältnissen (d. h. nach ihren Atomgewichten) oder nach den Multiplen derselben.“

Auf diesen Grundlagen hat sich allmählich die gegenwärtig gültige, sogenannte atomistische Molekulartheorie entwickelt. Dieselbe nimmt für jedes Elementaratom ein Verbindungsgewicht an, welches ihm sozusagen angeboren ist und welches man bemüht ist, durch immer erneute Forschung

Atomgewicht (Molekulargewicht) kleinste Gewichtsteil eines Elementes, findet in einer gewisss. Verbindung vor.

Verbindungsverhältnisse. *Relative Gewichtsteile, bezogen auf O = 16,00*

Atomgewicht: möglichst sicher festzustellen. Als Atomgewicht wird diejenige kleinste Menge eines Elementes angenommen, welche man bisher — den Wasserstoff als 1 (bezw. den Sauerstoff als 16,0) angenommen — in irgend einer Verbindung aufgefunden hat.

Molekulargewicht: Es drücken also die Atomgewichte diejenigen relativen Gewichtsmengen aus, nach welchen sich die Elemente untereinander verbinden. So vereinigt sich 1 Gewichtsteil Wasserstoff $H = 1$ mit 35,5 Gewichtsteilen Chlor, $Cl = 35,5$; es resultieren dabei 36,5 Gewichtsteile der Verbindung Chlorwasserstoff. — 23 Gewichtsteile Natrium vereinigen sich mit 35,5 Gewichtsteilen Chlor zu 58,5 Gewichtsteilen der Verbindung Chlornatrium. Und gerade so, wie die Vereinigung der Elemente nach feststehenden Gewichtsverhältnissen vor sich geht, so sind auch die relativen

Formelgewicht: Gewichtsmengen der entstehenden chemischen Verbindungen immer konstante. 1 Gewichtsteil Wasserstoff und 35,5 Gewichtsteile Chlor geben immer 36,5 Gewichtsteile Chlorwasserstoff; 23 Gewichtsteile Natrium und 35,5 Gewichtsteile Chlor geben immer 58,5 Gewichtsteile Chlornatrium.

Die im vorstehenden mitgeteilten Beispiele ergeben sich unter Zugrundelegung der sogenannten „abgerundeten Atomgewichte“. In diesen ist vorausgesetzt, daß der Formel $H_2 + O$ entsprechend sich 2,00 Gewichtsteile Wasserstoff mit 16,00 Gewichtsteilen Sauerstoff verbinden. Diese Annahme ist indessen nach den genaueren Bestimmungen der letzten Jahre nicht aufrecht zu erhalten. Es hat sich vielmehr gezeigt, daß 2 Gewichtsteile Wasserstoff sich mit 15,88 Gewichtsteilen Sauerstoff verbinden. Nimmt man also das Atomgewicht des Wasserstoffs zu 1,00 an, so ist dasjenige des Sauerstoffs = 15,88. Setzt man dagegen als Atomgewicht des Sauerstoffs die ganze Zahl 16,00 ein, so ist das Atomgewicht des Wasserstoffs, wie jeder leicht berechnen kann, = 1,01. Aehnliche Verhältnisse ergeben sich auch für die anderen Elemente. Man erhält also, je nachdem man als Maßeinheit $H = 1$ oder $O = 16$ einsetzt, zwei untereinander merklich verschiedene Zahlenreihen.

Die gegenwärtig angenommenen Atomzahlen mit internationaler Gültigkeit gehen von der Maßeinheit $O = 16,00$ aus.

Geschichtliches. Als Maßeinheit wurde zunächst der Sauerstoff ($O = 1$) aufgestellt. Diese Maßeinheit wurde indes bald wieder verlassen, weil die so erhaltenen Zahlen für viele Elemente nur Bruchteile einer ganzen Zahl und aus diesem Grunde unbequem waren. Man wählte deshalb später den Wasserstoff als Maßeinheit ($H = 1$), und dieser Maßstab hat sich fast ein Jahrhundert lang in Geltung erhalten. Die unter Zugrundelegung dieses Maßstabes ($H = 1$) erhaltenen Zahlen waren deswegen sehr bequem, weil sie sämtlich Multiple der Zahl 1 und, von wenigen Ausnahmen abgesehen, auch ganze Zahlen waren (die sog. „abgerundeten Atomgewichte“).

Seit den letzten 20 Jahren hat sich in dieser Beziehung eine Wandlung vollzogen: die mit verbesserten Methoden ausgeführten „Revisionen der Atomgewichte“ haben gezeigt, daß auch unter Zugrundelegung des Maßstabes ($H = 1$) die genauen Verhältniszahlen für die meisten der Elemente nicht ganze Zahlen, sondern Bruchzahlen sind.

relatives Gewicht bezogen auf O = 16,00
Molekulargewicht
Formelgewicht
Atomgewicht
in H₂SO₄
2,00 H = 2,00
16,00 O = 16,00
18,00 H₂SO₄
in H₂O
2,00 H = 2,00
8,00 O = 8,00
10,00 H₂O

Von der Rechnung Die hier

- Aluminium
- Antimon
- Argon
- Arsen
- Baryum
- Beryllium
- Blei
- Bor
- Brom
- Caesium
- Calcium
- Cerium
- Chlor
- Chrom
- Eisen
- Erbium
- Fluor
- Gallium
- Germanium
- Gold
- Helium
- Indium
- Iridium
- Jod
- Kadmium
- Kalium
- Kobalt
- Kohlenstoff
- Kupfer
- Lanthan
- Lithium
- Magnesium
- Mangan
- Molybdän
- Natrium
- Neodym

nächst
 Werte
 Atom
 nicht
 Zusar
 schen
 Atom
 den I
 prakt
 das

Tabelle der Atomgewichte.

Von der internationalen Atomgewichtskommission aufgestellt. Für alle praktischen Rechnungen zu benützen. Auf das Atomgewicht des Sauerstoffs ($O = 16$) bezogen. Die hier aufgeführten Atomgewichte stimmen mit denjenigen des Deutschen Arzneibuchs, IV. Ausgabe von 1900, überein.

Element	Atomzeichen (Symbol)	Atomgewicht	Element	Atomzeichen (Symbol)	Atomgewicht
Aluminium	Al	27,1	Neon	Ne	20
Antimon	Sb	120	Nickel	Ni	58,7
Argon	A	40	Niobium	Nb	94
Arsen	As	75	Osmium	Os	191
Baryum	Ba	137,4	Palladium	Pd	106
Beryllium	Be	9,1	Phosphor	P	31
Blei	Pb	206,9	Platin	Pt	194,8
Bor	B	11	Praseodym	Pr	140
Brom	Br	79,96	Quecksilber	Hg	200,3
Caesium	Cs	133	Rhodium	Rh	103
Calcium	Ca	40	Rubidium	Rb	85,4
Cerium	Ce	140	Ruthenium	Ru	101,7
Chlor	Cl	35,45	Samarium	Sa	150
Chrom	Cr	52,1	Sauerstoff	O	16
Eisen	Fe	56	Scandium	Sc	44,1
Erbium	Er	166	Schwefel	S	32,06
Fluor	F	19	Selen	Se	79,1
Gallium	Ga	70	Silber	Ag	107,93
Germanium	Ge	72	Silicium	Si	28,4
Gold	Au	197,2	Stickstoff	N	14,04
Helium	He	4	Strontium	Sr	87,6
Indium	In	114	Tantal	Ta	183
Iridium	Ir	193	Tellur	Te	127
Jod	J	126,85	Thallium	Tl	204,1
Kadmium	Cd	112	Thorium	Th	232
Kalium	K	39,15	Titan	Ti	48,1
Kobalt	Co	59	Uran	U	239,5
Kohlenstoff	C	12	Vanadin	V	51,2
Kupfer	Cu	63,6	Wasserstoff	H	1,01
Lanthan	La	138	Wismut	Bi	208,5
Lithium	Li	7,03	Wolfram	W	184
Magnesium	Mg	24,36	Ytterbium	Yb	173
Mangan	Mn	55	Yttrium	Y	89
Molybdän	Mo	96	Zink	Zn	65,4
Natrium	Na	23,05	Zinn	Sn	118,5
Neodym	Nd	144	Zirkonium	Zr	90,6

Dies führte zur Aufstellung der sog. „revidierten Atomgewichte“, bei denen zunächst wiederum der Wasserstoff ($H = 1$) als Maßeinheit beibehalten worden war.

Seit 1898 hat man wieder auf den Sauerstoff als Maßeinheit, aber mit dem Werte $O = 16$ (nicht $O = 1$), zurückgegriffen. Der Grund dafür lag darin, daß die Atomgewichtszahlen der meisten Elemente aus deren Sauerstoffverbindungen und nicht aus deren Wasserstoffverbindungen erschlossen worden sind, also im engsten Zusammenhang mit dem Sauerstoff stehen. Von dem Vorstand der Deutschen Chemischen Gesellschaft wurde eine internationale Kommission eingesetzt, welche eine Atomgewichtstafel mit internationaler Gültigkeit ausgearbeitet hat, die einer dauernden Kontrolle unterliegt. Die in dieser Tafel enthaltenen Atomgewichte sind allen praktischen Berechnungen zu Grunde zu legen und sind auch diejenigen, welche das Deutsche Arzneibuch für seine Berechnungen anzuwenden vorgeschrieben hat.

Diese sog. internationalen Atomgewichte werden in diesem Buche bei allen wirklichen Rechnungen benützt werden, während bei den bisher gemachten didaktischen Ausführungen im Interesse des Anfängers die abgerundeten Atomzahlen benützt worden sind.

Wie wir gesehen haben, besitzen die Atome die Neigung, sich miteinander zu verbinden und zu Molekülen zusammenzutreten; bei diesem Vorgange behalten sie eine ihrer wichtigsten Eigenschaften, nämlich ihr Gewicht, und die Summe der Atomgewichte der das Molekül bildenden Atome ist gleich dem Molekulargewicht. — Auch das Molekulargewicht ist, wie das Atomgewicht, eine feststehende Zahl. Man erhält das Molekulargewicht durch Addition der in einem Molekül enthaltenen Atomgewichte. So ist z. B. das Molekulargewicht des Wassers = 18,02, dasjenige der Schwefelsäure = 98,08.

Wasser H ₂ O	Schwefelsäure H ₂ SO ₄
H ₂ = 2,02	H ₂ = 2,02
O = 16,00	S = 32,06
18,02	O ₄ = 64
	98,08

Das Molekulargewicht kann in den meisten Fällen auch experimentell ermittelt werden. Wie dies geschieht, gehört nicht in den Rahmen dieses Leitfadens, es muß deshalb auf diese Erörterung verzichtet werden.

Wertigkeit der Elemente.

Die „chemischen Verbindungen“ entstehen durch Vereinigung von ungleichartigen Elementaratomten. Indessen verhalten sich bei dem Verbindungsprozeß nicht alle Atome gleich, vielmehr ist dabei eine gesetzmäßige Verschiedenheit zu konstatieren. So gibt es nämlich Elemente, von denen ein Atom hinreicht, um mit einem Atom eines anderen eine chemische Verbindung zu bilden; andererseits aber gebraucht ein Atom des einen Elementes zwei, drei, auch vier Atome eines anderen Elementes, um eine chemische Verbindung zu bilden. Man hat dies dadurch ausgedrückt, daß man sagt: die Elementaratomte haben verschiedene Wertigkeit.

Wollen wir nun die Elemente nach ihrer Wertigkeit oder, besser gesagt, Bindungsfähigkeit klassifizieren, so gelangen wir¹⁾ zu nachstehender Wertigkeitstabelle, in welcher wir die bekannteren und geläufigeren Elemente in fünf Hauptgruppen zusammengestellt haben. Die fettgedruckten Elemente sind die für jede Gruppe typischen.

¹⁾ In anderen Lehrbüchern finden sich abweichende Angaben über die Wertigkeit der Elemente. Diese Verschiedenheiten beruhen indessen nur auf rein theoretischen Anschauungen und haben auf das praktische Studium keinen Einfluß. Die hier gemachten Angaben über die Wertigkeit bezwecken, das Studium der chemischen Verbindungen möglichst zu vereinfachen.

1wertige	2wertige	3wertige	4wertige	3- u. 5wertige
H	O	N	C	N
F Cl Br J Na K Li Ag	S Se T Ba Sr Ca Mg Hg Cu Pb Cd Zn	P As Sb Bi B Au	Si Sn Pt Fe Mn Ni Co Al Cr	P As Sb Bi
HCl	H ₂ O	NH ₃	CH ₄	PCl ₅

Die „Wertigkeit“, auch „Valenz“ oder „Affinität“ genannt, gibt an, in welcher Weise die Elementaratome sich untereinander verbinden.

Um die Wertigkeit der Elemente messen oder vergleichen zu können, muß man vor allen Dingen einen Maßstab haben; als solcher ist jetzt allgemein die Bindungsfähigkeit des Wasserstoffatoms angenommen und diese = 1 gesetzt worden. Wir nennen daher ein einwertiges Element ein solches, von welchem ein Atom mit einem Atom Wasserstoff (oder eines anderen einwertigen Elementes) eine chemische Verbindung gibt, z. B. $H + Cl = HCl$, ferner $Ag + J = AgJ$.

Zweiwertig sind diejenigen Elemente, von denen ein Atom, um eine chemische Verbindung einzugehen, zwei Atome Wasserstoff oder eines anderen einwertigen Elementes erfordert, z. B. $O + H_2 = H_2O$, $Ba + Cl_2 = BaCl_2$.

Dreiwertig ist ein Element, wenn ein Atom desselben im stande ist, mit drei Atomen eines einwertigen Elementes sich zu verbinden, z. B. $N + H_3 = NH_3$, $As + Cl_3 = AsCl_3$.

Vierwertig wird ein Element genannt, von welchem ein Atom im stande ist, mit vier einwertigen oder zwei zweiwertigen Elementaratomen eine chemische Verbindung einzugehen, z. B. $C + H_4 = CH_4$.



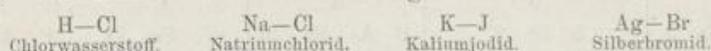
Um beim Schreiben der Formeln eine bessere Uebersichtlichkeit zu erzielen, hat man sich daran gewöhnt, die einzelnen Bindungseinheiten der Elementaratome (auch „Verwandtschaften“ oder „Affinitäten“ oder „Valenzen“ genannt) durch Striche oder Zahlen zu markieren, z. B.



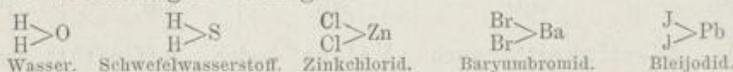
Die chemischen Verbindungen denkt man sich theoretisch dadurch entstanden, daß die einzelnen Bindungseinheiten (Valenzen oder Affinitäten) durch die Bindungseinheiten anderer Atome gesättigt werden. Und zwar ist eine chemische Verbindung im allgemeinen erst dann als möglich zu betrachten, wenn alle ihre Affinitäten gesättigt sind; man spricht daher auch von „gesättigten“ Verbindungen.

Lägen die Verhältnisse nun wirklich so einfach, wie sie eben dargestellt wurden, so würde das richtige Schreiben der Formeln eine höchst einfache Sache sein: die Vertrautheit mit den 4 Spezies würde hinreichen, um allen Verbindungen die richtigen Formeln erteilen zu können.

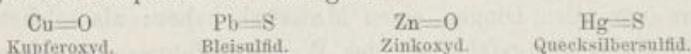
Es würden sich z. B. einwertige Elemente untereinander in der Weise verbinden, daß zwei verschiedenartige einwertige Atome zusammentreten. Wir erhalten so die Verbindungen:



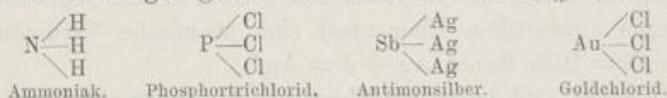
Zweiwertige Elemente würden sich mit 1wertigen nach Art der folgenden Verbindungen vereinigen:



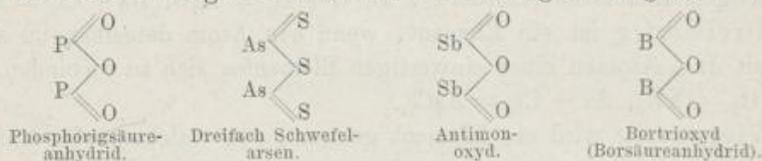
Die Verbindungen der 2wertigen Elemente untereinander würden nach folgenden Beispielen vor sich gehen:



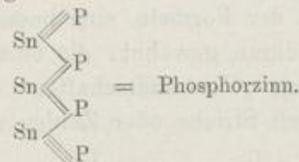
Ein Atom eines 3wertigen Elementes würde mit drei Atomen eines 1wertigen Verbindungen geben etwa nach Art der folgenden:



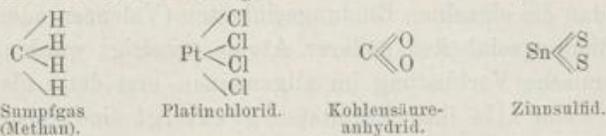
Verbänden sich dagegen 3wertige Elemente mit 2wertigen, so würden drei Atome des 2wertigen zwei Atome des 3wertigen sättigen, z. B.:



Bei der Vereinigung von 3- und 4wertigen Elementen würden vier 3wertige Atome mit drei 4wertigen zusammentreten müssen, wie nachfolgende Verbindung zeigt:



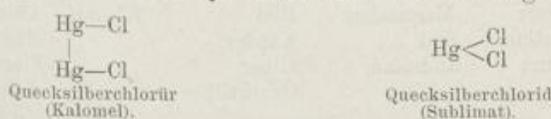
Ein Atom eines 4wertigen Elementes würde sich endlich mit vier 1wertigen oder mit zwei 2wertigen Atomen verbinden, z. B.:



Die Reihe dieser Beispiele, welche sämtlich wirklich existierende Verbindungen darstellen, könnte noch recht weit ausgedehnt werden und, wie leicht einzusehen, fügen sie sich recht gut der oben angeführten Wertigkeitstabelle. Indessen gibt es doch eine große Anzahl von Verbindungen, welche scheinbar von dieser Wertigkeitstabelle abweichen. — So existiert

z. B. eine Verbindung des Quecksilbers mit Chlor von der Zusammensetzung $HgCl_2$, welche allerdings mit der Wertigkeitstabelle übereinstimmt. Andererseits aber ist eine zweite Verbindung von Quecksilber mit Chlor von der Formel Hg_2Cl_2 bekannt, es sind ferner zwei Verbindungen des Eisens mit Chlor von der Formel Fe_2Cl_4 und Fe_2Cl_6 bekannt, welche scheinbar mit den angegebenen Wertigkeiten des Quecksilbers und Eisens bzw. des Chlors im Widerspruch stehen. (Der Lernende mache sich auf dem Papier klar, worin der Widerspruch besteht!) Ferner scheint es bei einigen Verbindungen, z. B. bei der Schwefelsäure, welche die Zusammensetzung H_2SO_4 hat, auf den ersten Blick fast unmöglich, ihre Formeln mit den angegebenen Wertigkeiten in Einklang zu bringen. Indessen doch nur scheinbar!

Es haben nämlich die Elementaratome die Fähigkeit, ihre Verwandtschaften (Valenzen, Affinitäten) zum Teil gegen gleichartige Atome auszutauschen. So treten z. B. in der Verbindung Hg_2Cl_2 zwei 2wertige Quecksilberatome mit je einer Affinität aneinander, so daß jedes Atom nur noch eine Affinität übrig behält, welche dann durch je ein Chloratom gesättigt werden kann. Wir können daher jene auffallende Tatsache auf Grund der Zweiwertigkeit des Quecksilbers ungezwungen erklären, indem wir die beiden Quecksilberchloride wie folgt schreiben:



Ebenso lassen sich die beiden Chlorverbindungen des Eisens vom 4wertigen Eisen recht gut dadurch ableiten, daß wir annehmen, zwei Eisenatome treten in dem einen Falle mit je zwei, im anderen Falle mit je einer Affinität aneinander, so daß nur 4 resp. 6 Affinitäten übrig bleiben, welche durch Chlor gesättigt werden können:



Und die Zusammensetzung der Schwefelsäure erklären wir in ähnlicher Weise durch die Annahme, daß ein Sauerstoffatom an das andere sich anlagert, wie nachstehende Formel zeigt:



Wir sehen also, daß wir mit der hier angegebenen Wertigkeit der Atome die Formeln der Verbindungen recht gut konstruieren können.

Zwei Körper, deren Formeln wir auf Grund dieser Wertigkeit nicht erklären können, das Stickoxyd NO und das Kohlenoxyd CO , sollen später besprochen werden.

Hydrolyse: Umkehrung einer bei Salzen mit einem Neutralisat. durch H₂O. (Säurebasis)
Hydrolyt-Verhältnisse: Verteilung auf H₂O bei der Dissoziation des Jons. 3. 8.



II. Spezieller Teil.

Man teilt die Elemente ein in Metalle und Metalloide (oder Nichtmetalle). — Die Metalle charakterisieren sich physikalisch durch das bekannte metallische Aussehen; sie sind gute Leiter der Wärme und Elektrizität. Den Metalloiden mangeln diese Eigenschaften, oder sie besitzen sie nur in geringem Grade.

Metall ist flüchtig, K₂, J₂ für rein.

Zu den Metallen rechnen wir von den bekannteren Elementen:

Kalium	Calcium	Magnesium	Blei	Wismut	Aluminium	Zinn
Natrium	Strontium	Zink	Kupfer		Mangan	Gold
Lithium	Baryum	Kadmium	Silber		Eisen	Platin
			Quecksilber		Kobalt	
					Nickel	
					Chrom.	

Zu den Metalloiden (Nichtmetallen) werden gezählt:

Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff, Phosphor, Schwefel, Chlor, Brom, Jod.

Wasserstoff	Sauerstoff	Stickstoff	Silicium
Fluor	Schwefel	Phosphor	Kohlenstoff
Chlor		Arsen	
Brom		Antimon	
Jod		Bor.	

In chemischer Hinsicht kennzeichnen sich die Metalle dadurch, daß sie, mit Sauerstoff gesättigt, basische Oxyde geben, welche mit Wasser die sogenannten Basen bilden, z. B. Na₂O, CaO, Fe₂O₃, PbO u. s. w.; mit Wasserstoff verbinden sie sich im allgemeinen nicht.

Die Metalloide dagegen geben, mit Sauerstoff gesättigt, saure Oxyde (oder Säureanhydride), welche mit Wasser die Säuren (Säurehydrate) bilden. Z. B. SO₂, SO₃, P₂O₃, P₂O₅.

Basische Oxyde.

Na ₂ O	Natriumoxyd
K ₂ O	Kaliumoxyd
CaO	Calciumoxyd
PbO	Bleioxyd
Fe ₂ O ₃	Eisenoxyd

Von den basischen Oxyden sich ableitende Basen.

NaOH	Natriumhydroxyd
KOH	Kaliumhydroxyd
Ca(OH) ₂	Calciumhydroxyd
Pb(OH) ₂	Bleihydroxyd
Fe ₂ (OH) ₃	Eisenhydroxyd.

Saure Oxyde (Säureanhydride).

SO₂ Schwefligsäureanhydrid
 SO₃ Schwefelsäureanhydrid
 P₂O₃ Phosphorigsäureanhydrid
 P₂O₅ Phosphorsäureanhydrid

Von den sauren Oxyden sich ableitende Säuren.

SO₂H₂ Schweflige Säure
 SO₃H₂ Schwefelsäure
 PO₃H₃ Phosphorige Säure
 PO₄H₃ Phosphorsäure.

Mit Wasserstoff geben die Metalloide gut charakterisierte Wasserstoffverbindungen, z. B. HCl, SH₂, PH₃, AsH₃ u. s. w.

Eine scharfe Grenze ist natürlich zwischen Metallen und Metalloiden nicht zu ziehen, im weiteren Verlauf werden wir vielmehr sehen, daß zwischen den beiden Gruppen allmähliche Uebergänge stattfinden.

Metalle. Die Metalle pflegt man wiederum nach verschiedenen Gesichtspunkten einzuteilen, z. B. in leichte und schwere; ferner in edle und unedle Metalle.

Die Leichtmetalle kennzeichnen sich durch ihr niedriges spezifisches Gewicht; außerdem zersetzen sie Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Energie. Zu ihnen werden gerechnet: Kalium, Natrium, Lithium, Calcium, Strontium, Baryum, Magnesium.

Die Schwermetalle zeigen ein höheres spezifisches Gewicht und zersetzen Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht. Es gehören zu ihnen die übrigen der oben angeführten Metalle.

Die edlen Metalle sind solche, welche sich mit Sauerstoff nicht direkt verbinden lassen. Ihre (auf anderen Wegen) dargestellten Oxyde zerfallen beim Glühen leicht in Metall und Sauerstoff. Zu ihnen werden gezählt: Quecksilber, Silber, Gold, Platin.

Die unedlen Metalle verbinden sich leicht direkt mit Sauerstoff, sie oxydieren sich. Ihre Oxyde sind beständig und werden beim Glühen nicht verändert, z. B. Fe₂O₃ Eisenoxyd, CuO Kupferoxyd — Sie umfassen die übrigen der oben angeführten Metalle.

Auch unter den chemischen Verbindungen gibt es einige Gruppen, welche zweckmäßig von allgemeinen Gesichtspunkten betrachtet werden. Dies gilt besonders von den Säuren, den Basen und den Salzen. Da diese Namen Begriffe darstellen, mit denen wir alsbald zu rechnen haben werden, erscheint es zweckmäßig, schon jetzt ihre Besprechung einzuschalten.

Säuren. Eine Säure ist eine wasserstoffhaltige Verbindung, deren Wasserstoff leicht gegen Metall austauschbar ist. — Der charakteristische Bestandteil der Säuren ist daher der Wasserstoff, und zwar der leicht durch Metalle vertretbare Wasserstoff.

Gesetzt, wir hätten eine Verbindung HCl; dieser Körper enthält, wie wir sehen, Wasserstoff, und dieser letztere ist, wie wir sofort erkennen werden, leicht durch Metall vertretbar. Lassen wir nämlich auf die Verbindung HCl das Metall Natrium einwirken, so tritt an Stelle des H-Atomes

*Anstellungsvermögen
 durch Erhitzen
 der Metalloxyde
 mit H₂
 u. durch elektrolytische
 Zersetzung der
 Salze.
 (Nur in letzterem
 Falle ist die
 Zersetzung)*

1 Atom Na; wir erhalten den neuen Körper NaCl, und der frei gewordene Wasserstoff entweicht gasförmig.



Wir sehen also, daß wir der Verbindung HCl nach ihrem Verhalten gegen Metalle den Charakter einer Säure zusprechen müssen, und zwar ist es die unter dem Namen Salzsäure oder Chlorwasserstoffsäure bekannte Säure.

Analoge Verhältnisse finden bei dem mit dem Namen Schwefelsäure benannten Körper H_2SO_4 statt. Lassen wir nämlich auf H_2SO_4 metallisches Zink einwirken, so tritt an Stelle der Wasserstoffatome das Metall Zink, es bildet sich der neue Körper ZnSO_4 , und Wasserstoff entweicht gasförmig.



Wir sehen also, daß auch die Schwefelsäure allen an eine Säure gestellten Anforderungen entspricht.

Die beiden hier gewählten Beispiele, die Salzsäure und die Schwefelsäure, unterscheiden sich vorerst dadurch, daß letztere Sauerstoff enthält, während dieser bei ersterer fehlt. Der Sauerstoff ist, nach unseren heutigen Ansichten, für den Charakter der Säuren unwesentlich; das einzige chemische Kennzeichen einer Säure bleibt der gegen Metall austauschbare Wasserstoff. Früher war dies anders, früher erblickte man in dem Sauerstoff das säurebildende Prinzip und legte ihm deswegen den Namen „*Oxygenium*“, d. h. Säureerzeuger, bei; damals wurde auch das Chlor noch für einen sauerstoffhaltigen Körper, für das Oxyd eines Elementes „*Murium*“ gehalten, so daß also der saure Charakter der Salzsäure HCl fälschlich durch die Anwesenheit von Sauerstoff in dieser Verbindung erklärt wurde.

Ihrem physikalischen Verhalten nach haben die Säuren die Eigenschaft, „sauer zu reagieren“, d. h. die Farbe gewisser Pflanzensäfte zu verändern, so z. B. das Blau des Lackmusfarbstoffes in Rot überzuführen. Indessen ist dieses Verhalten kein scharfer Beweis für das Vorhandensein einer Säure, da auch andere Körper, welche durchaus keine Säuren sind, nämlich einige Salze, z. B. Kupfersulfat, Zinksulfat, die gleiche Eigenschaft besitzen.

Säureanhydride. Nicht zu verwechseln mit den Säuren sind die sogenannten Säureanhydride oder sauren Oxyde, z. B. Schwefelsäureanhydrid SO_3 und Phosphorsäureanhydrid P_2O_5 . Diese entstehen durch Sättigung der Metalloide mit Sauerstoff; sie enthalten keinen Wasserstoff und sind aus diesem Grunde auch keine Säuren. Sie greifen in trockenem Zustande die Metalle nicht an, weshalb, beiläufig bemerkt, z. B.

Schwefelsäureanhydrid SO_3 in metallenen Gefässen verschickt werden kann, während dies bei der Schwefelsäure nicht angeht. Ihren Namen „Säureanhydride“ haben sie erhalten, weil sie durch Aufnahme von Wasser in Säuren (Säurehydrate) übergehen. So löst sich z. B. das Schwefelsäureanhydrid in Wasser zu Schwefelsäurehydrat (Schwefelsäure):



Umgekehrt können aus den Säuren (Säurehydraten) durch Abspaltung von Wasser, in den meisten Fällen wenigstens, die entsprechenden Säureanhydride erhalten werden. So zerfällt die Schwefelsäure beim Erhitzen teilweise in Schwefelsäureanhydrid und in Wasser:



Salze. Durch Ersetzung des Wasserstoffes einer Säure mit Metall erhalten wir ein Salz. Lassen wir z. B. in der Chlorwasserstoffsäure HCl den Wasserstoff durch das Metall Natrium vertreten, so erhalten wir unter Freiwerden von Wasserstoff das „Natriumchlorid“ genannte Salz NaCl



jenen Körper, der in der Praxis den Namen Kochsalz führt, und welcher aufzufassen ist als das Natriumsalz der Chlorwasserstoffsäure.

Durch Ersetzung der Wasserstoffatome der Schwefelsäure mit Natrium resultiert das schwefelsaure Natrium oder das Glaubersalz

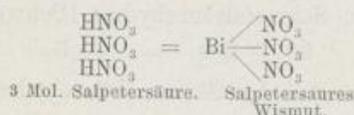


Einige Säuren nun haben wie die Salzsäure HCl nur ein vertretbares H-Atom, z. B. die Jodwasserstoffsäure JH und die Bromwasserstoffsäure BrH , die Salpetersäure NO_3H ; andere besitzen analog der Schwefelsäure deren zwei, wie z. B. die Chromsäure CrO_4H_2 ; noch andere deren drei, wie die Phosphorsäure PO_4H_3 , und einige sogar vier, z. B. die Pyrophosphorsäure $\text{P}_2\text{O}_7\text{H}_4$. Je nach Anzahl der vorhandenen, durch Metall vertretbaren H-Atome nennt man nun diejenigen Säuren einbasische, welche ein vertretbares H-Atom besitzen, zweibasische die mit zwei, dreibasische die mit drei, vierbasische die mit vier vertretbaren H-Atomen¹⁾. Die Ersetzung der Wasserstoffatome geschieht nach der auf S. 17 angegebenen Wertigkeitstabelle. Demnach würde ein 1wertiges Metallatom nur ein Wasserstoffatom vertreten können, ein 2wertiges deren zwei, ein 3wertiges deren drei u. s. w. Soll daher z. B. ein 3wertiges Atom die H-Atome einer einbasischen Säure ersetzen, so

¹⁾ Die Basizität einer Säure richtet sich nur nach der Anzahl der durch Metall vertretbaren H-Atome. Daher ist die phosphorige Säure PO_3H_2 , trotzdem sie 3 H-Atome enthält, nur zweibasisch, weil nur zwei der H-Atome durch Metall vertretbar sind, und die unterphosphorige Säure PO_2H_3 ist trotz ihrer 3 H-Atome nur einbasisch, weil nur eins der H-Atome durch Metall ersetzt werden kann.

werden dazu von der Säure drei Moleküle erforderlich sein, welche dann drei vertretbare H-Atome enthalten.

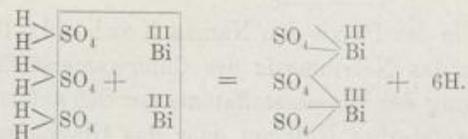
So wird ein Wismutatome beispielsweise 3 Moleküle Salpetersäure erfordern, um das salpetersaure Wismutsalz zu bilden:



Dagegen wird ein 2wertiges Metallatom im stande sein, beide Wasserstoffatome einer zweibasischen Säure zu vertreten, z. B.



Soll ein 3wertiges Element die Wasserstoffatome einer zweibasischen Säure ersetzen, so werden hiebei drei Moleküle der zweibasischen Säure und zwei Atome des 3wertigen Elementes in Wirkung treten müssen, da den dann vorhandenen 6 vertretbaren H-Atomen der Säure die 6 Affinitäten der beiden 3wertigen Atome entsprechen, z. B.:



Neutrale Salze. Sind in einer Säure sämtliche vertretbare H-Atome durch Metall ersetzt, so ist das resultierende Salz ein neutrales.

Nachstehend sind einige neutrale Salze aufgeführt und daneben die Säuren, von denen sie sich herleiten:

Säuren.	Salze.	
HCl	NaCl	Natriumchlorid.
H ₂ SO ₄	ZnSO ₄	neutrales Zinksulfat.
H ₃ PO ₄	K ₃ PO ₄	neutrales Kaliumphosphat.
H ₄ P ₂ O ₇	Ag ₄ P ₂ O ₇	neutrales Silberpyrophosphat.

Die neutralen Salze sind im allgemeinen gegen Pflanzenfarbstoffe (z. B. gegen Lackmus) indifferent, einige aber, wie Kupfersulfat, Zinksulfat u. a., röten den blauen Lackmusfarbstoff.

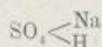
Man darf sich durch die saure Reaction also nicht verleiten lassen, diese Salze für saure zu halten. Neutral ist eben nur ein solches Salz, welches keinen durch Metall vertretbaren Wasserstoff enthält.

Saure Salze. Enthält eine Säure mehrere vertretbare H-Atome, ist sie also mehrbasisch, so können entweder sämtliche H-Atome durch Metall ersetzt werden, und man erhält in diesem Falle ein neutrales Salz, oder sie werden nur teilweise ersetzt; das im letzten Falle resultierende Salz heißt ein saures Salz.

Werden z. B. in der Schwefelsäure H_2SO_4 beide Wasserstoffatome durch Metall (z. B. Natrium) ersetzt, so erhält man das neutrale Natriumsulfat Na_2SO_4

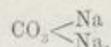


Erstreckt sich die Ersetzung dagegen nur auf eins der Wasserstoffatome, so erhalten wir in dem Körper



das saure Natriumsulfat.

Die Kohlensäure hat die Formel CO_2H_2 ; von dieser Säure leitet sich durch Ersetzung beider Wasserstoffatome mit Natrium das neutrale Natriumkarbonat (die Soda) her:



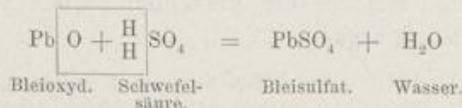
Wird dagegen nur eins der beiden H-Atome durch Natrium ersetzt, so erhalten wir das saure Natriumkarbonat, das *Natrium bicarbonicum* der Offizinen, von der Formel:



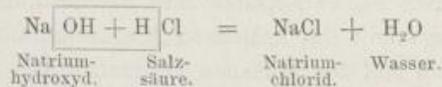
Man hat die zuletzt angeführten Verbindungen saure Salze genannt, weil sie zugleich Salze und Säuren sind. Salze deswegen, weil sie entstanden sind aus Säuren durch Ersetzung von Wasserstoff mit Metall, Säuren aus dem Grunde, weil sie noch durch Metall vertretbaren Wasserstoff enthalten.

Basen. Den Säuren pflegen gegenübergestellt zu werden die Basen.

Eine Base entsteht durch Sättigung eines Metalles mit Sauerstoff oder der Hydroxylgruppe (OH)¹⁾. Im ersteren Falle ist die Base ein basisches Oxyd (z. B. $Pb=O$), im letzteren Falle ein basisches Hydroxyd (z. B. KOH , $NaOH$). Die Basen verbinden sich mit den Säuren unter Austritt von Wasser zu Salzen, z. B.:



Ferner:



¹⁾ Die Hydroxylgruppe — OH oder der Wasserrest ist eine hypothetisch angenommene Gruppe, oder ein „Radikal“; sie leitet sich vom Wasser $\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} > O$ ab durch Abspaltung eines H-Atomes. Sie hat eine freie Affinität und funktioniert wie ein Iwertiges Elementaratom.

Im allgemeinen verhalten sich die Basen Pflanzenfarbstoffen gegenüber umgekehrt wie die Säuren: die in Wasser löslichen verwandeln den durch Säuren geröteten Lackmusfarbstoff wieder in Blau. Indessen bleibt das Charakteristische für die Basen stets ihre Fähigkeit, mit Säuren Salze zu bilden.

Ausser den vorhin erwähnten neutralen und sauren Salzen kennen wir noch andere, von welchen Erwähnung finden sollen die Doppelsalze und die basischen Salze.

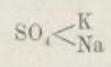
Sulfat:

Doppelsalze. Diese leiten sich ab von mehrbasischen Säuren, und zwar dadurch, daß die Wasserstoffatome derselben durch ungleichartige Metallatome ersetzt werden.

*In diesen
Räumen sollen 3
Hoffa aufgeführt
werden*

Wird z. B. in der Schwefelsäure $SO_4 < \begin{smallmatrix} H \\ H \end{smallmatrix}$ das eine Wasserstoffatom durch Kalium, das andere durch Natrium ersetzt, so erhalten wir in dem Natrium-Kaliumsulfat von der Formel

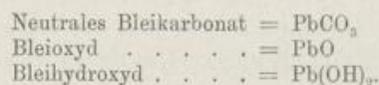
*Complex Salze: Kupfer mit 3 Ammoniak
Hoffa von denen welche aufgeführt werden
können.*



ein echtes Doppelsalz. Solche echte Doppelsalze sind z. B. noch die in den Offizinen vorrätigen Salze: *Tartarus natronatus* oder weinsaures Natrium-Kalium und der *Tartarus stibiatus* oder das weinsaure Antimonyl-Kalium.

Basische Salze. Die basischen Salze entstehen durch Verbindung von neutralem Salz mit dem zugehörigen Metalloxyd oder Metallhydroxyd.

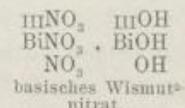
Gesetzt, wir wollten die Formel für das basische Bleikarbonat (*Cerussa*) aufstellen. Nach unserer Erklärung wäre dieser Körper eine Verbindung von neutralem Bleikarbonat mit Bleioxyd oder Bleihydroxyd.



Danach könnten wir bei der gesuchten Formel zwischen folgenden beiden Ausdrücken schwanken:

1. $PbCO_3 \cdot PbO$ (neutrales Salz mit Metalloxyd),
2. $PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ (neutrales Salz mit Metallhydroxyd),

und in der Tat haben beide Formeln ihre Berechtigung. Analog drücken wir die Zusammensetzung des basischen Magnesiumcarbonates, des basischen Zinkcarbonates und des basischen Wismutnitrates durch nachstehende Formeln aus:



Die Reagentien und die Reaktionen.

Jeder, der irgend einen Beruf ergreift, ist genötigt, vor allen Dingen sich eine genaue Bekanntschaft mit der Handhabung derjenigen Hilfsmittel anzueignen, die er in Ausführung seines Berufes anzuwenden hat. So ist es für jeden Handwerker das erste, sein Handwerkszeug und dessen Handhabung genau kennen zu lernen.

Auch die Chemie hat ihr Handwerkszeug, und was dem Tischler Säge, Stemmeisen und Hobel, das sind dem Chemiker die Reagentien: es sind die Mittel, seine Wissenschaft auszuüben. Ihre genaue Kenntnis ist der erste Schritt zum Studium der Chemie, und je genauer man über ihre Wirkung unterrichtet ist, umso leichter wird man chemische Prozesse ausführen, beobachten und verstehen lernen. Ebenso wie der Tischler, um ein Loch zu bohren eben einen Bohrer und nicht den Hobel benützt, muß der Chemiker wissen, welches Reagens er anzuwenden hat, um eine bestimmte Wirkung, z. B. eine Oxydation, zu erreichen.

Ein Reagens ist ein chemischer Körper, welcher, mit einem anderen zusammengebracht, gewisse auffallende Erscheinungen hervorbringt, aus welchen man auf die Anwesenheit bestimmter Körper oder Körperklassen schliessen kann. — Das Mittel zur Hervorbringung derartiger Erscheinungen also nennt man Reagens, die Erscheinungen selbst Reaktionen. Die letzteren können darin bestehen, daß klare Lösungen beim Vermischen sich trüben und Niederschläge bilden, z. B. Lösungen von Schwefelsäure und Baryumchlorid, oder aber, daß vorhandene Niederschläge auf Zusatz einer anderen Substanz sich auflösen, wie z. B. Niederschläge von basischen Antimonsalzen durch Weinsäure; ferner daß ungefärbte oder wenig gefärbte Lösungen auf Zusatz eines anderen Körpers sich plötzlich färben oder ihre Färbungen verändern, z. B. wird farblose Jodkalium-Stärke-Lösung durch Chlor intensiv blau, eine Eisenchloridlösung durch Kaliumrhodanid tief rot gefärbt. Oder aber es werden ursprünglich gefärbte Substanzen entfärbt, z. B. Kaliumpermanganat durch Reduktionsmittel wie Eisenoxydulsalze, oder Indigo durch Chlor.

Auch das Auftreten von Gasen und Dämpfen beim Erhitzen einer Substanz oder beim Uebergießen mit Säuren muß unter die Reaktionen gerechnet werden.

Ein Reagens ist umso „feiner“ oder „schärfer“, je geringere Mengen einer Substanz hinreichen, die Reaktion hervorzurufen, und man nennt es charakteristisch oder ein Spezialreagens, wenn die zu beobachtende Erscheinung durch möglichst wenige, am besten nur durch einen bestimmten Körper, hervorgebracht wird, wie z. B. die Färbung der Blutlaugensalze durch Eisenverbindungen; anderenfalls, wenn ganze Körperklassen dieselbe Erscheinung geben, nennt man es wohl ein Gruppenreagens, wie dies beispielsweise der Schwefelwasserstoff ist.

Will man eine Klassifikation der Reagentien versuchen, so dürfte nachstehende Einteilung sich als rationell erweisen:

- | | |
|----------------------|-----------------------|
| 1. Oxydationsmittel, | 5. Lösungsmittel. |
| 2. Reduktionsmittel, | 6. Spezialreagentien, |
| 3. Säuren, | 7. Gruppenreagentien. |
| 4. Basen, | |

1. Oxydationsmittel.

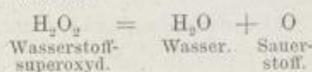
Unter Oxydation verstehen wir einen Vorgang, bei welchem einem Körper (Element oder chem. Verbindung) Sauerstoff zugeführt oder Wasserstoff entzogen wird. Geht die Oxydation unter Feuererscheinung vor sich, so nennt man sie zugleich Verbrennung. Als Beispiel für die Oxydation durch Vereinigung mit Sauerstoff führen wir an: das Verbrennen von Schwefel und Phosphor an der Luft zu Schwefligsäureanhydrid SO_2 und Phosphorsäureanhydrid P_2O_5 , das Rosten des Eisens, die Verwandlung von Oxydulsalzen in Oxydsalze, wie wir sie beim Eisen so häufig beobachten.

Als Beispiel für Oxydation unter Austritt von Wasserstoff sei die Mangansäure erwähnt. Diese entspricht der Formel H_2MnO_4 und geht durch Einwirkung von Oxydationsmitteln unter Abgabe eines H-Atomes in die sauerstoffreichere Uebermangansäure HMnO_4 über, welche sich von der ersteren durch das Minus eines H-Atomes unterscheidet.

Unter den Oxydationsmitteln sind zu merken:

1. Der Sauerstoff (O). Dieser wirkt auf einige Körper schon bei niedriger Temperatur ein, z. B. auf die Leichtmetalle und auf Phosphor, weshalb man erstere unter Petroleum, letzteren unter Wasser aufbewahrt. Im allgemeinen aber oxydiert er nur bei höheren Temperaturen, d. h. wenn man die zu oxydierenden Körper auf ihre Entzündungstemperatur gebracht hat. So verbinden sich die meisten unedlen Metalle mit Sauerstoff mehr oder weniger langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rasch dagegen bei erhöhter Temperatur. Energischer wirkt die aktive Modifikation des Sauerstoffs, das Ozon O_3 , und zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur.

2. Wasserstoffsuperoxyd (H_2O_2) wirkt kräftig oxydierend, indem es selbst in Wasser und in Sauerstoff zerfällt:



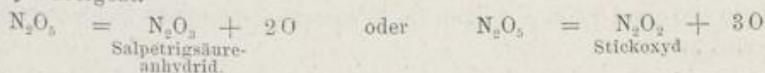
In ähnlicher Weise wirkt Natriumsuperoxyd Na_2O_2 . Dasselbe zerfällt in Natriumoxyd Na_2O und Sauerstoff.

3. Chlor (Cl) wirkt in der Weise oxydierend, dass es Wasser zersetzt, mit dem Wasserstoff desselben Chlorwasserstoff (d. i. Salzsäure) bildet und Sauerstoff frei macht. Letzterer wirkt dann oxydierend:

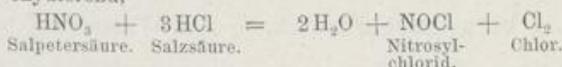


Brom wirkt in analoger Weise wie Chlor unter Bildung von Bromwasserstoff H-Br; auch das Jod hat oxydierende Eigenschaften, aber in schwächerer Masse wie Chlor und Brom. So wird durch Jod beispielsweise schweflige Säure zu Schwefelsäure oxydiert; seine oxydierende Wirkung ist in der nämlichen Weise zu erklären wie diejenige des Chlors.

4. Salpetersäure (N_2O_5) wirkt oxydierend, indem sie Sauerstoff abgibt und dabei selbst in niedere Oxydationsstufen des Stickstoffs: in Salpetrigsäureanhydrid und Stickoxyd übergeht.

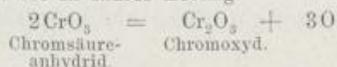


5. Königswasser, eine Mischung von 1 Tl. Salpetersäure und 3 Tl. Salzsäure wirkt dadurch oxydierend,

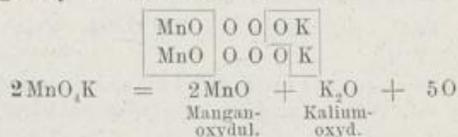


daß es Chlor bildet; cf. Chlor S. 28.

6. Chromsäure (CrO_3) gibt Sauerstoff ab und geht in Chromoxyd über; ebenso wirken die chromsauren Salze in saurer Lösung.



7. Kaliumpermanganat ($KMnO_4$) zerfällt bei der Oxydation in saurer Lösung in Kaliumoxyd, Manganoxydul und Sauerstoff.



Bei Anwesenheit von freier Säure (z. B. Schwefelsäure) entstehen natürlich die betreffenden Salze des Mangans und des Kaliums: Mangansulfat $MnSO_4$ und Kaliumsulfat K_2SO_4 .

Welches der angeführten Oxydationsmittel im einzelnen Falle anzuwenden ist, hängt von Umständen ab; im allgemeinen bedient man sich, wenn die Oxydationsprodukte nichtflüchtige Substanzen sind, z. B. bei der Oxydation von Eisenoxydulsalzen zu Eisenoxydsalzen, der flüchtigen Oxydationsmittel, also der Salpetersäure, des Chlors oder des Broms, zur Oxydation solcher Körper, welche flüchtige Oxydationsprodukte liefern, z. B. bei der Oxydation zahlreicher organischer Substanzen (Alkohole, Aldehyde etc.), der nichtflüchtigen Oxydationsmittel, z. B. der Chromsäure und des Kaliumpermanganates. Bei richtiger Auswahl ist es möglich, Oxydationsmittel und Oxydationsprodukt schon auf Grund ihrer verschiedenen Flüchtigkeit zu trennen.

2. Reduktionsmittel.

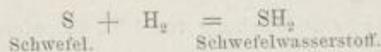
Unter Reduktion verstehen wir einen Vorgang, bei welchem einem Körper entweder Sauerstoff entzogen oder Wasserstoff zugeführt wird.

Als Beispiele für Reduktion durch Entziehung von Sauerstoff seien angeführt die Reduktion der Metalloxyde mittels Wasserstoff oder Kohle; so werden Eisenoxyd, Kupferoxyd u. a. durch Erhitzen im Wasserstoffstrom bezw. mit Kohle in metallisches Eisen bezw. Kupfer übergeführt.



Als Beispiele für Reduktion durch Zuführung von Wasserstoff mögen die folgenden gelten:

Schwefel wird beim Erhitzen im Wasserstoffströme zu Schwefelwasserstoff reduziert.



Salpetersäure kann durch Einwirkung von Wasserstoff in Ammoniak übergeführt werden.

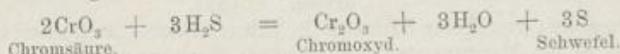


Unter den Reduktionsmitteln wären als hauptsächlichste die folgenden zu merken:

1. Der Wasserstoff (H), namentlich *in statu nascendi*¹⁾; er wirkt reduzierend, indem er Sauerstoff entzieht und Wasser bildet.



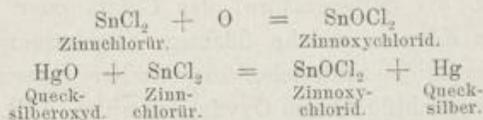
2. Der Schwefelwasserstoff (H₂S) wirkt ebenso wie der Wasserstoff reduzierend durch Bildung von Wasser; zugleich aber wird Schwefel abgeschieden.



3. Schwefligsäureanhydrid (SO₂) entzieht Sauerstoff und geht dabei selbst in Schwefelsäureanhydrid über.



4. Zinnchlorür (SnCl₂) nimmt Sauerstoff auf und verwandelt sich in Zinnoxychlorid SnOCl₂.



5. Kohlenstoff (C), eines der wichtigsten Reduktionsmittel, entzieht namentlich bei höheren Temperaturen vielen Körpern (Oxyden) Sauerstoff und geht dabei selbst in Kohlenoxyd CO oder Kohlensäure CO₂ über, z. B.



Auf die reduzierenden Eigenschaften des Kohlenstoffs gründen sich die meisten metallurgischen Prozesse.

6. Kaliumcyanid (Cyankalium), KCN. Entzieht beim Zusammenschmelzen mit den Oxyden der meisten Schwermetalle diesen den Sauerstoff und scheidet die Schwermetalle als solche ab. Das Cyankalium KCN geht dabei selbst in cyansaures Kalium KCNO über. Diese Reduktionsvorgänge sind namentlich für die Analyse von Wichtigkeit.

¹⁾ Unter dem *status nascendi* verstehen wir den Moment, in welchem Elementar-atome aus Verbindungen abgeschieden werden. Sie sind in diesem Augenblicke besonders reaktionsfähig, weil die einzelnen Atome sich noch nicht zu geschlossenen Molekülen vereinigt haben.

3. Säuren.

Diese dienen dazu, alkalische Verbindungen zu neutralisieren oder schwächere Säuren in Freiheit zu setzen (Ansäuern). Verschiedene Reaktionen treten nur in saurer Lösung ein. So z. B. das Ausfällen von Arsentrisulfid (As_2S_3) durch Schwefelwasserstoff; in solchen Fällen muß eben mit einer indifferenten Säure angesäuert werden. Die wichtigsten sind:

Schwefelsäure	H_2SO_4	Salzsäure	HCl
Salpetersäure	HNO_3	Essigsäure	$C_2H_3O_2$

Man wählt zum Ansäuern immer eine solche Säure, welche mit den Bestandteilen einer Reaktion möglichst keine Veränderung eingeht. Will man z. B. in einer Lösung durch Fällung mittels Silbernitrat etwa anwesende Chloride als Silberchlorid nachweisen, so benützt man Salpetersäure zum Ansäuern, weil diese weder auf die gelösten Chloride, noch auf Silbernitrat oder Silberchlorid verändernd einwirkt. Salzsäure darf nicht benützt werden, weil man mit dieser einen Stoff in die Flüssigkeit hineinbringen würde, auf welchen man gerade prüfen will. Schwefelsäure und Essigsäure sind in diesem Falle zum Ansäuern nicht zu empfehlen, weil sie zur Bildung von schwerlöslichem Silbersulfat bzw. Silberacetat Veranlassung geben und somit durch das Entstehen eines Niederschlags auch in einer chlorfreien Lösung die Anwesenheit von Chloriden vor-täuschen könnten.

4. Basen.

Diese werden angewendet, um Säuren zu neutralisieren, oder um schwächere Basen in Freiheit zu setzen. So wird z. B. die Ammoniak genannte Base aus ihren Salzverbindungen durch Kaliumhydroxyd, Natriumhydroxyd, Calciumhydroxyd u. s. w. frei gemacht und gibt dann erst die für das freie Ammoniak bekannten Reaktionen. Die wichtigsten Basen sind:

Kaliumhydroxyd	K . OH	Calciumhydroxyd	$Ca(OH)_2$
Natriumhydroxyd	Na . OH	Baryumhydroxyd	$Ba(OH)_2$
Ammoniak	NH_3 . OH	Magnesiumhydroxyd	$Mg(OH)_2$

Bei der Auswahl der Basen als Mittel zum Neutralisieren läßt man sich gleichfalls von dem Gesichtspunkte leiten, hierzu stets solche Basen auszuwählen, welche mit den zu neutralisierenden Säuren möglichst keine störenden Verbindungen eingehen. Hat man also Schwefelsäure lediglich zu neutralisieren, so benützt man hiezu Kaliumhydroxyd, Natriumhydroxyd, Magnesiumhydroxyd oder Ammoniak, nicht aber Calciumhydroxyd oder Baryumhydroxyd, da diese die Schwefelsäure zwar neutralisieren, gleichzeitig aber auch als unlösliches Calciumsulfat bzw. Baryumsulfat ausfallen würden.

5. Lösungsmittel.

Sie werden benützt, um feste Körper in Lösung zu bringen, und richten sich nach der Art der vorliegenden Substanzen. Die wichtigsten sind:

Wasser H_2O löst viele Säuren, Basen, Salze etc.,
 C_2H_5OH Alkohol C_2H_5OH löst namentlich eine Reihe organischer Körper, z. B. Benzoesäure, Salicylsäure, Kampher,
 Aether löst Fette, Oele, Harze, Jod etc.,
 Chloroform löst namentlich Jod, Fette, Oele, Kautschuk,
 Schwefelkohlenstoff löst Jod, Fette, Oele, Schwefel, Phosphor,
 Benzol löst eine Anzahl organischer Präparate, auch Jod, Brom,
 Eisessig, Aceton, Amylalkohol, Amylacetat sind vorzügliche Lösungsmittel für eine Reihe sonst nicht oder schwer löslicher Körper.

Auch bei den Lösungsmitteln ist darauf zu achten, ob sie die aufzulösende Substanz verändern oder nicht. Will man z. B. wasserfreies Chloral CCl_3CHO lediglich auflösen, so hat man hiezu Alkohol zu vermeiden, weil sich dieser mit dem Chloral zu einer neuen Verbindung, dem Chloralalkoholat $CCl_3CH(OH)OC_2H_5$ vereinigt.

6. Spezialreagentien.

Sie dienen dazu, um mit möglichster Sicherheit die Anwesenheit eines bestimmten Körpers zu erkennen. Es würde zu weit führen, dieselben hier eingehend zu besprechen, umsomehr, als im folgenden bei den einzelnen Elementen und Verbindungen die wesentlichen Reaktionen derselben angegeben werden sollen.

7. Gruppenreagentien

dienen dazu, ganze Körperklassen nachzuweisen. Das wichtigste ist der Schwefelwasserstoff, welcher mit den meisten Schwermetallen unlösliche, charakteristisch gefärbte Verbindungen eingeht und durch das Entstehen derselben die Anwesenheit von Schwermetallen anzeigt.

Zu den Gruppenreagentien gehören auch die Reagenspapiere (z. B. Lackmuspapier), mit Hilfe deren man sämtliche Körper in drei große Gruppen: indifferente (neutrale), saure und alkalische einteilen kann.

Es erübrigt noch zu bemerken, daß die Reagentien, wenn man durch dieselben sichere Aufschlüsse erhalten will, vor allem selbst in chemisch reinem Zustande sich befinden müssen; insbesondere dürfen sie nicht schon durch diejenigen Substanzen verunreinigt sein, die man durch sie auffinden will. Im anderen Falle würden natürlich Irrtümern Tür und Tor geöffnet sein.

Hydrolyse: Zersetzung eines bei Bedarf mit einem Katalysator erfolgt.

Hydrolytische Zersetzung: tritt ein, wenn z. B. Hydrolyse in wässriger Lösung findet der Alkal. versetzen. (Zersetzung des Alkal. von der Essigsäure des Jodens.)

Katalyse: Langsame Zersetzung ohne Katalysator. Durch Zersetzung der Lösung erfolgt.

I. Metalloide oder Nichtmetalle.

Wasserstoff.

Hydrogenium. H = 1,008.

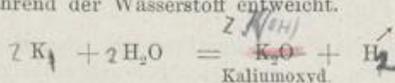
Dieses Element kommt auf der Erde nur ausnahmsweise im freien Zustande vor, z. B. in den Darmgasen der Menschen und mancher Tiere. In einigen Meteorsteinen ist es in eigentümlicher Weise verdichtet. In Verbindungen dagegen findet es sich weit verbreitet, z. B. als Wasser H_2O ; ferner ist es der charakteristische Bestandteil aller echten Säuren, z. B. der Chlorwasserstoffsäure HCl , der Schwefelsäure H_2SO_4 , außerdem bildet es einen wesentlichen Bestandteil fast aller sogenannten organischen Verbindungen. Sein lateinischer Name Hydrogenium kommt her von ὕδωρ Wasser und γεννάω erzeuge, also zu Deutsch „Wassererzeuger“, weil nämlich bei der Verbrennung von Wasserstoff an der Luft oder in Sauerstoffgas in der That Wasser gebildet wird.

Der Wasserstoff wurde schon im 16. Jahrhundert von *Paracelsus* beobachtet, aber erst 1766 von *Cavendish* näher studiert.

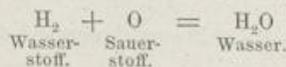
Von den mannigfachen Methoden seiner Darstellung sollen die folgenden hier erwähnt werden:

1. Durch Zersetzung des Wassers mittels der Leichtmetalle, Kalium, Natrium u. s. w.

Wirft man ein kleines (erbsengroßes) Stückchen metallisches Kalium auf Wasser, so gerät dieses Metall, welches auf Wasser schwimmt, in stürmische Bewegung, zugleich tritt eine violette Feuererscheinung ein. Schließlich explodiert das kugelig gewordene Kaliummetall mit lautem Knall. — Dem Kalium ähnlich wirkt Natrium; indessen kommt es bei diesem nur dann zur Entzündung, wenn man die Bewegung des schwimmenden Natriumstückchens hemmt, also z. B. durch Anhalten mit einem Löffel, oder dadurch, daß man das Natrium auf einer Filtrierpapierunterlage schwimmen läßt¹⁾. Die bei Anwendung von Natrium auftretende Flamme erscheint gelb gefärbt. Gleichgültig aber, ob man Kalium oder Natrium verwendet hatte, nach Beendigung des Versuches zeigt es sich, daß das vorher gegen Pflanzenfarben vollkommen indifferent sich verhaltende Wasser nunmehr rotes Lackmuspapier bläut, also jetzt einen Körper enthält, der vorher in demselben nicht enthalten war. Der bei der Reaktion sich abspielende Vorgang ist ein sehr einfacher: Kalium oder Natrium zersetzen das Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff, verbinden sich mit dem Sauerstoff zu Kaliumoxyd, bezw. Natriumoxyd, während der Wasserstoff entweicht.

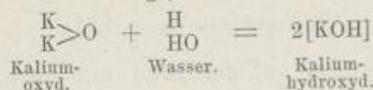


Die bei diesem Prozeß erzeugte Wärme ist so groß, daß der Wasserstoff entzündet wird und mit dem Sauerstoff der Luft zu Wasser verbrennt.



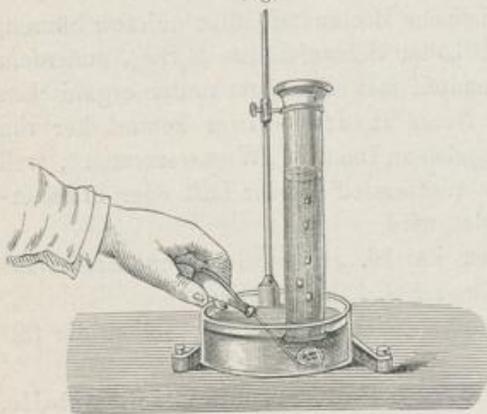
¹⁾ Diese Versuche sind mit Vorsicht auszuführen, da man leicht durch umhergeschleuderte Kalium- oder Natriumstückchen beschädigt werden kann. Auch die dabei entwickelten Dämpfe sind schädlich und reizen die Schleimhäute der Atmungsorgane.

Gleichzeitig wird die eigentlich nicht leuchtende Wasserstoffflamme durch Kaliumdämpfe violett, bezw. durch Natriumdämpfe gelb gefärbt. — Das gebildete Kaliumoxyd oder Natriumoxyd löst sich im Wasser zu Kaliumhydroxyd, bezw. Natriumhydroxyd (Kalilauge bezw. Natronlauge) auf.



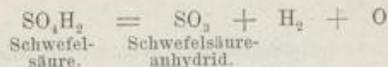
Will man den gebildeten Wasserstoff sammeln, so drückt man ein kleines Stückchen Natrium¹⁾ mittels eines eigenartig konstruierten Löffels unter die Oeffnung eines mit Wasser gefüllten und unter Wasser umgekehrten Zylinders, wie beistehende Fig. 1 zeigt.

Fig. 1.



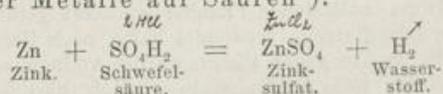
2. Durch Elektrolyse:

Leitet man durch Wasser, welches mit Schwefelsäure angesäuert ist, den elektrischen Strom, so wird am +Pol Sauerstoff, am -Pol Wasserstoff abgeschieden. Früher wurde angenommen, das Wasser werde hierbei einfach in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt. Gegenwärtig aber ist festgestellt, daß nicht das Wasser, sondern die zugesetzte Schwefelsäure, und zwar, wie nachfolgende Gleichung zeigt, in Schwefelsäureanhydrid, Sauerstoff und Wasserstoff, zerlegt wird.



Daß dies sich so verhält, erscheint schon deshalb wahrscheinlich, weil nicht-angesäuertes, reines Wasser durch den elektrischen Strom nicht zerlegt wird. Vergl. Physikalische Prüfungsaufgaben. *Hann. negativen Pol*

3. Am bequemsten erhält man jedoch den Wasserstoff durch Einwirkung gewisser Metalle auf Säuren²⁾:

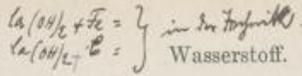
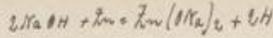


In der Regel benützt man Zink und verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure, indessen können auch andere Metalle, wie Eisen und Zinn, angewendet werden. (Fig. 2.)

Ein Kolben a wird mit Zinkstücken besetzt, darauf mit einem 2fach durchbohrten Stopfen geschlossen. Die eine Durchbohrung enthält eine bis an den Boden des Kolbens reichende Trichterröhre b, die andere das Gasabzugsrohr c, welches eben nur in den Hals hineinreicht. Gießt man nun durch die Trichterröhre verdünnte

¹⁾ Kalium darf hierbei nicht angewendet werden, da es zu Explosionen Veranlassung geben könnte.

²⁾ Enthalten die benützten Metalle oder die angewendeten Säuren, wie dies für die rohe Schwefelsäure und die rohe Salzsäure fast ausnahmslos zutrifft, Arsen, so wird außer Wasserstoff auch noch der ungeheuer giftige Arsenwasserstoff erzeugt. Man benütze daher für die Entwicklung des Wasserstoffes reine Säuren oder beobachte die erforderliche Vorsicht.



Schwefelsäure oder Salzsäure, so beginnt eine lebhaft Wasserstoffentwicklung. Waren die angewendeten Materialien rein, so ist der erhaltene Wasserstoff ebenfalls ein reiner. Im anderen Falle enthält er aus dem Zink oder aus der benützten Säure herstammende Verunreinigungen. Um einen solchen Wasserstoff zu reinigen, leitet man ihn durch ein System von Waschflaschen, das vorstehend skizziert ist. (Fig. 2.)

Es werden zurückgehalten in Waschflasche I: Schwefelwasserstoff; in Flasche II: Arsenwasserstoff und Phosphorwasserstoff; in Flasche III: Kohlensäure, schweflige Säure; in Flasche IV: Feuchtigkeit. Auch durch Ueberleiten über entwässertes Calciumchlorid kann der Wasserstoff getrocknet werden.

4. Technisch kann der Wasserstoff erhalten werden durch Ueberleiten von Wasserdampf über glühende Kohle (Koks)

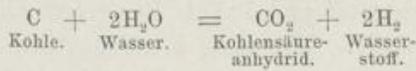
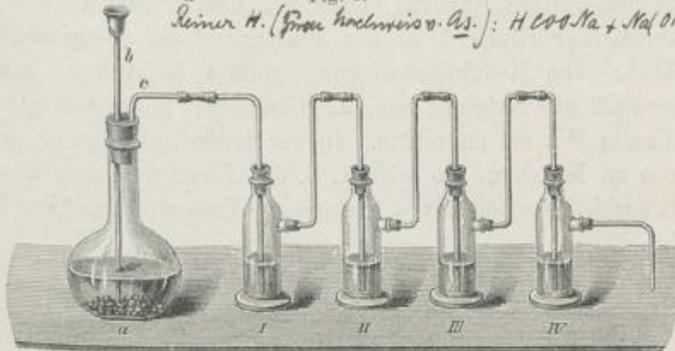


Fig. 2. Reiner H. (von Wohlwill v. As.): $HCOONa + NaOH = Na_2CO_3 + 2H$



Die Waschflaschen enthalten: I. Bleinitrat. II. Silbersulfat. III. Kalilauge. IV. Schwefelsäure.

Der so erhaltene Wasserstoff wird nach Entfernung der Kohlensäure (durch Ueberleiten über Aetzkalk) zu Beleuchtungszwecken als „Wassergas“ verwendet.

5. Große Mengen Wasserstoff werden auch als Nebenprodukt bei der elektrolytischen Darstellung der Kalilauge aus Kaliumchlorid gewonnen. Das Kaliumchlorid wird durch den elektrischen Strom in die beiden Ionen K^+ und Cl^- zerlegt. Das frei gewordene Kalium aber zerlegt das Wasser im Momente des Entstehens in Kaliumhydroxyd und Wasserstoff. $K + H_2O = KOH + H$.

Der reine Wasserstoff ist ein farb- und geruchloses Gas, etwa 14,44mal leichter als atmosphärische Luft. Sein spez. Gewicht ist auf Luft = 1 bezogen = 0,0693. — 1 Liter¹⁾ Wasserstoff wiegt bei 0° und 760 mm Barometerstand = 0,08995 g. Bei — 240° C. kann er durch Druck zu einer Flüssigkeit verdichtet werden, welche unter dem gewöhnlichen Atmosphärendruck bei — 252° C siedet. Die kritische Temperatur

Leichtigkeit = geringe Dichte, leichter wie Luft!

¹⁾ Das Gewicht eines Liters Wasserstoff bei 0° und 760 mm Barometerstand (also 0,08995 g, in runder Zahl 0,09 g) wird „Krieth“ (von κριθή das Gerstenkorn) genannt.

des Wasserstoffs liegt bei $-234,5^{\circ}\text{C}$. Man benützt ihn wegen seines geringen spez. Gewichtes zum Füllen von Luftballons für militärische Zwecke. Gewöhnliche Ballons werden meist mit dem billigeren Leuchtgas gefüllt. Entzündet verbrennt er mit kaum leuchtender Flamme zu Wasser.



Beim Entzünden des Wasserstoffs ist Vorsicht geboten. Es sind nämlich Gemische von Wasserstoff mit Sauerstoff oder atmosphärischer Luft¹⁾ (2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff bilden das sogenannte Knallgas) sehr explosiv. Man lasse in allen Fällen 15 bis 20 Minuten den Wasserstoff ausströmen, bevor man ihn entzündet, und bedecke selbst dann noch den ganzen Apparat vorher mit einem Tuche.

In chemischer Hinsicht ist der Wasserstoff ein energisches Reduktionsmittel. Die Reduktionswirkung kommt dadurch zu stande, daß der Wasserstoff die Neigung hat, Verbindungen Sauerstoff zu entziehen, um mit diesem Wasser zu bilden. In der Hitze reduziert er die meisten Metalloxyde zu Metallen. So wird z. B. das *Ferrum Hydrogenio reductum* dargestellt durch Ueberleiten von trockenem Wasserstoffgas über Eisenoxyd bei Rotglut.



Aber auch in der Kälte schon wirkt er auf viele Körper reduzierend, namentlich im *statu nascendi* (s. S. 30). So wird von Wasserstoff im *statu nascendi* Salpetersäure zu salpetriger Säure, ja sogar bis zu Ammoniak reduziert, Arsenoxyde werden in Arsenwasserstoff verwandelt; schweflige Säure wird in Schwefelwasserstoff übergeführt.

Knallgas. Eine Mischung von (2 Vol.) Wasserstoff mit (1 Vol.) Sauerstoff heißt „Knallgas“. Wird eine solche Mischung entzündet, so verbrennt sie blitzschnell mit gewaltiger Explosion und Erzeugung einer sehr hohen Temperatur, etwa von 2500°C . Es ist deshalb beim Hantieren der Gemische von Wasserstoff (oder Leuchtgas) mit Sauerstoff (oder Luft) Vorsicht dringend geboten. S. oben.

Man kann aber die hohe Hitze der Wasserstoffflamme (d. h. des Knallgases) ohne daß Explosion eintritt, ausnützen, wenn man ein Wasserstoffgebläse, d. h. den sog. „Daniellischen Hahn“ benützt. Bei diesem werden Wasserstoff und Sauerstoff in getrennten Röhren zugeführt. Das den Wasserstoff zuführende Rohr ist doppelt so weit als das den Sauerstoff zuführende; es wird also dem Volumen nach doppelt soviel Wasserstoff als Sauerstoff zugeleitet. Eine Explosion kann nicht erfolgen, weil beide Gase sich erst nach dem Austritt miteinander vermischen und dieses Gemisch sofort verbrannt wird. — Mit Hilfe dieses Knallgasgebläses werden Platin, Eisen, Gold, Silber mit Leichtigkeit geschmolzen. Kreide wird weißglühend und strahlt ein blendendes Licht aus (Drummondsches Kalklicht).

An Stelle von Wasserstoff verbrennt man beim Knallgasgebläse in der Regel das leichter zu beschaffende Leuchtgas, welches etwa den gleichen Hitzeeffekt gibt wie Wasserstoff.

¹⁾ Durch Mischen von 2 Vol. Wasserstoff mit 5 Vol. Luft würde ein Gemisch von Knallgas mit Stickstoff entstehen. Siehe unter „Atmosphärische Luft“.

Pallad, minnert H. 207.

Komprimierter Wasserstoff. Unter einem Drucke von 100 Atmosphären komprimierter (aber nicht verflüssigter) Wasserstoff gelangt in druckfesten Stahlzylindern (sog. Bomben) in den Handel.

Anwendung des Wasserstoffs: Als Reduktionsmittel, zum Füllen von Luftballons und zur Erzeugung hoher Temperaturen im Knallgasgebläse.

Die Halogene.

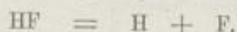
Unter diesem Namen werden die Elemente Fluor, Chlor, Brom, Jod zusammengefaßt. Die Benennung Halogene rührt her von ἅλς (Salz) und γεννώ (erzeuge), also zu Deutsch „Salzbildner“, und zwar aus dem Grunde, weil diese Elemente durch direkte Vereinigung mit den Metallen Salze erzeugen. *meines f. 1877, v. Richter, anorg. Chemie 7. 17.*

Fluor.

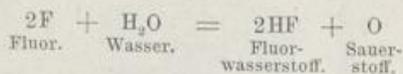
Fluorum. F = 19.

Dieses Element ist in freiem Zustande auf der Erde nicht vorhanden. In gebundenem Zustande kommt es namentlich als Calciumfluorid CaF_2 (Fluorcalcium, Flußspat) und als Kryolith $AlF_3 + 3NaF$ (auf Grönland) vor. Kleine Mengen von Calciumfluorid kommen in vielen Pflanzen vor und können in deren Aschen nachgewiesen werden. Mit den Pflanzen gelangt das Fluor in den tierischen Organismus, in das Blut, die Milch, die Knochen. Der Schmelz der Zähne enthält Calciumfluorid, welches durch die Nahrung von dem Organismus aufgenommen und zur Zahnbildung verwendet wird.

Das freie Fluor ist 1886 von *Moissan* durch Elektrolyse wasserfreier Fluorwasserstoffsäure dargestellt worden.



Es ist ein ungemein verbindungs-fähiges Element: Mit Wasserstoff vereinigt es sich schon im Dunklen zu Fluorwasserstoff $H + F = HF$, auf Wasser wirkt es ein unter Bildung von Fluorwasserstoff und Abscheidung von Sauerstoff.



Hellgelbes, unangenehm riechendes, im Geruche an unterchlorige Säure erinnerndes Gas. Es wirkt ähnlich wie Chlor auf Wasserstoff enthaltende Körper oxydierend ein, nur viel heftiger. Die meisten wasserstoffhaltigen organischen Verbindungen werden von Fluor zerstört. Platin und Gold werden von Fluor in der Kälte nicht angegriffen.

Verbindungen des Sauerstoffs mit Fluor sind bis jetzt nicht bekannt.

Chlor.

Chlorum. Cl = 35,45.

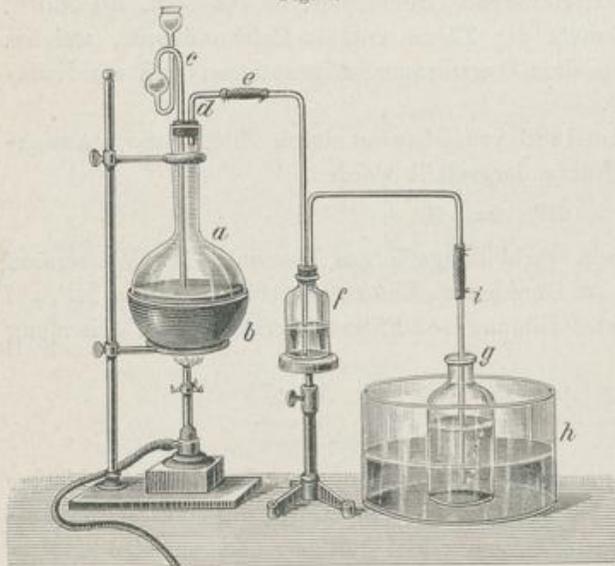
Das Chlor wurde 1774 von *Scheele* entdeckt, als Element aber erst 1810 von *Davy* erkannt. Ersterer hielt es für das Oxyd eines Elementes Murium; aus diesem Grunde findet sich in älteren Arzneibüchern für Aqua Chlori noch der Name *Aqua oxymuriatica*. Der Name Chlor wurde diesem Körper seiner gelblichgrünen Farbe wegen beigelegt (von $\chi\lambda\omega\rho\acute{o}\varsigma$ gelblichgrün).

Im freien Zustande kommt das Chlor in der Natur nicht vor, in Verbindungen mit Metallen dagegen findet es sich häufig. Die verbreitetste, das Natriumchlorid oder Kochsalz NaCl, bildet einen normalen Bestandteil des Meerwassers und kommt außerdem an manchen Orten in mächtigen Lagern als Steinsalz vor, z. B. in Staßfurt und Wieliczka. Auch einige natürliche Quellen (Solen) enthalten größere Mengen von Kochsalz, z. B. die vom Salzkammergut, Halle, Inowrazlaw etc. Meerwasser enthält 1—3% Natriumchlorid.

Die Darstellung des Chlors geschieht fast immer dadurch, daß Salzsäure HCl mit leicht Sauerstoff abgebenden Agentien zusammengebracht wird. Dabei bildet der abgegebene Sauerstoff mit dem Wasserstoff der Salzsäure Wasser, während das Chlor frei wird.



Fig. 3.



eine Bohrung ein langes Trichterrohr c (Weltersche Sicherheitsröhre) geht, während die andere Bohrung das kurze Gasableitungsrohr d enthält, welches bei e mit der Waschflasche f, die zur Hälfte mit destilliertem Wasser angefüllt ist, in Verbindung gebracht

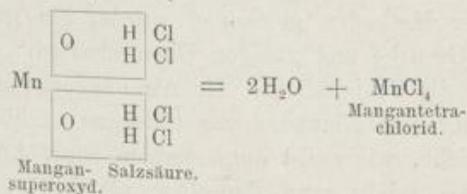
Solche leicht Sauerstoff abgebende Körper sind z. B. Mangansuperoxyd MnO_2 , Kaliumdichromat $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$, Kaliumchlorat KClO_3 und andere.

Darstellung des Chlors.

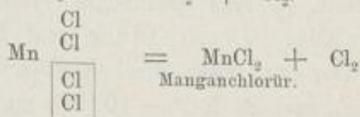
1. Aus Mangansuperoxyd und Salzsäure. (Bequemste Methode.) [Fig. 3.] In einen geeigneten Kolben a bringt man Braunstein in haselnußgroßen Stücken und setzt einen doppelt durchbohrten Kautschukstopfen auf, durch dessen

ist. Durch das Rohr i kann das gewaschene Chlorgas in die mit Wasser gefüllte Vorlage g geleitet werden. Letztere steht in dem Temperiergefäß h. — Man gießt nun durch das Trichterrohr so viel rohe Salzsäure in den Kolben, daß der Braunstein gerade noch aus der Flüssigkeit herausragt. Nähme man zu viel Salzsäure, so könnte dieselbe beim Erhitzen überdestillieren, trotz der vorgelegten Waschflasche sich dem Chlor beimengen und dasselbe verunreinigen. Den gefüllten Apparat stellt man auf ein Sand- oder Wasserbad b und heizt dasselbe an. — In der Kälte findet nur Lösung des Mangansuperoxyds statt, die Chlorentwicklung beginnt erst beim Erwärmen. Sobald dieselbe reichlich, aber ruhig vor sich geht, kann das Feuer gemäßigt oder ganz entfernt werden. Wird die Chlorentwicklung allmählich träger, so verstärkt man das Feuer wieder etwas.

Die Reaktion verläuft in 2 Phasen. In der Kälte löst sich der Braunstein MnO_2 in der Salzsäure unter Bildung von Wasser zu Mangantetrachlorid $MnCl_4$, und zwar:



Das gebildete Mangantetrachlorid aber zerfällt beim Erwärmen in Manganchlorür und freies Chlor: $MnCl_4 = MnCl_2 + Cl_2$.

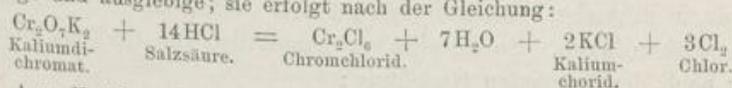


2. Aus Mangansuperoxyd, Kochsalz und Schwefelsäure. In dem eben beschriebenen Apparat (Fig. 3) wird eine Mischung von 5 Tl. Braunstein und 4 Tl. Kochsalz mit 12 Tl. konz. Schwefelsäure, die mit 6 Tl. Wasser verdünnt ist, erhitzt. Es erfolgt eine sehr ruhige und gleichmäßige Entwicklung von Chlorgas. Die Reaktion erfolgt nach der Gleichung:

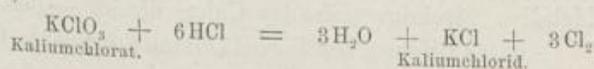


Auch in diesem Falle erfolgt die Bildung des Chlors durch die Einwirkung des Mangansuperoxyds auf die von der Schwefelsäure aus dem Kochsalz in Freiheit gesetzte Salzsäure. Man beachte, daß das in die Gleichung eingesetzte Kochsalz sein gesamtes Chlor abgibt. (Wichtig für die Gewinnung von Brom und Jod.)

3. Aus Kaliumdichromat und Salzsäure. In dem nämlichen Apparat (Fig. 3) werden 60 Tl. Kaliumdichromat (*Kalium dichromicum*) mit 330 Tl. roher Salzsäure erhitzt. Die Entwicklung des Chlors nach dieser Methode ist ebenfalls eine ruhige und ausgiebige; sie erfolgt nach der Gleichung:



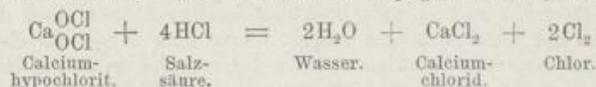
4. Aus Kaliumchlorat mit Salzsäure. In gewissen Fällen wird eine Mischung dieser beiden Substanzen mit Vorteil zur Chlorentwicklung benützt, z. B. in der Analyse zu Oxydationsprozessen oder zum Zerstören von organischen Substanzen (Leichteilen).



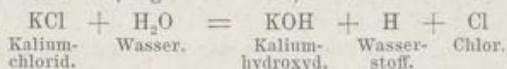
Hng. Tacon: Man löst 4 Cl mit Luft gemischt bei 370°-400° in Zinnchlorid, die mit Luft, d. h. 20 g gelöst sind.

Hng. Weldon: $MgCl_2$ die Mg 6 Cl mit im Luftstrom auf 1000° erhitzt: $MgCl_2 + 8 = MgO + Cl_2$

5. Um gasförmiges Chlor stets zur Hand zu haben, zersetzt man im Kippschen Apparate (s. Schwefelwasserstoff) aus Chlorkalk und Gips geformte Würfel durch Salzsäure.

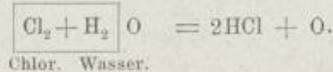


6. Elektrolytisch. In großem Maßstabe wird Chlor gegenwärtig gewonnen bei der Zersetzung des Kaliumchlorids (oder Natriumchlorids) durch den elektrischen Strom. Man erhält einerseits Kaliumhydroxyd (oder Natriumhydroxyd) und Wasserstoff, andererseits freies Chlor (vergl. auch S. 35).



Das gebildete Chlor ist, gleichgültig, ob es nach der einen oder der anderen dieser Methoden gewonnen wurde, ein gelblichgrünes Gas von erstickendem Geruche und giftigen Eigenschaften. Besonders schädlich wirkt es auf die Schleimhäute der Atmungsorgane. Man hat sich daher sorgfältig vor dem Einatmen von Chlorgas zu hüten! Gegenmittel gegen Chlor ist nicht, wie meist angenommen wird, Ammoniak, sondern Alkohol. Entweder trinkt man denselben als Likör, oder aber man atmet Alkoholdämpfe ein, indem man sich ein mit Alkohol getränktes Tuch vor den Mund hält. — Das spezifische Gewicht des Chlors ist, auf Luft = 1 bezogen, = 2,45. Durch Druck und Kälte (4 Atmosphären bei 0°) kann das Chlor zu einer dunkelgelben Flüssigkeit verdichtet werden (flüssiges Chlor), welche bei — 102° C. zu einer gelben kristallinen Masse erstarrt. — Die Löslichkeit des Chlorgases in Wasser ist von der Temperatur des letzteren abhängig. Wasser von + 15° C. vermag etwa 2 Vol. Chlorgas zu lösen, Wasser von + 10° C. nimmt etwa 3 Vol. Chlorgas auf. Bei Temperaturen in der Nähe von 0° vereinigt sich das Chlor mit Wasser zu einer kristallisierenden Verbindung, welche Chlorhydrat genannt wird und die Zusammensetzung $\text{Cl}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$ besitzt, bei + 10° C. aber wieder in Chlor und Wasser zerfällt. Auf diesen Umstand ist bei der Bereitung des Chlorwassers in der kalten Jahreszeit wohl zu achten; es muß alsdann das vorgelegte Wasser durch Erwärmen auf + 10° C. gehalten werden, weil es sonst zur Bildung von festem Chlorhydrat kommen kann.

In chemischer Beziehung ist das Chlor ein kräftiges Oxydationsmittel. Seine oxydierende Wirkung beruht darauf, daß es die Neigung hat, Wasserstoff zu entziehen und mit diesem Salzsäure HCl zu bilden, wobei dann in vielen Fällen Sauerstoff frei wird, welcher direkt oxydierend wirken kann. So zersetzt es namentlich im direkten Licht das Wasser nach der folgenden Gleichung:



Mit den Metallen vereinigt sich das Chlor direkt — es ist ja ein Halogen, s. S. 37 — unter Bildung von Salzen (Metallchloriden). Große Ver-

wandtschaft hat es unter den Schwermetallen z. B. zu Quecksilber, mit dem es sich schon in der Kälte verbindet. Es ist daher das Quecksilber vor Chlor sorgfältig zu schützen. — Chlor zerstört organische Substanzen, indem es ihnen Wasserstoff entzieht. Auf Entziehung von Wasserstoff durch Chlor (also Oxydation) ist zurückzuführen das Bleichen der Pflanzenfarbstoffe (z. B. Lackmus, Indigo) durch Chlor. Auf diesen Wirkungen des Chlors organischen Körpern gegenüber beruht die Anwendung des Chlors und seiner Präparate zu Desinfektionszwecken und in der Bleicherei. Durch das Chlor werden Mikroorganismen getötet und färbende Substanzen zerstört.

In den Handel gelangt flüssiges Chlor in druckfesten Stahlflaschen (Bomben). Dies ist aus dem Grunde möglich, weil Stahl durch trockenes Chlor nicht, sondern erst durch feuchtes Chlor angegriffen wird.

Aqua chlorata, Chlorwasser, Liquor Chlorigi. Unter diesem Namen hat das Arzneibuch eine wässrige Auflösung des Chlorgases von bestimmtem Gehalte aufgenommen. Man gewinnt sie durch Einleiten von reinem, gewaschenem Chlorgas in destilliertes Wasser bis zur Sättigung des letzteren (Fig. 3). Wesentlich für die Erlangung eines guten Chlorwassers ist, daß das Chlorgas, bevor es zur Absorption gelangt, in einer Waschflasche durch Wasser gewaschen wird, um etwa übergegangene Salzsäure zurückzuhalten, und daß das mit Chlor zu sättigende Wasser eine geeignete Temperatur besitzt. Am vorteilhaftesten ist, wie aus dem vorher Gesagten hervorgeht, Wasser von $+10^{\circ}\text{C}$. Bei höheren Temperaturen wird vom Wasser zu wenig Chlor gelöst; das nämliche ist bei Temperaturen um 0° herum der Fall. Bei so niedrigen Temperaturen erfolgt außerdem noch leicht Ausscheidung des in grünlichen Kristallen kristallisierenden Chlorhydrates $\text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$, welches durch Verstopfung der Leitungsröhren zu allerlei Unbequemlichkeiten Veranlassung gibt. — Daß die Sättigung des vorgelegten Wassers mit Chlor erfolgt ist, erkennt man daran, daß, wenn man das betreffende Gefäß mit der Hand verschließt und umschüttelt, diese einen Druck nach außen erfährt, nicht aber von der Flasche angesogen wird.

Da, wie schon erwähnt wurde, das Wasser durch Chlor im direkten Lichte zersetzt wird unter Bildung von Chlorwasserstoff und Sauerstoff, so ist das Chlorwasser vor Licht geschützt aufzubewahren. Gutes Chlorwasser muss blaues oder rotes Lackmuspapier, welches man in dasselbe eintaucht, sofort bleichen und in 1000 Gewichtsteilen nicht weniger als 4 Gewichtsteile Chlor, d. h. 0,4% Chlor enthalten.

Ueber die Gehaltsprüfung des Chlorwassers s. Maßanalyse.

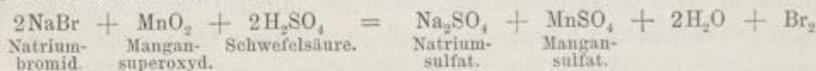
Reaktionen des freien Chlors. Es macht aus Kaliumjodid Jod frei, bläut daher Kaliumjodidstärkelösung. — Es entfärbt Indigolösung schon in der Kälte.

Brom.

Bromum. Br = 79,96.

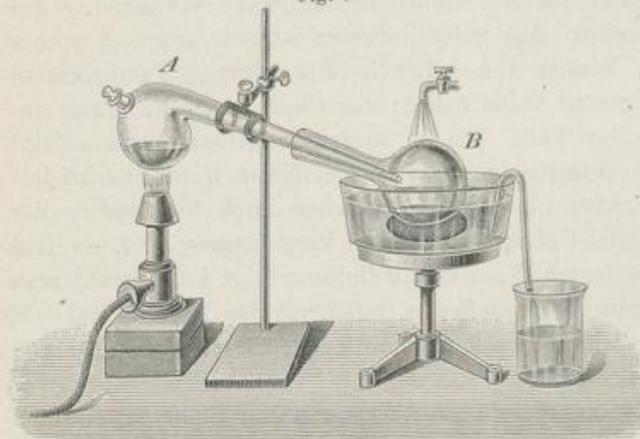
Das Brom wurde 1826 von *Balard* entdeckt, der ihm auch seinen Namen (von $\beta\rho\acute{o}\mu\omicron\varsigma$ Gestank) gab. Im freien Zustande kommt es in der Natur nicht vor; in der Regel ist es an Kalium, Natrium und Magnesium gebunden. In dieser Form bildet es einen normalen Bestandteil des Meerwassers; 16 Liter desselben enthalten etwa 1 g Brom. Ferner kommt es in vielen Salzquellen und Solen vor, z. B. in Kreuznach, Kissingen, Staßfurt, Friedrichshall. Die Staßfurter Werke produzieren aus ihren Abraumsalzen gegenwärtig so viel Brom, daß der Gesamtbedarf Deutschlands gedeckt wird.

Die Bromsalze finden sich ihrer leichten Löslichkeit wegen in den letzten Mutterlaugen angereichert, welche man bei der Verarbeitung der Staßfurter Abraumsalze erhält. Zur Gewinnung des Broms werden die Mutterlaugen zur Trockne eingedampft, und der erhaltene Salzlückstand wird mit Mangansuperoxyd (Braunstein) und Schwefelsäure destilliert.



Das hiebei dampförmig entweichende Brom wird in abgekühlten Tonvorlagen verdichtet und aufgefangen. Es ist stets noch mit beträchtlichen Mengen von Chlor

Fig. 4



Glasstopfen zu verschließende Retorte A, gieße 200 ccm verdünnte Schwefelsäure auf, schüttele tüchtig um und erwärme. Die sich entwickelnden Bromdämpfe kondensiere man in der Vorlage B durch gute Kühlung. Vorsicht! Man nehme den Versuch unter einem Abzuge oder im Freien vor! (Fig. 4.)

Das Brom ist eine tiefrotbraune Flüssigkeit, deren spezifisches Gewicht bei 15° C. = 2,99 (nach dem Arzneibuch 2,9—3,0) ist. Im wasserfreien Zustande erstarrt es bei — 24° C., wasserhaltiges Brom wird schon bei — 7° fest. Es siedet bei 63° C., doch verdampft es schon bei mittleren Temperaturen recht beträchtlich. Der Bromdampf ist gelbrot und

besitz
Chlor
Geger
ist die
wäfr
in de
form
sehr
so kn
zu ein
unrein
wäfr
Filtr
verset
sich r
Jodab
wird.

chem
dem
gewe
, Br
gepr
wah
gloch
Jod
sich
von

Soda
Weg
Nan

Meta
verb

Chem

besitzt die nämlichen giftigen und zerstörenden Eigenschaften wie das Chlorgas. — 1 Tl. Brom löst sich in 33 Tl. Wasser¹⁾ von 15° auf. Bei Gegenwart von Bromwasserstoff oder Kaliumbromid oder Natriumbromid ist die Löslichkeit des Broms in Wasser sehr viel erheblicher. Eine 0,5%ige wäßrige Bromlösung wird bisweilen unter dem Namen *Aqua bromata* in der Therapie verordnet.

In Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff ist es leicht löslich, Chloroform löst es mit dunkelrotgelber Farbe auf.

Bezüglich seiner chemischen Eigenschaften steht das Brom dem Chlor sehr nahe. Es ist gleichfalls ein Oxydationsmittel, wirkt aber nicht ganz so kräftig wie dieses.

Prüfung. Es sei völlig flüchtig. — In überschüssiger Natronlauge soll sich Brom zu einer klaren Flüssigkeit auflösen. — Abscheidung öligier Tropfen würde eine Verunreinigung durch Bromkohlenstoff oder Bromoform anzeigen. — Wird eine wäßrige Bromlösung (1:30) mit Eisenpulver bis zur Entfärbung geschüttelt und das Filtrat davon unter Zusatz einer geringen Menge Eisenchlorid mit Stärkelösung versetzt, so soll Blaufärbung nicht auftreten. — Würde Jod anzeigen. — Es bildet sich mit vorhandenem Jod Eisenjodür, welches durch Eisenchlorid zersetzt wird unter Jodabscheidung, während das gebildete Eisenbromür durch Eisenchlorid nicht zersetzt wird. Jod erzeugt mit Stärkelösung die charakteristische blaue Jodstärke.

Das Brom wird in der Analyse als Oxydationsmittel benützt; in der chemischen Technik dient es zur Darstellung der Brompräparate. Außerdem wird es als kräftiges und handliches Desinfektionsmittel vielfach angewendet. Besonders zu empfehlen ist für diese Zwecke das handliche „Bromum solidificatum“, welches aus Kieselgur (Infusorienerde) gepreßte und mit Brom getränkte Stängelchen darstellt. Die Aufbewahrung des Broms geschieht in Glasstopfenflaschen mit Ueberfangglocke, welche zweckmäßig in Wasser gestellt werden.

Reaktionen des freien Broms. Brom macht aus Kaliumjodid Jod frei, es färbt also Kaliumjodidstärkelösung blau. — Stärkelösung an sich wird durch Brom orange gefärbt. — Von Schwefelkohlenstoff oder von Chloroform wird Brom mit rotgelber Farbe gelöst.

Jod.

Jodum. J = 126,85.

Dieses Element wurde 1812 von *Courtois* in der Mutterlauge von Soda aufgefunden, die aus der Asche von Seepflanzen gewonnen war. Wegen der veilchenblauen Farbe seines Dampfes erhielt es später den Namen Jod (ἰώδης veilchenartig).

Auch das Jod kommt in der Natur nicht frei, sondern lediglich an Metalle gebunden vor. Die Metallverbindungen, die Jodide, sind ziemlich verbreitet, kommen aber nirgends in größerer Menge vor. So finden

¹⁾ Eine solche gesättigte wäßrige Bromlösung ist das „Bromwasser des Chemikers“.

Jod: 1) Jod einleiten v. bl. H. HNO₃ in die wässrige Lösung v. Thronatellen: NaF + bl. NaCl + J.

2) Jod fällen v. FeCl₃ mit NaF: NaF + FeCl₃ = F + NaCl + FeCl₂.

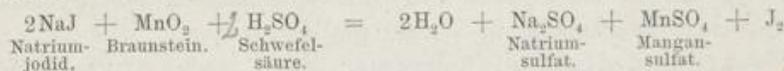
3) Chilesalpeter enthält NaFO₃. Jod. HNO₃ d. H₂SO₄ mit Fe in Flüssigkeit gefüllt: 2NaFO₃ + 5H₂SO₄ = 2NaHSO₄ + 2H₂SO₄ + H₂O + Jod.

sich Jodide in manchen Salzquellen und Salzlagern, z. B. in den Quellen von Aachen, Sooden, Weilbach, Tölz, Elster. Außerdem sind sie ein regelmäßiger Bestandteil des Meerwassers; 300000 Tl. desselben enthalten 1 Tl. Jod. Von physiologischem Interesse ist das Vorkommen des Jods (als Thyrojodin) in der Schilddrüse. 1 g frischer Schilddrüse enthält 0,2—0,5 mg Jod. Die Gewinnung des Jods direkt aus dem Meerwasser würde auf erhebliche technische Schwierigkeiten stoßen. Indessen hat ein besonderer Umstand sie wenigstens indirekt möglich gemacht.

Die im Meere lebenden Tiere¹⁾ und Pflanzen, namentlich einige zur Familie der Fucaceen gehörige Algen, halten in ihrem Organismus Jod zurück und reichern es so an, daß z. B. 1000 Tl. solcher Fucaceen oder Tange in trockenem Zustande 3—4 Tl. Jod enthalten. Diese Tange bilden nun das Ausgangsmaterial zur Jodbereitung in Europa; in Amerika wird Jod aus den Mutterlaugen des Chilesalpeters gewonnen, eines natürlich vorkommenden Salzes, welches jedenfalls durch Eintrocknen eines Seebeckens entstanden ist.

Versuch. Man mischt durch Zerreiben 5 g Kaliumjodid mit 5 g Kaliumdichromat und erhitzt diese Mischung in einem passenden Kölbchen oder Probierglase. Das in Freiheit gesetzte Jod bildet zunächst einen veilchenblauen Dampf und setzt sich an die kälteren Teile des Glases in Form tafelförmiger Kristalle an.

Die Asche der Tange, in Großbritannien *Kelp*, in der Normandie *Varech* genannt, wird mit Wasser ausgelaugt. Man läßt die Chloride möglichst herauskristallisieren, dampft die vorzugsweise Natriumjodid enthaltenden Mutterlaugen ein und destilliert den trockenen Rückstand mit Braunstein und Schwefelsäure.



Das so erhaltene Produkt kommt als *Jodum anglicum* in den Handel. Es bildet ein feines Kristallmehl, darf jedoch, weil es bis zu 40% Verunreinigungen enthält, zum pharmazeutischen Gebrauche nicht verwendet werden. Aus dem *Jodum anglicum* wird fabrikmäßig durch nochmalige, sehr sorgfältige Sublimation das *Jodum resublimatum* gewonnen. Dieses ist die für den pharmazeutischen Gebrauch zugelassene Sorte. Es bildet stahlgraue, rhombische Tafeln mit starkem Metallglanz. Das spezifische Gewicht ist = 4,95. Beim Erhitzen schmilzt das Jod zunächst bei 116° C., alsdann verwandelt es sich bei 183° C. in schweren, veilchenblauen Joddampf, den einzuatmen man vermeiden muß. Aber auch schon bei mittleren Temperaturen ist das Jod etwas flüchtig, wenigstens besitzt es einen ganz charakteristischen Geruch. — In Wasser ist es nur wenig löslich (1 : 5500), leicht dagegen, und zwar mit brauner Farbe, in einer wässrigen Lösung

¹⁾ Beiläufig sei bemerkt, daß auch im Lebertran geringe Mengen (0,0002 bis 0,0003%) Jod enthalten sind.

von Kaliumjodid (überhaupt von Alkalijodiden). In Alkohol löst es sich mit brauner Farbe (*Tinctura Jodi*), in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform mit violetter Färbung, in Benzol mit purpurroter Färbung auf. Lösungen von Jod werden durch Natriumthiosulfat entfärbt.

Prüfung. Es sei in der Wärme völlig flüchtig (mineralische Verunreinigungen). — Man schütte 0,5 g zerriebenes Jod mit 20 ccm Wasser und filtriere. Das Filtrat wird in zwei Teile geteilt. Die eine Hälfte wird mit einer verdünnten Lösung von schwefliger Säure bis zur Entfärbung, dann mit 1 Körnchen Ferrosulfat, 1 Tropfen Eisenchloridlösung und etwas Natronlauge versetzt und schwach angewärmt. Beim Zusatz von überschüssiger Salzsäure soll Blaufärbung nicht eintreten. Dieselbe rührt von Berlinerblau her und zeigt die Anwesenheit von Jodecyan an. $JCN + KOH = HOJ + KCN$. Ueber die Ueberführung des Kaliumcyanides in Berlinerblau vergl. Blutlaugensalze.

Die andere Hälfte des Filtrates liefert, mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit versetzt und mit überschüssiger Silbernitratlösung ausgefällt, ein Filtrat, welches nach dem Uebersättigen durch Salpetersäure nur eine Trübung, aber keinen Niederschlag gibt. Ein Niederschlag würde die Anwesenheit von Chlor (im Jod als Chlorjod zugegen) anzeigen. Silberjodid ist in Ammoniak so gut wie unlöslich, Silberchlorid ist darin leicht löslich und wird aus dieser Lösung durch Salpetersäure wieder gefällt.

Sowohl Jodecyan als auch Chlorjod sind in Wasser leicht löslich, gehen also leicht in den wässrigen Auszug über. Ueber Gehaltsbestimmung vergl. Maßanalyse.

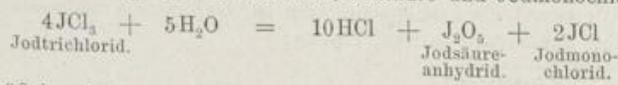
Jodum purum, chlorfreies Jod, gewinnt man, indem man das officinelle Jod mit Kaliumjodid verreibt und dann dieses Gemisch sehr sorgfältig sublimiert. Am besten schüttet man die Mischung in eine Porzellanschale und setzt auf diese einen Trichter umgekehrt auf. Das im Jod als Chlorjod enthaltene Chlor bildet Kaliumchlorid und wird so zurückgehalten. $JCl + KJ = KCl + J_2$.

In chemischer Beziehung steht das Jod dem Chlor und Brom sehr nahe, seine chemische Energie ist jedoch geringer als die der vorgenannten beiden Elemente. Daher wird das Jod aus seinen Metallverbindungen sowohl durch Chlor als auch durch Brom in Freiheit gesetzt. Eisenchlorid setzt aus Jodiden Jod, nicht aber aus Bromiden Brom in Freiheit.

Reaktionen auf Jod. Es löst sich mit violetter Farbe in Chloroform und in Schwefelkohlenstoff; es färbt schon in sehr geringen Mengen Stärkelösung intensiv blau; die Blaufärbung verschwindet in der Hitze und tritt beim Erkalten wieder auf. — Durch Natriumthiosulfat wird Jod entfärbt.

Jodmonochlorid, JCl , entsteht durch Ueberleiten von trockenem Chlorgas über trockenes Jod. Dickliche, rotbraune Flüssigkeit von stechem Geruch. *1. 8. 77. Chem. Zeit. 4. 311.*

Jodtrichlorid, *Jodum trichloratum*, JCl_3 , entsteht durch Ueberleiten von trockenem Chlor im Ueberschuß über trockenes, schwach erwärmtes Jod: $J_2 + 3Cl_2 = 2JCl_3$. Orangegefärbte Nadeln vom spez. Gewicht 3,11. In 5 Th. Wasser löslich, doch wird es in dieser Lösung bald in Salzsäure, Jodsäure und Jodmonochlorid zersetzt.



Die wässrige Lösung des Jodtrichlorids wird als kräftiges Antiseptikum angewendet.

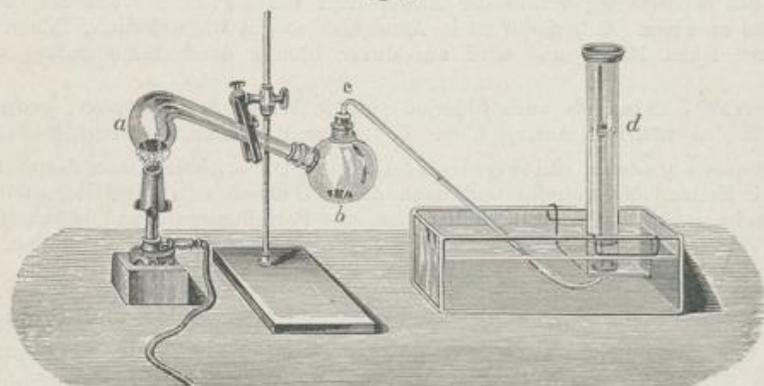
Sauerstoff.

Oxygenium. O = 16.

Der Sauerstoff ist das auf der Erde verbreitetste Element und auch dasjenige, welches in größter Menge vorkommt. Im freien Zustande ist er ein Bestandteil der Luft, welche im wesentlichen aus ungefähr 21 Vol.-% Sauerstoff und 79 Vol.-% Stickstoff besteht. In Verbindung mit Wasserstoff bildet der Sauerstoff das Wasser, außerdem ist er ein Bestandteil sehr vieler organischer Verbindungen und der meisten Mineralien. Er wurde 1774 von *Priestley* und *Scheele* fast gleichzeitig entdeckt und von *Lavoisier* eingehend studiert.

Seine Darstellung erfolgt durch Erhitzen leicht Sauerstoff abgebender Körper. Als solche sind anzusehen namentlich die Oxyde der edlen Me-

Fig. 5.



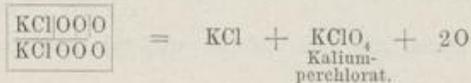
talle: des Goldes, Silbers, Quecksilbers; ferner die sog. Superoxyde, wie Barymsuperoxyd BaO_2 , Mangansuperoxyd MnO_2 und Chromsäureanhydrid CrO_3 .

I. Die einfachste und gefahrloseste Weise zur Darstellung des Sauerstoffes ist folgende (Fig. 5):

Man erhitzt in einem Korbchen a von schwer schmelzbarem Glase rotes Quecksilberoxyd HgO . Letzteres zerfällt dabei in metallisches Quecksilber, welches sich bei b sammelt, und in Sauerstoff, der durch das Rohr c entweicht und in dem Zylinder d aufgefangen wird.



II. Die beste, wenn auch nicht gefahrloseste Methode ist diejenige durch Erhitzen von Kaliumchlorat KClO_3 . — Eine gut gereinigte, trockene Retorte von schwer schmelzbarem Glase wird mit kristallisiertem Kaliumchlorat beschickt und dann erhitzt. (Das Kaliumchlorat muß möglichst rein sein, es darf namentlich keine Kohlenstückchen, Papierreste oder Holzsplitter enthalten, da sonst leicht Explosion eintritt.) Sobald das Salz geschmolzen ist, beginnt die Sauerstoffentwicklung und zwar verläuft der Prozeß in zwei Phasen:



2 Mol. Kaliumchlorat geben zunächst 2 Atome Sauerstoff ab unter Bildung von Kaliumchlorid (KCl) und Kaliumperchlorat KClO_4 . Allmählich wird die Masse breiartig, ein Zeichen, daß die Ueberführung in Perchlorat vollendet ist. Erhitzt man nun weiter, so zerlegt sich das vorhandene Perchlorat unter lebhafter Reaktion vollständig in Kaliumchlorid und Sauerstoff.

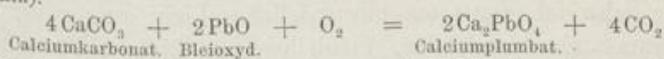


Um die Sauerstoffentwicklung gleichmäßig zu gestalten, mischt man dem Kaliumchlorat zweckmäßig etwas gepulverten Braunstein zu; man hat sich jedoch vorher davon zu überzeugen, daß derselbe keine Schwefelverbindungen, z. B. Schwefelantimon, enthält, weil sonst Explosion eintritt.

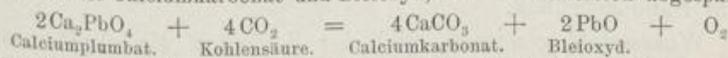
III. Elektrolytische Darstellung. Leitet man durch Wasser, welches mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert ist, einen genügend starken elektrischen Strom, so scheidet sich am + Pole Sauerstoff, am - Pole Wasserstoff ab.

Mit den tunlichst geringsten Kosten wird Sauerstoff dargestellt, indem man den in der Luft enthaltenen Sauerstoff vom Stickstoff trennt. Wir führen von den hiefür gebräuchlichen die folgenden beiden Methoden an.

IV. Aus Calciumplumbat nach Kassner. Erhitzt man ein Gemisch von Calciumkarbonat und Bleioxyd im Luftstrom, so entsteht unter Abspaltung von Kohlensäure und Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft zunächst Calciumplumbat (bleisaurer Kalk).



Wird das gebildete Calciumplumbat nun im Kohlensäurestrom weiter erhitzt, so entstehen wieder Calciumkarbonat und Bleioxyd, während Sauerstoff abgespalten wird.

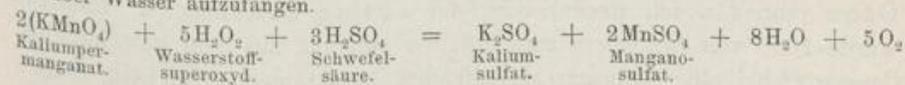


Man kann nach diesem Verfahren Sauerstoff kontinuierlich darstellen, indem man das Gemisch von Calciumkarbonat und Bleioxyd abwechselnd im Luftstrom und im Kohlensäurestrom erhitzt.

V. Aus flüssiger Luft nach Linde. Wird die Luft mittels der von Linde konstruierten Gegenstrommaschine verflüssigt, so erhält man eine Flüssigkeit, welche aus flüssigem Stickstoff und flüssigem Sauerstoff besteht. Von diesen beiden Bestandteilen vergast der Stickstoff zuerst, während der flüssige Rückstand immer reicher an Sauerstoff wird.

Sauerstoff wird gegenwärtig in komprimiertem Zustande (aber nicht verflüssigt) und zwar in drucksicheren Stahlzylindern in den Handel gebracht.

Versuch. Zu Demonstrationszwecken stellt man kleine Mengen Sauerstoff gefahrlos dar, indem man Wasserstoffsperoxyd mit Schwefelsäure ansäuert und hiezu eine konzentrierte Lösung von Kaliumpermanganat fließen läßt. Das entwickelte Gas ist über Wasser aufzufangen.



Eigenschaften. Der Sauerstoff ist ein farb- und geruchloses Gas, welches die Verbrennung und Atmung sehr lebhaft unterhält. Sein spez. Gewicht auf Luft = 1 bezogen, ist = 1,1056; — 1 Liter Sauerstoff wiegt bei 0° C. und 760 mm Druck 1,4295 g. — 1 Liter Wasser löst bei 0° rund 49 ccm Sauerstoff, 1 Liter absoluter Alkohol etwa 280 ccm. Im Jahre 1877 wurde der Sauerstoff von *Pictet* und *Cailletet* durch einen

Druck von 32 Atmosphären bei einer Temperatur von -140° C. zu einer bläulichen Flüssigkeit verflüssigt. Dieser flüssige Sauerstoff siedet unter gewöhnlichem Atmosphärendruck bei -180° C. Die kritische Temperatur des Sauerstoffs liegt bei -118° C.

In chemischer Hinsicht ist der Sauerstoff ein Oxydationsmittel. Er verbindet sich mit allen Elementen, mit Ausnahme des Fluors. Mit dem Stickstoff vereinigt er sich nur unter dem Einflusse der elektrischen Entladung.

Indessen ist die Verbindungsfähigkeit oder die Energie, mit welcher sich der Sauerstoff mit den einzelnen Elementen verbindet, eine sehr verschiedene. Die Leichtmetalle vereinigen sich mit dem Sauerstoff (oxydieren sich) schon bei gewöhnlicher Temperatur, Phosphor bei etwa 40° C.; andere Elemente bedürfen einer viel höheren Temperatur (Entzündungstemperatur).

Bisweilen geht die Vereinigung des reinen Sauerstoffs mit den Elementen unter Feuererscheinung vor sich. Eine glimmende Kohle entzündet sich in reinem Sauerstoff und verbrennt mit glänzendem Licht. Entzündeter Schwefel, der sonst nur spärliches Licht aussendet, gibt im Sauerstoffstrom ein blendendes, bläulichweißes Licht. Phosphor verbrennt mit intensiv weißer Flamme, Eisen mit glänzendem Licht unter lebhaftem Funkensprühen.

Mit Wasserstoff gemischt, gibt der Sauerstoff ein explosives Gasgemenge, das sogenannte Knallgas (vergl. S. 36). Praktische Anwendung findet der Sauerstoff zur Erzeugung hoher Temperaturen im Knallgasgebläse, ferner als Heilmittel und zwar in Form von Einatmungen gegen Kohlenoxydgasvergiftungen, auch als „Sauerstoffwasser“, d. h. mit Sauerstoffgas gesättigtes Wasser.

Erkennung. Man erkennt den Sauerstoff daran, daß ein glimmender Holzspan mit glänzender Lichterscheinung zu brennen beginnt, wenn er in dieses Gas gehalten wird.

Ozon.

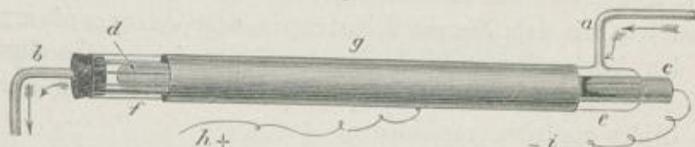
O_3 .

Eine allotropische Modifikation des gewöhnlichen Sauerstoffs ist das Ozon (von ὄζω ich rieche) oder der aktive Sauerstoff. Dasselbe wurde 1840 von Schönbein entdeckt; es entsteht aus dem gewöhnlichen Sauerstoff bei allen langsam verlaufenden Oxydationen, z. B. beim Stehen von feuchtem Phosphor an der Luft (das Ozon bedingt auch den eigentümlichen Phosphorgeruch), bei der Oxydation der Terpene (z. B. des Terpentins) und Harze in unseren Nadelwäldern, ferner beim Verdunsten von Salzlösungen, z. B. an den Meeresküsten und an den Gradienwerken. Gemenge mit einem Gehalte bis zu 6% Ozon werden erhalten, wenn man durch Luft oder Sauerstoff die dunkle, elektrische Entladung leitet.

Der in Fig. 6 abgebildete Siemenssche Ozonisor besteht aus zwei in einander geschobenen Glasröhren, von denen die äußere als ef, die innere als cd bezeichnet ist. Zwischen beiden befindet sich ein ringförmiger Raum, durch welchen Luft oder Sauerstoff geleitet werden kann. Die äußere Röhre ef ist auf der Außenseite, die innere Röhre cd auf der Innenseite mit Stanniol belegt. Beide Belegungen sind mit Ableitungsdrähten verbunden, welche bei h und i an die Pole eines Induktionsapparates angeschlossen werden. Setzt man den letzteren in Tätigkeit, so erfolgt der Ausgleich der Elektrizitäten der beiden Stanniolbeläge durch das isolierende Glas hindurch und aus diesem Grunde als dunkle Entladung (d. h. ohne Funkenbildung). Unter diesen Bedingungen wird der zwischen beiden Röhren befindliche oder strömende Sauerstoff zum Teil in Ozon verwandelt.

Kühlt man ein so erhaltenes Gemisch von Sauerstoff und Ozon durch flüssigen Sauerstoff ab, indem man es durch eine mit flüssigem Sauerstoff gekühlte Röhre leitet, so scheidet sich das reine Ozon als eine kornblumenblaue Flüssigkeit ab, welche sich bei -110° in ein blaues Gas verwandelt. Dieser Uebergang des flüssigen Ozons in den Gaszustand ist häufig von heftigen Explosionen begleitet. Wegen dieser Schwierigkeit der Handhabung des flüssigen, reinen Ozons wird dieses nur ausnahms-

Fig. 6.



weise einmal zu rein wissenschaftlichen Zwecken dargestellt, und in der Praxis versteht man auch heute noch unter „Ozon“ schlechthin die niedrigprozentigen Gasgemenge von Sauerstoff oder Luft mit Ozon.

Das Ozon besitzt einen eigentümlich durchdringenden, an Chlor oder salpetrige Säure erinnernden Geruch (Phosphorgeruch). In chemischer Hinsicht ist es ein viel energischeres Oxydationsmittel als der gewöhnliche Sauerstoff. Phosphor, Schwefel, Arsen, Silber, Quecksilber und andere Elemente werden durch Ozon schon bei gewöhnlicher Temperatur in ihre bezüglichen Oxyde verwandelt; ebenso werden viele organische Substanzen oxydiert (Sterilisation von Wasser); aus diesem Grunde werden dem Ozon auch heilkräftige Eigenschaften zugeschrieben in der Annahme, daß durch dasselbe pathogene Mikroorganismen zerstört werden. Auf den Ozongehalt der Luft, welcher durch Oxydation des Harzes bzw. durch Verdunsten von Wasser entstehen soll, werden die heilkräftigen Wirkungen der Waldluft, der Seeluft und der Luft in der Nähe der Gradierwerke zurückgeführt. Durch Erhitzen auf 300° C. wird Ozon wieder in gewöhnlichen Sauerstoff zurückverwandelt.

Reaktionen. Die Reaktionen des Ozons ähneln in vieler Hinsicht denen des Wasserstoffsperoxyds; doch lassen sich beide immerhin voneinander unterscheiden. Das Ozon macht aus Kaliumjodid Jod frei, färbt also Kaliumjodidstärkepapier blau. Gleichzeitig tritt nach der Formel:

$2\text{KJ} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_3 = \text{J}_2 + \text{O}_2 + 2\text{KOH}$ freies Kalihydrat auf, so daß mit Kaliumjodid getränktes rotes Lackmuspapier gebläut wird. (Unterschied von Chlor und salpetriger Säure.) Einige organische Farblösungen, wie Lackmus, Indigo, werden entfärbt, Guajakharztinktur (*Tinctura resinac Guajaci*) wird blau gefärbt. Feuchtes blankes Silberblech wird von Ozon unter Bildung von Silbersuperoxyd Ag_2O_2 geschwärzt. Chromsäure gibt mit Ozon keine Farbreaktion, wie sie dem Wasserstoffsuperoxyd eigentümlich ist.

Allotropie. Im vorhergehenden war erwähnt worden, das Ozon sei eine „allotrope“ Modifikation des Sauerstoffs. Damit ist gesagt, daß ein und derselbe einfache Stoff, im vorliegenden Falle der Sauerstoff, in verschiedenen Zuständen vorkommen kann. — Stofflich existiert zwischen Sauerstoff und Ozon kein Unterschied, beide bestehen nur aus Sauerstoffatomen; trotzdem aber besitzen sie so verschiedene Eigenschaften.

Die Tatsache nun, daß einige Elemente, wie Sauerstoff, Schwefel, Phosphor, Kohlenstoff und andere, in verschiedenen Zuständen vorkommen, bezeichnen wir mit dem Namen Allotropie oder Allotropismus. Wir erklären den Allotropismus durch die Annahme, in den einzelnen Molekülen sei entweder die Anzahl der Atome oder ihre Lagerung zueinander, vielleicht beides zugleich, verschieden.

So drücken wir graphisch die Verschiedenheit des Sauerstoff- und des Ozonmoleküls durch folgende Zeichen aus:

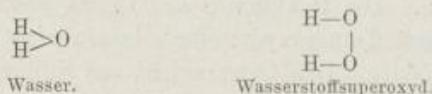


Hervorzuheben ist noch, daß allotropische Zustände sich nur bei Elementen finden, daß wir für ähnliche Verhältnisse bei chemischen Verbindungen diesen Namen nicht gebrauchen.

Die Versuche, das Ozon in haltbare Form zu bringen, sind bisher fehlgeschlagen. Lösungen des Ozons in Wasser oder in Oel enthalten nach kurzer Zeit der Aufbewahrung kein Ozon mehr.

Wasserstoff und Sauerstoff.

Mit dem Wasserstoff gibt der Sauerstoff zwei Verbindungen: das Wasser H_2O und das Wasserstoffsuperoxyd H_2O_2 .



1 kg Wasser = Calorie = die Wärmemenge, die nötig ist, um 1 kg Wasser um 1 Grad zu erwärmen.

1. Wasser.

von 15° auf 16° zu erwärmen.
1. Richter 4. 91 u. folg.

H₂O = 18,02.

Das Wasser entsteht bei sehr vielen chemischen Prozessen, z. B. bei der Vereinigung der Basen und Säuren zu Salzen, ferner bei der Verbrennung der meisten organischen Substanzen. Direkt kann es erhalten werden durch Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff, wie sich dies bei jeder Wasserstoffflamme durch Auffangen der Verbrennungsprodukte nachweisen läßt¹⁾. Es ist auf unserem Planeten sehr reichlich vorhanden und wohl die in größter Menge vorkommende Verbindung.

Unter gewöhnlichen Verhältnissen ist das Wasser eine farb- und geruchlose Flüssigkeit, in großen Schichten erscheint es bläulich gefärbt; daher rührt beiläufig die blaue Farbe des Meeres und der tiefen Landseen. Abgesehen von dem flüssigen Aggregatzustande kennen wir es noch im festen als Eis und im dampfförmigen als Wasserdampf. — Köhlen wir Wasser ab, so zieht es sich zusammen, und zwar ist dies so lange der Fall, bis es die Temperatur + 4° C. erreicht hat. Bei dieser Temperatur besitzt das Wasser seine größte Dichtigkeit, denn bei weiterer Temperaturerniedrigung dehnt es sich wieder aus. Bei 0° erstarrt es, es kristallisiert, wird zu Eis. Letzteres ist spezifisch leichter als Wasser von + 4° C., schwimmt also auf diesem. Dieser Umstand ist für unsere klimatischen Verhältnisse von größter Bedeutung. Wäre nämlich das Umgekehrte der Fall, bildete das Eis während der kalten Jahreszeit nicht die schützende Decke der Gewässer, sondern sänke es auf den Boden der Gewässer, so würden in kalten Gegenden die Flüsse und Seen bis zum Grunde gefrieren, und die Sommerwärme würde dann nicht hinreichen, dieselben wieder aufzutauen, das Klima würde ein arktisches werden.

Beim Erwärmen dehnt sich das Wasser aus; unter einem Drucke von 760 mm siedet es bei 100° C., d. h. es verwandelt sich in Dampf. Aber schon bei mittlerer Temperatur findet eine allmähliche Verdampfung des Wassers statt, die wir Verdunstung nennen.

Das in der Natur frei vorkommende Wasser ist niemals rein, sondern stets verunreinigt. Schnee- und Regenwasser enthalten stets salpetrige Säure und Ammoniak, Kohlensäure und Natriumchlorid; außerdem organischen und organisierten Staub. So verunreinigtes Wasser neigt zur Fäulnis und darf daher nur zur Darstellung gröberer chemischer und pharmazeutischer Präparate benützt werden.

Die Quell-, Brunnen- und Flußwässer enthalten im allgemeinen die löslichen Bestandteile derjenigen geologischen Schichten, über welche

¹⁾ Stülpt man einen Trichter über eine Wasserstoffflamme, so zeigt es sich, daß derselbe sich mit Wassertröpfchen beschlägt.

sie fließen. Sie dienen namentlich zum Trink- und zum technischen Gebrauch, und zwar ist zu dem ersteren Zwecke das Quellwasser in allen Fällen vorzuziehen. Grundwasser ist das durch die oberen Erdschichten durchgesickerte und über einer undurchlässigen (Ton-)Schicht sich ansammelnde Wasser. Als Quellwasser bezeichnet man das freiwillig zu Tage tretende Grundwasser. Die wesentlichen im Trinkwasser vorkommenden Bestandteile sind nachstehende:

Unschädliche.	Verdächtige.
Kohlensaurer Kalk.	Salpetersaure Salze.
Schwefelsaurer Kalk.	Salpetrigsaure Salze.
Chloride (von Na, K, Mg).	Ammoniaksalze.
Sauerstoff.	Schwefelwasserstoff.
Kohlensäure.	Organismen.

Wasser zu Trinkzwecken soll in 100,000 Tl. nicht mehr als 50 bis 60 Tl. festen Rückstand enthalten; ausgenommen hiervon sind natürlich alle medizinischen Zwecken dienenden Mineralquellen, obwohl ihr Gehalt an festen Bestandteilen bisweilen ein vielfach höherer ist.

Ein Gehalt an kohlensaurem oder schwefelsaurem Kalk im Trinkwasser ist zulässig, falls er gewisse Grenzen (cf. Gesamtückstand) nicht überschreitet. Für gewisse technische Zwecke aber ist ein solcher Gehalt unerwünscht, z. B. zum Waschen von Wäsche, zum Speisen von Dampfkesseln und zum Kochen von Hülsenfrüchten. Der Kalk geht mit der Seife eine unlösliche Verbindung (Kalkseife) ein und bedingt einen Mehrverbrauch an Seife. In den Dampfkesseln setzt er sich als Kesselstein an die Wandungen, und Hülsenfrüchte lassen sich in kalkhaltigem Wasser nicht weichkochen, weil der beim Erhitzen sich ausscheidende Kalk eine Hülle um die Früchte bildet und den Zutritt von Wasser und Wärme erschwert. In der Praxis sucht man diesen Uebelständen durch Zusatz von Soda oder Borax zu begegnen. Stark kalkhaltiges Wasser nennt man hart, wenig kalkhaltiges weich.

Chloride sind in geringer Menge ebenfalls unbedenklich. In manchen Fällen jedoch können sie durch Zufließen des Inhaltes von Senkgruben in das Wasser hineingelangt sein (es wird nämlich alles dem Organismus zugeführte Kochsalz durch den Urin wieder ausgeschieden) und geben dann mit Berücksichtigung der örtlichen Verhältnisse einen wertvollen Anhalt zur Beurteilung eines Wassers.

Sauerstoff und Kohlensäure sind sehr wertvolle Bestandteile eines Trinkwassers und verleihen diesem seine belebenden und erquickenden Eigenschaften. Wasser, welchem diese Gase, beispielsweise durch Kochen, entzogen sind, schmeckt fade und unangenehm. An Kohlensäure ungewöhnlich reiche Wasser nennt man Sauerlinge: Selters, Apollinaris, Bilingieöhübel, Johannisbrunnen, Obersalzbrunn, Roisdorf.

Salpetersäure, Salpetrigsäure und Ammoniak, bzw. deren Salze, machen ein Wasser immer verdächtig, weil sie wahrscheinlich

durch
stande
S
gruber
selbstv
O
gelten
das m
Wasse
hafte
bestim
vorzug
alge
Beggie
Wasse
Mikro
enthäl
Z
wasser
wass
bei gr
nicht
einwar
immer
der E
wass
entnor
A
beiten
Aqua
L
Trenn
die D
schen
säure,
destill
überge
R
darf w
durch
ändert
liertes
mit 0,3
werden

durch Fäulnis stickstoffhaltiger organischer Substanzen (Fäkalmassen) entstanden sind.

Schwefelwasserstoff stammt in den meisten Fällen aus Senkgruben und macht daher ein Wasser stets verdächtig; ausgenommen sind selbstverständlich die medizinischen Zwecken dienenden „Schwefelquellen“.

Organismen sind nicht in allen Fällen bedenklich; als unschädlich gelten Diatomeen und die spangrünen Süßwasseralgen. Dagegen weist das massenhafte Vorkommen blaugrüner Algen darauf hin, daß das Wasser schon eine merkliche Verunreinigung erfahren hat. Das massenhafte Vorkommen gewisser Abwaspilze weist unter Umständen auf ganz bestimmte Verunreinigungen hin. So lebt die Pilzalg *Sphaerotilus natans* vorzugsweise in Wasser, welches häusliche Abwasser enthält, die Pilzalg *Leptomitus lacteus* in Abwassern der Zucker- und Stärkefabriken, *Beggiatoa alba* in Wassern, welche Schwefelwasserstoff enthalten. — Wasser, welches Gifte im chemischen Sinne oder nachweislich pathogene Mikroorganismen, z. B. die Erreger von Cholera, Milzbrand oder Typhus enthält, ist als gesundheitsschädlich zu erklären.

Zur Trinkwasserversorgung kommen in Betracht: Quellwasser, Grundwasser und Oberflächenwasser (Fluß-, See-, Teichwasser). Gutes Quellwasser ist als das vorzüglichste Trinkwasser anzusehen, indessen liegt bei größerem Bedarf die Gefahr vor, daß die Wassermenge schließlich nicht hinreicht. Grundwasser aus Tiefen von etwa 10 m ist hygienisch einwandfrei, aber häufig eisenhaltig. Trotzdem wird es neuerdings in immer steigendem Maße zur Trinkwasserversorgung herangezogen, da sich der Eisengehalt durch Lüftung und Filtration beseitigen läßt. Flußwasser, welches als Trinkwasser dienen soll, muß oberhalb der Städte entnommen und einer sorgfältigen Sandfiltration unterworfen werden.

Aqua destillata. Zum Arzneigebrauch und zu chemischen Arbeiten wird ein reines, durch Destillation gewonnenes Wasser benützt, die Aqua destillata.

Durch einfache Destillation des Wassers erreicht man lediglich eine Trennung seiner flüchtigen Bestandteile von den nichtflüchtigen. Durch die Destillation werden also entfernt bzw. zurückgehalten die unorganischen Salze. Dagegen gehen mit in das Wasser über: Ammoniak, Kohlensäure, Salzsäure und salpetrige Säure. Um ein von diesen Stoffen freies destilliertes Wasser zu erhalten, pflegt man bei der Destillation die zuerst übergehenden Anteile zu verwerfen.

Reines destilliertes Wasser muß farblos, geruchlos und geschmacklos sein. Es darf weder durch Silbernitrat (Chlor), noch durch Quecksilberchlorid (Ammoniak), noch durch Schwefelwasserstoffwasser, auch nach Zusatz von Ammoniakflüssigkeit, verändert (Metalle) oder durch Kalkwasser (Kohlensäure) getrübt werden. 100 ccm destilliertes Wasser, mit 1 ccm verdünnter Schwefelsäure bis zum Sieden erhitzt, hierauf mit 0,3 ccm Kaliumpermanganatlösung 3 Minuten lang gekocht, dürfen nicht farblos werden (organische Substanz, salpetrige Säure). — Ein nicht zu kleines Quantum, also

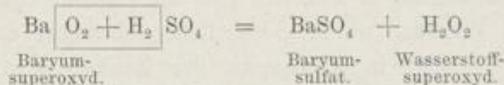
etwa 0,2 Liter destilliertes Wasser, darf beim Verdampfen absolut keinen Rückstand hinterlassen.

Das destillierte Wasser ist in sorgfältig geschlossenen Gefäßen, niemals in offenen Töpfen oder dergleichen aufzubewahren, da es leicht Verunreinigungen aus der Luft aufnimmt.

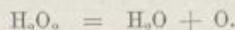
2. Wasserstoffsperoxyd.



Hydrogenium peroxydatum. Dasselbe wird dargestellt durch Anrühren von Baryumsperoxyd mit verdünnter Schwefelsäure.



Nach beendigter Reaktion wird das entstandene Baryumsulfat abfiltriert und das Filtrat im luftverdünnten Raume eingeeengt. Man erhält so das Wasserstoffsperoxyd in Form eines hellen Sirups. Das Wasserstoffsperoxyd wirkt oxydierend, indem es sich in Wasser und Sauerstoff zerlegt.



Organische Farbstoffe (z. B. Lackmus) werden durch dasselbe gebleicht, aus Kaliumjodid wird Jod freigemacht. — Es wird als Antiseptikum angewendet, außerdem als Kosmetikum, weil es nämlich die Eigenschaft hat, dunkles Haar goldgelb zu färben und die Zähne weiß zu machen. — Das Wasserstoffsperoxyd der Offizinen enthält rund 3 Gewichtsprocente H_2O_2 .

Reaktionen. 1. Fügt man zu einer wäßrigen Wasserstoffsperoxydlösung einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure sowie etwas gelöstes Kaliumchromat und schüttelt dann mit Aether aus, so färbt sich letzterer kornblumenblau. — 2. Säuert man Wasserstoffsperoxyd mit verdünnter Schwefelsäure an und fügt Kaliumpermanganat hinzu, so tritt lebhaftere Sauerstoffentwicklung ein. *(maximalste Sauerstoffentwicklung)*

Die Halogensäuren.

Die Halogene vereinigen sich, wie mit Metallen, so auch direkt mit dem Wasserstoff. Die so erhaltenen Verbindungen, die Halogenwasserstoffverbindungen, charakterisieren sich dadurch, daß ihr Wasserstoff leicht gegen Metalle ersetzt werden kann; sie sind also echte Säuren. Zu ihnen werden gerechnet:



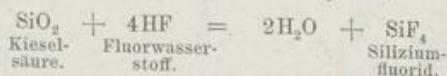
Außer diesen Verbindungen leiten sich von den Halogenen noch andere, gleichfalls säureartigen Charakters ab, welche neben Wasserstoff noch Sauerstoff enthalten. Während man die ersteren unter dem Namen der

Wasserstoffsäuren der Halogene oder als Halogenwasserstoffsäuren zusammenzufassen pflegt, heißen die letzteren die Sauerstoffsäuren der Halogene oder Halogensauerstoffsäuren.

Fluorwasserstoffsäure HF, *Acidum hydrofluoricum*, Flußsäure, erhält man durch Erhitzen von Calciumfluorid (Flußspat) mit konzentrierter Schwefelsäure in Retorten aus Platin oder Blei als ein farbloses Gas,



welches an der Luft stark raucht und sich in einer Kältemischung zu einer farblosen, sehr flüchtigen Flüssigkeit verdichten läßt; dieselbe siedet bei $19,5^\circ$ und erstarrt bei -102° C. In der Praxis bezeichnet man als „Fluorwasserstoffsäure“ schlechthin die Lösungen dieses Gases in Wasser. Fluorwasserstoffsäure löst alle Metalle mit Ausnahme von Gold und Platin. Blei wird nur wenig angegriffen. Die wasserfreie Säure greift Glas so gut wie gar nicht an. Sobald sie aber auch nur eine Spur Feuchtigkeit angezogen hat, ist die Einwirkung auf Glas eine sehr energische. Daher muß Fluorwasserstoffsäure in Flaschen von Kautschuk (oder Platin) aufbewahrt werden. Mit Kieselsäure SiO_2 geht Fluorwasserstoffsäure die leichtflüchtige Verbindung Siliziumfluorid SiF_4 ein;



aus diesem Grunde benützt man Fluorwasserstoffsäure in ausgedehntem Maße zum Glasätzen und in der Mineralanalyse, um vorhandene Kieselsäure einfach zu verflüchtigen. Sie wird auch in der Gärungstechnik verwendet, weil sie in gewisser Verdünnung zwar die störenden Organismen tötet, der Hefe aber nicht schadet.

Die gasförmige Fluorwasserstoffsäure reizt die Atmungsapparate sehr stark und kann unter Umständen tödlich wirken.

Die Salze der Fluorwasserstoffsäure heißen „Fluoride“; eines der wichtigsten ist das Natriumfluorid NaF.

Reaktion. Man erkennt die Fluorwasserstoffsäure an ihrer Fähigkeit, Glas zu ätzen. Zu diesem Zwecke überzieht man ein Uhrglas mit einem dünnen Wachsüberzuge, ritzt in diesen Schriftzeichen ein und läßt alsdann die Säure einwirken. — Liegt nicht die freie Säure, sondern ein Salz der Fluorwasserstoffsäure vor, so erhitzt man dieses in einem Plattingefäß mit konzentrierter Schwefelsäure und läßt die entweichenden Dämpfe auf das mit Wachs überzogene etc. Uhrglas einwirken. In beiden Fällen zeigen sich nach Entfernung des Wachsüberzugs die Schriftzeichen in das Glas eingätzt.

Die Säuren des Chlors.

Säuren.	Anhydride.
HCl Chlorwasserstoffsäure.	—
H—O—Cl Unterchlorige Säure.	Cl—O—Cl Unterchlorigsäureanhydrid.
H—O—O—Cl Chlorige Säure.	—
—	ClO ₂ Unterchlorsäureanhydrid (Chlordioxyd)
H—O—O—O—Cl Chlorsäure.	—
H—O—O—O—O—Cl Ueberchlorsäure.	—

HCl ist in freier Form

Chlorwasserstoffsäure HCl, Salzsäure. Kommt im freien Zustande in einigen vulkanischen Gasen, ferner in mehreren Flüssen Südamerikas und auf Java vor. Freie Salzsäure findet sich auch zu etwa 0,1% im Magensaft des Menschen und spielt für den Verdauungsvorgang

eine wichtige Rolle. In Form von Salzen ist sie weitverbreitet; das bekannteste Salz der Chlorwasserstoffsäure, das Natriumchlorid oder Kochsalz NaCl, ist über die ganze Erde verbreitet.

Chlorwasserstoffsäure entsteht durch direkte Vereinigung von Chlor und Wasserstoff. Ein Gemisch dieser beiden Gase wirkt im Dunklen aufeinander nicht ein; sowie es aber dem direkten Sonnenlichte

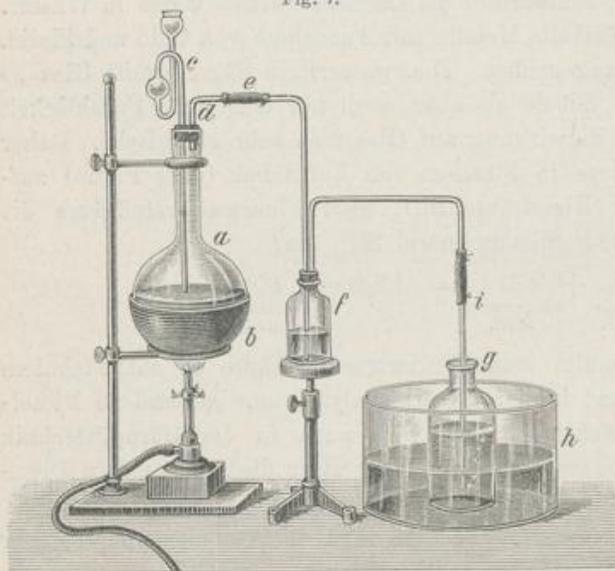


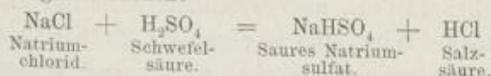
Fig. 7.

Chlorwasserstoffsäure ausgesetzt wird, erfolgt die Vereinigung zu Salzsäure unter heftiger Explosion. — Chlorwasserstoffsäure entsteht ferner allmählich durch Einwirkung von Chlor auf Wasser unter dem Einflusse des direkten Lichtes, sie ist daher eine regelmäßige Verunreinigung mangelhaft aufbewahrten Chlorwassers.



Darstellung. Praktisch wird die Salzsäure durch Destillation von Kochsalz mit Schwefelsäure gewonnen. Der in Fig. 7 gezeichnete Kolben a wird mit 10 Th. Kochsalz beschickt; durch das Trichterrohr c läßt man allmählich ein erkaltetes Gemisch aus 18 Th. arsenfreier Schwefelsäure und 4 Th. Wasser zufließen. Schon in der Kälte beginnt die Entwicklung von Chlorwasserstoff, welche man durch allmähliches Erhitzen befördert. Das freiwerdende Chlorwasserstoffgas wird, um es von etwa mechanisch mitgerissener Schwefelsäure zu reinigen, in der Waschflasche f durch Wasser gewaschen und in der mit destilliertem Wasser beschickten Vorlage g zur Absorption

gebracht. Die Zersetzung des Natriumchlorids durch Schwefelsäure läßt sich durch nachstehende Gleichung ausdrücken:



Man wählt absichtlich dieses Verhältnis von 1 Mol. NaCl auf 1 Mol. H₂SO₄, weil alsdann die Reaktion schon bei etwa 130° C. zu Ende geführt wird, während bei Verwendung von 2 Mol. NaCl und 1 Mol. H₂SO₄ die Reaktion erst bei 300° C. beendet sein würde zum Nachteil der verwendeten Glasgefäße.

Die wasserfreie Salzsäure oder das Chlorwasserstoffgas ist ein farbloses, stechend riechendes Gas, welches an feuchter Luft, mehr noch in einer Ammoniakatmosphäre, weiße Nebel bildet. Durch Druck und Temperaturerniedrigung kann es zu einer Flüssigkeit verdichtet werden, welche bei -113° C. erstarrt. Das spez. Gewicht des Gases ist auf Luft = 1 bezogen = 1,26. In Wasser ist das Chlorwasserstoffgas ungemein leicht löslich; 1 Vol. Wasser löst bei mittlerer Temperatur etwa 450 Vol. Chlorwasserstoff. Will man daher das Gas auffangen, so geschieht dies über Quecksilber, nicht über Wasser. Das Trocknen von Chlorwasserstoffgas geschieht durch trockenes Calciumchlorid oder konzentrierte Schwefelsäure. Während man theoretisch unter Chlorwasserstoff oder Salzsäure eigentlich nur die gasförmige Verbindung HCl verstehen sollte, hat man sich in der Praxis daran gewöhnt, mit den Namen Chlorwasserstoffsäure und Salzsäure Lösungen des Chlorwasserstoffgases in Wasser zu belegen.

Acidum hydrochloricum, Acidum muriaticum, reine Salzsäure. Benützt man zur Darstellung reine Schwefelsäure und reines Natriumchlorid, so erhält man auch ein reines Salzsäuregas. Nachdem dasselbe eine mit kleinen Mengen Wasser beschickte Waschflasche passiert hat, leitet man es zur Absorption in ein Gefäß mit destilliertem Wasser. Auf 10 Tl. Kochsalz schlägt man 15 Tl. destilliertes Wasser vor. Da das Salzsäuregas in Wasser sehr leicht löslich ist, so braucht das Zuleitungsrohr nur wenig in das Wasser einzutauchen. Man erreicht dadurch trotzdem eine vollständige Sättigung des Wassers mit dem Gase, da die gesättigten Anteile, weil spezifisch schwerer, zu Boden sinken, so daß das Zuleitungsrohr immer in die weniger gesättigten Anteile einmündet. — Die Gewinnung der reinen Salzsäure aus der rohen Salzsäure des Handels erfordert einen sehr umständlichen Reinigungsprozeß, der sogar in Fabriken nur ausnahmsweise der Darstellung aus reinen Materialien vorgezogen wird.

Das Acidum hydrochloricum des D. A. B. ist eine farblose, an der Luft rauchende und mit Ammoniakdämpfen weiße Nebel bildende Flüssigkeit von stark saurem Geschmack. Ihr spez. Gewicht ist bei 15° C. = 1,124, entsprechend einem Gehalte von rund 25 Gew.-Tl. gasförmiger Salzsäure HCl in 100 Gew.-Tl. (sie ist 25%ig). Wird die 25%ige Salz-

säure der Destillation unterworfen, so entweicht zunächst gasförmiger Chlorwasserstoff; bei 110° C. aber destilliert konstant eine Salzsäure von rund 20% HCl über. Wird eine weniger als 20% HCl enthaltende Salzsäure destilliert, so entweicht zunächst vorwiegend Wasser, bis die Konzentration der rückständigen Säure = 20% HCl ist. Alsdann destilliert auch in diesem Falle eine Säure mit 20% HCl über. Man muß daher annehmen, daß diese 20%ige Salzsäure nicht eine bloße Mischung ist, sondern eine chemische Verbindung darstellt, und zwar ist diese als ein Salzsäurehydrat der Zusammensetzung $\text{HCl} + 8 \text{H}_2\text{O}$ aufzufassen. — Mit Silbernitrat gibt sie einen weißen, käsigen Niederschlag von Silberchlorid AgCl , welches in Ammoniak leicht löslich ist. — Beim Erwärmen der Salzsäure mit Mangansuperoxyd (Braunstein) wird Chlor gebildet, welches man an seiner grünlichen Farbe, ferner am Geruche und daran erkennt, daß es feuchtes Lackmuspapier sofort bleicht und aus Kaliumjodid Jod in Freiheit setzt.

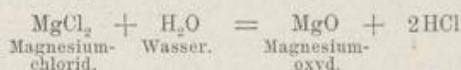
Ihren chemischen Eigenschaften nach ist die Salzsäure eine einbasische Säure. Sie besitzt nur ein H-Atom. Durch Ersetzung desselben mit Metallen entstehen die Salze der Salzsäure; man nennt dieselben Chloride, z. B.:

HCl	NaCl	II BaCl ₂	III BiCl ₃	IV PtCl ₄
Salzsäure.	Natriumchlorid.	Baryumchlorid.	Wismuthchlorid.	Platinchlorid.

Prüfung. Die mit dem 5fachen Volumen Wasser verdünnte und mit Ammoniak etwas abgestumpfte Säure soll auf Zusatz von Zinkjodidstärkelösung nicht blaue Färbung annehmen (freies Chlor), und durch Vermischen mit Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden (Metalle, Arsen). — Durch Baryumnitrat soll innerhalb 5 Minuten keine Trübung entstehen (Schwefelsäure), auch nicht nach Zusatz von volum. Jodlösung bis zur schwachen Gelbfärbung (schweflige Säure, welche durch das Jod zu Schwefelsäure oxydiert wird). — 10 ccm einer mit Wasser verdünnten Salzsäure (1 = 10) sollen nach Zusatz von 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort gebläut werden (Eisen; die Bläuung muß sofort zu beobachten sein; später eintretende Blaufärbung kann auch durch Zersetzung des Kaliumferrocyanids bedingt sein). — Wird 1 ccm Salzsäure mit 3 ccm Zinnchlorürlösung versetzt, so soll im Laufe einer Stunde eine dunkle Färbung nicht eintreten (Arsen würde durch braune Färbung erkannt werden). Ueber die Gehaltsbestimmung vgl. Maßanalyse.

Acidum hydrochloricum dilutum, verdünnte Salzsäure, wird durch Mischen gleicher Teile Acidum hydrochloricum und Aqua destillata dargestellt. Enthält 12,5% Salzsäure HCl und hat ein spez. Gewicht von 1,061 bei 15° C.

Acidum hydrochloricum crudum, rohe Salzsäure, wird durch Einwirkung von roher Schwefelsäure auf Natriumchlorid als Nebenprodukt bei der Sodafabrikation nach dem Leblancschen Prozess erhalten. Neuerdings gewinnt man sie in Staßfurt durch Einwirkung überhitzten Wasserdampfes auf Magnesiumchlorid:

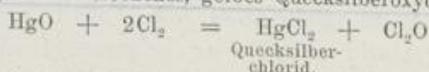


Ihr spez. Gewicht sollte mindestens 1,155 betragen, was einem Minimalgehalt von etwa 30% an gasförmiger Salzsäure entspricht. Sie bildet eine klare, oder fast klare, in den meisten Fällen durch Eisenverbindungen gelb gefärbte, an der Luft rauchende Flüssigkeit und enthält als Verunreinigungen neben Eisen in der Regel noch freies Chlor, Tonerde- und Arsenverbindungen, Schwefelsäure und schweflige Säure. Sie darf nur zu äußerlichem Gebrauche und zu technischen Zwecken verwendet werden. Die zum pharmazeutischen Gebrauche benützte rohe Salzsäure sollte Arsen nur in Spuren enthalten. Die rohe Salzsäure des Handels enthält häufig relativ große Mengen Arsen. Wirkt solche arsenhaltige Säure auf Metalle, z. B. Zink oder Eisen, so entsteht der furchtbar giftige Arsenwasserstoff. Die Verwendung stark arsenhaltiger roher Salzsäure in der Technik hat schon wiederholt Todesfälle zur Folge gehabt.

Acidum hydrochloricum fumans, rauchende Salzsäure, ist eine höchst gesättigte Lösung von Salzsäuregas in Wasser. Farblose, stark rauchende Flüssigkeit von 1,190 spez. Gewicht, entsprechend einem Gehalt von rund 38% HCl. 317/100

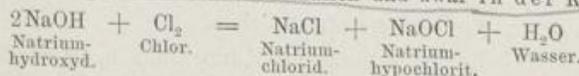
Reaktionen der Salzsäure. Sie bildet mit Ammoniakdämpfen weiße Nebel von Ammoniumchlorid. — Beim Erwärmen mit Braunstein (Mangansuperoxyd) entwickelt sie Chlorgas. — Mit Silbernitratlösung gibt sie einen käsigen, weißen Niederschlag von Silberchlorid (AgCl), welches in Salpetersäure unlöslich, in Ammoniak aber leicht löslich ist.

Unterchlorigsäureanhydrid, Cl₂O, Chlormonoxyd, entsteht beim Ueberleiten von trockenem Chlorgas über trockenes, gelbes Quecksilberoxyd in der Kälte.



Es ist bei etwa 0° eine braune Flüssigkeit, welche leicht in Chlor und Sauerstoff zerfällt, daher stark oxydierende Eigenschaften besitzt. — Für den Pharmazeuten ist sie nur von theoretischem Interesse. — Diesem Anhydrid entspricht das Hydrat:

Unterchlorige Säure ClOH. Dieselbe entsteht durch Einleiten von Chlorgas in Wasser, in welchem gelbes Quecksilberoxyd verteilt ist. Sie ist nur in wässriger Lösung bekannt, leicht zersetzlich und hat stark oxydierende Eigenschaften. Da sie überhaupt nur ein H-Atom besitzt, so ist sie eine einbasische Säure und bildet nur neutrale Salze; diese werden Hypochlorite genannt. Für den Pharmazeuten sind wichtig die Alkalisalze der unterchlorigen Säure. Dieselben werden dargestellt durch Einleiten von Chlor in die Lösungen der ätzenden Alkalien und zwar in der Kälte, z. B.:



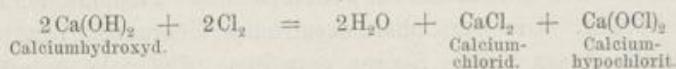
Das Natriumhypochlorit NaOCl ist der wirksame Bestandteil der *Eau de Javelle*, das Kaliumhypochlorit KOCl derjenige der *Eau de Labarraque*. Beide lösen Arsenspiegel auf, nicht aber Antimonspiegel!

Von besonderem Interesse ist für Pharmazeuten das Calciumhypochlorit Ca(OCl)₂, weil es den wirksamen Bestandteil des Chlorkalks darstellt.

Calcaria chlorata, Chlorkalk, Bleichkalk, wird technisch dargestellt, indem man Chlorgas¹⁾ über gelöschten, pulverförmigen, eisen-

¹⁾ Seit einigen Jahren kommt ein sog. „elektrolytischer Chlorkalk“ in den Handel mit einem Gehalt von rund 40% wirksamem Chlor. Dieser Chlorkalk

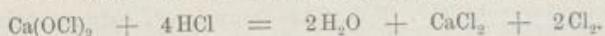
freien Aetzkalk bis zur Sättigung leitet. Der so erhaltene Chlorkalk ist indes kein einheitlicher Körper, sondern er enthält neben Calciumhypochlorit stets noch Calciumchlorid und Aetzkalk. Ueber seine Zusammensetzung und den Grund für das Vorhandensein von Aetzkalk gehen die Ansichten auseinander. Am einfachsten erscheint die Annahme, daß die Bildung des Calciumhypochlorits analog der des Natriumhypochlorits erfolgt,



daß dabei ein Teil des Aetzkalks von dem gebildeten Chlorkalk mechanisch eingeschlossen wird und auf diese Weise der Reaktion entgeht. In dieser Annahme kann man den Chlorkalk als ein mechanisches Gemenge von Calciumhypochlorit, Calciumchlorid und Calciumhydroxyd ansehen und ihm die nachstehende Zusammensetzung zuschreiben:



Der Chlorkalk bildet ein weißes, oder weißliches, trockenes Pulver, welches chlorähnlich riecht. Durch Säuren, schon durch Essigsäure, wird aus ihm Chlor entbunden, doch wird nur dasjenige Chlor in Freiheit gesetzt, welches in Form von Calciumhypochlorit vorhanden ist; das gleichfalls vorhandene Calciumchlorid liefert mit Säuren kein Chlor.



Beim Behandeln des Chlorkalks mit Wasser werden Calciumhypochlorit und Calciumchlorid gelöst, der beigemengte Aetzkalk bleibt der Hauptmenge nach ungelöst zurück.

Der Wert des Chlorkalks beruht auf seinem Gehalt an Calciumhypochlorit, da nur dieses mit Säuren Chlor entwickelt; in der Praxis spricht man daher mit Bezug hierauf von wirksamem Chlor des Chlorkalks und beabsichtigt damit den Unterschied zwischen dem als Calciumhypochlorit und dem als Calciumchlorid vorhandenen Chlor auszudrücken. Der Chlorkalk des D. A. B. soll mindestens 25 % wirksames Chlor enthalten, d. h. durch Einwirkung von Säuren sollen 25 % vom Gewichte des Chlorkalks an freiem Chlor in Freiheit gesetzt werden.

Ueber die Gehaltsbestimmung des Chlorkalks s. Maßanalyse.

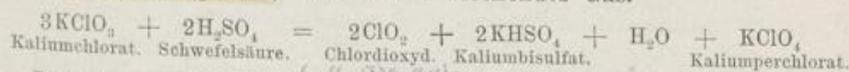
Der Chlorkalk werde an einem trockenen Orte möglichst vor Licht geschützt, aber in nur lose verschlossenen Gefäßen aufbewahrt, da infolge freiwilliger Zersetzung des Chlorkalks in geschlossenen Gefäßen schon mehrfach Explosionen beobachtet worden sind. Wäßrige Auszüge von Chlorkalk sind ohne Erwärmung [wegen Bildung von Calciumchlorat $\text{Ca(O}_3\text{Cl)}_2$] zu bereiten und stets filtriert abzugeben.

wird ebenfalls durch Einwirkung von Chlor auf Aetzkalk dargestellt, das hiezu erforderliche Chlor aber wird durch Elektrolyse von Metallchloridlösungen (z. B. Natriumchloridlösungen) gewonnen.

[Chlorigsäureanhydrid, Chlortrioxyd, Cl_2O_3]. Durch Erhitzen von Kaliumchlorat mit Salpetersäure und reduzierenden Substanzen, z. B. Arsenigsäureanhydrid, entsteht ein gelbgrünes Gas, welches früher als Chlortrioxyd angesehen wurde. Es ist indessen als ein Gemenge von Unterchlorsäureanhydrid ClO_2 , freiem Chlor und Sauerstoff erkannt worden. Diese Verbindung ist daher zu streichen.

Chlorige Säure, ClO_2H . Diese Säure ist nur in ihren Salzen bekannt, welche „Chlorite“ genannt werden. Das Kaliumsalz (Kaliumchlorit ClO_2K) entsteht durch Einwirkung von Unterchlorsäureanhydrid auf berechnete Mengen von Kaliumhydroxyd. Die Chlorite haben praktisches Interesse für den Pharmazeuten nicht. *sd₂ + 2KOH - KCl₂ + HCl₂ + H₂O*

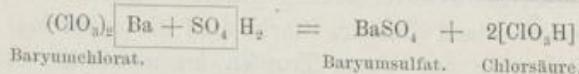
Unterchlorsäureanhydrid, Chlordioxyd, ClO_2 oder Cl_2O_4 . Entsteht durch vorsichtiges Eintragen von gepulvertem Kaliumchlorat in abgekühlte konzentrierte Schwefelsäure. Unterhalb + 10° C. eine dunkelrote Flüssigkeit, welche sich leicht (unter Explosion!) zersetzt. Oberhalb + 10° C. ein gelbgrünes, chlorähnlich riechendes Gas. *FW. Schmidt 1-306*



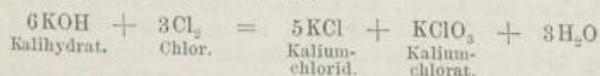
In Wasser ist es leicht löslich, in Kalilauge löst es sich zu Kaliumchlorit und Kaliumchlorat. Wirkt energisch oxydierend, in Berührung mit organischen (brennbaren) Stoffen erfolgt Entzündung.

Versuch. Man reibe 0,1 g Kaliumchlorat (Kalium chloricum), aber nicht mehr, zu Pulver, mische dieses leicht mit 0,2 g Milchzucker und befeuchte diese Mischung mittels eines Glasstabes mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure. Es erfolgt Entzündung unter gleichzeitiger Entwicklung chlorähnlich riechender Gase.

Chlorsäure, ClO_3H , *Acidum chloricum*. Sie wird dargestellt durch Umsetzen einer wässrigen Baryumchloratlösung mit Schwefelsäure.



Diese Säure ist nur in wässriger Lösung bekannt und zersetzt sich beim Erhitzen in Chlor, Sauerstoff und Wasser. Sie bildet eine Reihe von Salzen, welche Chlorate heißen. Die wichtigsten sind diejenigen der Alkalien. Dieselben werden dargestellt durch Einwirkung von Chlorgas auf die Lösungen der ätzenden Alkalien in der Hitze. (In der Kälte entstehen die Hypochlorite; s. S. 59.) *keine Kälte!*



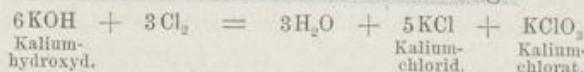
Chlorsäure dient zum Zerstören der organischen Substanzen in der toxikologischen Analyse, da sie mit Salzsäure Chlor entwickelt, ohne Salzzrückstände zu hinterlassen.



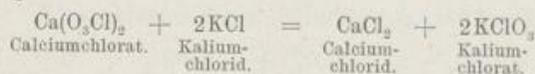
In konzentriertem Zustande mit entzündlichen bezw. leicht oxydierbaren Substanzen zusammengebracht, kann sie zu Entzündungen und Explosionen Veranlassung geben. (Vergl. S. 62 unter Kaliumchlorat.)

Kaliumchlorat, KClO_3 , *Kalium chloricum*, chlorsaures Kalium,

ist das praktisch wichtigste Salz der Chlorsäure. Es wurde früher dargestellt durch Einleiten von Chlor in heiße Kalilauge.



Das bei dieser Reaktion gleichzeitig gebildete, leicht lösliche Kaliumchlorid bleibt beim Eindampfen in Lösung, das schwerer lösliche Kaliumchlorat kristallisiert aus. — Gegenwärtig stellt die Technik dieses Präparat in der Weise dar, daß durch Einleiten von Chlorgas in heiße Kalkmilch zuerst Calciumchlorat (chlorsaures Calcium) gebildet und dieses mit Kaliumchlorid oder Kaliumkarbonat umgesetzt wird. Aus der Reaktionsflüssigkeit



wird das Kaliumchlorat durch Kristallisieren abgeschieden, während das leichtlösliche Calciumchlorid in Lösung bleibt.

Das Kaliumchlorat bildet farblose, trockene, glänzende, luftbeständige Kristallschuppen oder -tafeln, welche sich in 16 Tl. kaltem oder 2 Tl. siedendem Wasser, auch in 130 Tl. Weingeist auflösen. Die wäßrige Lösung ist neutral und liefert beim Erhitzen mit Salzsäure reichliche Mengen Chlor, $\text{KClO}_3 + 6\text{HCl} = 3\text{H}_2\text{O} + \text{KCl} + 3\text{Cl}_2$, wobei sie sich grünlichgelb färbt. Beim Erhitzen für sich allein zerfällt es in Kaliumchlorid und in Sauerstoff, s. S. 47. — Wird ein Gemenge von Kaliumchlorat mit Schwefel oder einer Schwefelverbindung (Stibium sulfuratum nigrum) oder einer organischen Substanz (Zucker, Stärke etc.) einem starken Druck oder Schlag ausgesetzt oder mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure in Berührung gebracht (vergl. S. 61), so erfolgt Explosion unter Feuererscheinung. — Weinsäure, im Ueberschuß einer wäßrigen Lösung von chlorsaurem Kalium zugesetzt, erzeugt einen weißen Niederschlag von saurem, weinsaurem Kalium.

Prüfung. Die 5%ige wäßrige Lösung werde weder durch Schwefelwasserstoff (Metalle), noch durch Ammoniumoxalat (Calciumverbindungen), noch durch Baryumnitrat (Schwefelsäure), noch auch durch Silbernitrat¹⁾ (Chloride) verändert. — 20 ccm der 5%igen wäßrigen Lösung sollen durch 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht gebläut werden (Eisen durch Bildung von Berlinerblau). — Erwärmt man 1 g des Salzes mit 5 ccm Natronlauge und 0,5 g Zinkfeile sowie 0,5 g Eisenpulver, so soll sich ein Geruch nach Ammoniak nicht entwickeln (würde Kaliumnitrat, Salpeter, anzeigen, indem durch den aus Zink + Natronlauge entwickelten naszierenden Wasserstoff aus alkalischer Quelle die Salpetersäure zu Ammoniak reduziert wird, s. S. 30).

Bei dem Umgehen mit Kaliumchlorat und chlorsauren Salzen überhaupt ist größte Vorsicht geboten! Diese geben an leicht oxydierbare (bezw. brennbare) Substanzen leicht Sauerstoff ab, in der Regel unter

¹⁾ Man beachte, daß Silberchlorat AgClO_3 in Wasser leicht löslich ist, während Silberchlorid AgCl den bekannten käsigen Niederschlag bildet.

furchtbaren Explosionen. Körper, welche mit chlorsauren Salzen explodieren können, sind namentlich: Schwefel und Schwefelverbindungen, Phosphor, Kohle und die meisten organischen Verbindungen, z. B. Zellulose, Zucker, Stärke. Mischungen mit chlorsaurem Kalium sind stets ohne Druckanwendung mit einer Federfahne oder mit den Händen auf Papier zu bewerkstelligen. Das chlorsaure Kalium ist in allen Fällen vorher in kleinen Portionen in einem absolut sauberen Mörser für sich allein zu pulvern; etwaige Kohle-, Holz- und Papierstückchen sind vorher sorgfältig auszulesen. Vergl. auch unter Schwefel!

Abgesehen von seiner medizinischen Verwendung wird das Kaliumchlorat in der Analyse in Verbindung mit Salzsäure zur Erzeugung von Chlor benützt. Die größten Mengen aber werden zu pyrotechnischen Zwecken und zur Zündholzfabrikation verwendet. Seine Verwertung für diese Industrien beruht auf seiner Eigenschaft, leicht Sauerstoff abzugeben und daher die Verbrennung brennbarer Körper lebhaft zu unterhalten. In größeren Dosen innerlich gegeben, wirkt es unter Bildung von Methämoglobin als Blutgift, daher Vorsicht bei der Abgabe und beim Gebrauche!

Ueberschlorsäure, ClO_3H , Perchlorsäure bietet nur theoretisches Interesse; sie wird durch Zersetzung des Baryumperchlorates mit Schwefelsäure gewonnen. *7 H₂O₂ 2 HCl Kpänung!! Umgefärbt v. HClO₂ resp. warm gelber.*

Das Kaliumsalz (Kaliumperchlorat KClO_4) entsteht beim Erhitzen von Kaliumchlorat, s. Sauerstoff S. 47.

Die Säuren des Broms.

Das Brom bildet nachstehende Säuren:

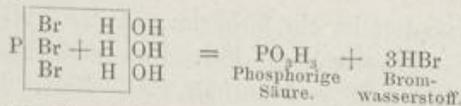
BrH Bromwasserstoffsäure.

BrO_3H Ueberbromsäure.

BrO_2H Bromsäure.

Die Anhydride der Sauerstoffsäuren, sowie die der unterchlorigen und chlorigen Säure entsprechenden Verbindungen sind nicht bekannt.

Bromwasserstoff, BrH . Er kommt in der Natur nur an Metalle gebunden, z. B. als Magnesiumbromid MgBr_2 und Natriumbromid NaBr im Meerwasser vor. Die direkte Vereinigung von Brom und Wasserstoff erfolgt erst bei Rotglühhitze (vergl. Chlorwasserstoff S. 56). Dargestellt wird der Bromwasserstoff nach verschiedenen Methoden, z. B. durch Einwirkung von Wasser auf Dreifach-Bromphosphor PBr_3 . In der Praxis wendet man nicht fertig gebildeten PBr_3 an, sondern läßt auf feuchten, amorphen Phosphor Bromdämpfe einwirken. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



Acidum hydrobromicum, Bromwasserstoffsäure des Deut-

*Wässrige HBr
wird durch Erwärmen
in schwach sauren
Lösungen*
schen Arzneibuches, ist eine Auflösung von Bromwasserstoff in Wasser mit einem Gehalt von 25 % HBr.

Darstellung. Man leitet in Bromwasser Schwefelwasserstoff ein. Nach der Gleichung



erfolgt Bildung von Bromwasserstoff und Ausscheidung von Schwefel. Sobald Entfärbung der Flüssigkeit eingetreten ist, löst man in derselben Brom (nicht Bromwasser) auf und setzt das Einleiten von Schwefelwasserstoff fort. Nach erfolgter Entfärbung setzt man wieder Brom zu und leitet neuerdings Schwefelwasserstoff bis zur Entfärbung ein u. s. w. Schließlich filtriert man vom ausgeschiedenen Schwefel ab und destilliert die Säure aus einer Retorte. Bei 127° C. geht eine Säure von 47,5% Bromwasserstoff über, welche man durch Verdünnen mit Wasser auf das spez. Gewicht 1,208 einstellt.

*Ammonium
salz*
Klare, farblose Flüssigkeit, welche blaues Lackmuspapier rötet und in der Wärme völlig flüchtig ist. Das spez. Gewicht ist bei 15° C. = 1,208, entsprechend einem Gehalte von 25 % Bromwasserstoff HBr. Versetzt man sie mit etwas Chlorwasser, so wird Brom in Freiheit gesetzt, welches beim Schütteln mit Chloroform von diesem mit brauner Farbe gelöst wird. Mit Silbernitrat gibt sie einen gelblichweißen, in Ammoniakflüssigkeit schwer löslichen Niederschlag von Silberbromid AgBr. Beim Erwärmen mit Mangansuperoxyd wird freies Brom in Freiheit gesetzt. — Werden wässrige Lösungen des Bromwasserstoffs der Destillation unterworfen, so entweicht, je nachdem eine solche Säure konzentrierter oder verdünnter ist (als 47,5 % HBr), zunächst Bromwasserstoff oder Wasserdampf, und bei 127° C. destilliert alsdann konstant eine Säure mit 47,5 % Bromwasserstoff HBr über (vergl. S. 58).

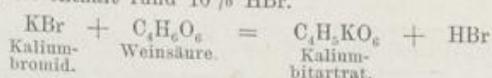
Durch den Einfluß von Luft und Licht wird die Bromwasserstoffsäure unter Gelbfärbung zersetzt. Daher ist die Aufbewahrung vor Licht geschützt vorgeschrieben.

Prüfung. Mit 5 Volumen Wasser verdünnt und mit Ammoniakflüssigkeit bis zur mäßig sauren Reaktion abgestumpft, werde sie weder durch Schwefelwasserstoff (Metalle, z. B. Blei) noch durch Baryumnitrat (Schwefelsäure) verändert. — Mit der gleichen Raummenge Chloroform geschüttelt, färbe sie dieses nicht gelb (freies Brom), und wenn man nach Zusatz eines Tropfens Ferrichlorid nochmals durchschüttelt, auch nicht violett (Jod als Jodwasserstoff). — Wird 1 ccm Bromwasserstoffsäure mit 1 ccm Salpetersäure zum Sieden erhitzt und die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Ammoniak übersättigt, so soll die Mischung durch Magnesiumsulfatlösung auch nach längerem Stehen nicht verändert werden. (Eine weiße kristallinische Ausscheidung von Ammoniummagnesiumphosphat würde Phosphorsäure anzeigen.) — Das Kochen mit Salpetersäure erfolgt, um etwa gegenwärtige phosphorige Säure zu Phosphorsäure zu oxydieren. — Eine Mischung von 1 ccm Bromwasserstoffsäure und 9 ccm Wasser soll durch 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort gebläut werden (Eisen). — Ueber den Nachweis von Chlorwasserstoffsäure und die Bestimmung des Säuregehaltes s. Maßanalyse.

Der Bromwasserstoff ist ein farbloses, an der Luft stark rauchendes Gas, welches sich in Wasser leicht löst. Eine gesättigte wässrige Lösung hat das spez. Gewicht 1,78 und enthält 82 % BrH. In chemischer Beziehung dem Chlorwasserstoff sehr ähnlich, ist er weniger beständig als

letztere Verbindung und zersetzt sich leicht, besonders unter dem Einflusse des Lichtes und der Luft, unter Abscheidung von freiem Brom.

Acidum hydrobromicum Fothergill ist eine etwa 10% HBr enthaltende wässrige Lösung von Bromwasserstoff. Man erhält sie *ex tempore* durch Vermischen einer Lösung von 10 g Kaliumbromid in 30 g Wasser mit einer solchen von 12 g Weinsäure in 30 g Wasser. Die von dem ausgeschiedenen Weinstein (Kaliumbitartrat) klar abfiltrirte Flüssigkeit enthält rund 10% HBr.

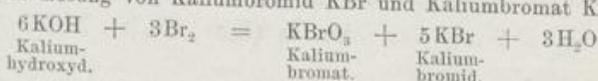


Diese Säure ist nicht ganz rein, da sie außer Bromwasserstoff noch kleine Mengen weinsaure Salze gelöst enthält.

Bromwasserstoffsäure ist eine einbasische Säure und bildet nur eine Reihe von Salzen, nämlich neutrale; dieselben werden Bromide genannt. Das für Pharmazeuten wichtigste ist das Kaliumbromid, KBr, oder Kalium bromatum.

Kaliumbromid, KBr, Kalium bromatum, Bromkalium.

Darstellung. In 7 Tl. erwärmter Kalilauge von 1,333 spez. Gewicht werden 3 Tl. Brom oder so viel eingetragen, daß die Flüssigkeit schwach gelb gefärbt ist. Man erhält eine Lösung von Kaliumbromid KBr und Kaliumbromat KBrO_3 .



Um das gebildete Kaliumbromat in Kaliumbromid zu verwandeln, dampft man zur Trockene, mischt $\frac{1}{2}$ Tl. Kohlepulver (*Carbo pulv.*) sorgfältig hinzu, glüht das Gemisch in einem bedeckten Tiegel, zieht es nach dem Erkalten mit Wasser aus und läßt die Lösung kristallisieren.



Handwritten note: Bildung von Kaliumbromid in. Durchsetzen mit $\text{FeBr}_2 + \text{CaCl}_2 + \text{FeCl}_3 + 2\text{HBr}$.
Handwritten note: Bildung von Kaliumbromat $\text{Fe}_2\text{Br}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{HBr} + \text{HCl}_2$.

Das Kaliumbromid bildet farblose, glänzende, luftbeständige, nicht feuchte, würfelige Kristalle, welche in 2 Tl. Wasser oder in 200 Tl. Weingeist löslich sind. Wird die wässrige Lösung mit einer kleinen Menge Chlorwasser versetzt und hierauf mit Aether oder Chloroform ausgeschüttelt, so färben sich diese Lösungsmittel durch ausgeschiedenes Brom rotgelb. — Auf Zusatz eines Ueberschusses von Weinsäure entsteht in der wässrigen Lösung nach einiger Zeit ein weißer, kristallinischer Niederschlag von saurem weinsaurem Kalium.

Prüfung. Eine kleine Menge des Kaliumbromids auf einem dünnen Platindraht in eine nicht leuchtende Flamme gebracht, erteile dieser von Anfang an eine violette Färbung (Gelbfärbung der Flamme würde Bromnatrium anzeigen). — Eine kleine zerriebene Probe, auf einer Porzellanplatte ausgebreitet und mit verdünnter Schwefelsäure befeuchtet, färbe sich nicht sogleich gelb (Kaliumbromat KBrO_3). — Werden einige Bruchstücke auf ein angefeuchtetes rotes Lackmuspapier gebracht, so soll dieses sich an den Berührungsstellen nicht sofort violettblau färben (Kaliumkarbonat). — Die wässrige Lösung (1 = 20) soll weder durch Schwefelwasserstoffwasser (Metalle z. B. Blei, Kupfer) noch durch Baryumnitratlösung (weißer Niederschlag von Baryumsulfat zeigt Schwefelsäure an), noch durch verdünnte Schwefelsäure (Gelbfärbung entsteht, wenn bromsaures Kalium zugegen ist, $\text{BrO}_3\text{H} + 5\text{HBr} = 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{Br}_2$, weiße Trübung oder weißer Niederschlag = Baryumsulfat) verändert werden. — 5 ccm derselben wässrigen Lösung, mit 1 Tropfen Eisenchloridlösung vermischt und

alsbald mit Stärkelösung versetzt, dürfen letztere nicht blau färben (würde Kaliumjodid anzeigen, aus welchem Eisenchlorid Jod in Freiheit setzt). — 20 ccm der nämlichen Lösung dürfen durch 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht verändert werden (Blaufärbung = Eisen). — Ueber die volumetrische Prüfung s. Maßanalyse.

Bromsäure, BrO_3H , *Acidum bromicum*, ist nur in wäfriger Lösung bekannt und wird durch Zersetzen von Baryumbromat mit Schwefelsäure erhalten.



Die Alkalisalze dieser Säure werden erhalten durch Eintragen von Brom in heiße Lösungen der ätzenden Alkalien; vergl. S. 65. Die Salze werden Bromate genannt. Sehr wichtig ist die Eigenschaft der freien Bromsäure, mit freier Bromwasserstoffsäure freies Brom zu geben.



Mischungen von Salzen der Bromsäure mit denen der Bromwasserstoffsäure wirken nicht aufeinander ein, die Lösungen bleiben ungefärbt; setzt man aber durch Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure beide Säuren in Freiheit, so bilden sie sofort freies Brom. Auf diesem Umstand beruht die Prüfung der Bromide (KBr , NaBr , NH_4Br) auf einen Gehalt an bromsauren Salzen.

Ueberbromsäure, BrO_4H , hat für Pharmazeuten kein praktisches Interesse; es ist auch fraglich, ob sie wirklich existiert.

Die Säuren des Jods.

Vom Jod kennen wir nur zwei gut charakterisierte Säuren: die Jodwasserstoffsäure und die Jodsäure.

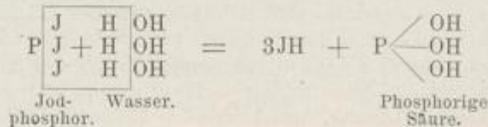
JH Jodwasserstoffsäure.

JO_3H Jodsäure.

Die Zwischenglieder, sowie die Anhydride der Sauerstoffsäuren, sind zum Teil nur wenig, zum Teil gar nicht bekannt.

Jodwasserstoffsäure, JH , *Acidum hydrojodicum*. Die direkte Vereinigung mit Wasserstoff erfolgt beim Jod viel schwieriger als beim Brom oder Chlor, und zwar erst, wenn Jod und Wasserstoff dampfförmig über glühenden Platinschwamm geleitet werden. Wir sehen also, daß die Affinität der Halogene zum Wasserstoff mit steigendem Atomgewicht abnimmt; Chlor 35,45 vereinigt sich am leichtesten mit Wasserstoff; Brom 79,96 schon schwieriger und Jod 126,85 nur unter sehr erschweren Verhältnissen.

Praktisch dargestellt wird die Jodwasserstoffsäure durch Einwirkung von Wasser auf Jodphosphor.



Man erwärmt ein Gemenge von 1 Tl. amorphem Phosphor, 20 Tl. Jod und 15 Tl. Wasser. Dabei bilden Phosphor und Jod erst Jodphosphor, welcher dann durch das Wasser im Sinne obiger Gleichung zersetzt wird; der Jodwasserstoff entweicht gasförmig und kann in Wasser aufgefangen werden.

Eine wäßrige Lösung von JH ist auch leicht zu erhalten durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Wasser, welches Jod suspendiert enthält, vergl. S. 64.



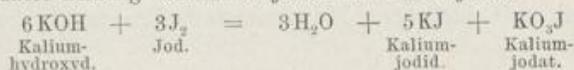
Die vom abgeschiedenen Schwefel abfiltrierte Lösung muß destilliert werden.

Die wäßrige Lösung der Jodwasserstoffsäure ist ursprünglich farblos. Dem Lichte und der Luft ausgesetzt, zersetzt sie sich jedoch bald unter Abscheidung von Jod, wobei die Lösung gelbe bis braune Färbung annimmt.

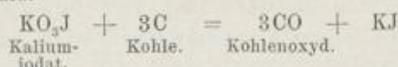
Als einbasische Säure bildet sie nur eine Reihe von Salzen, nämlich neutrale; dieselben werden Jodide genannt. Das für uns wichtigste ist das Kaliumjodid, KJ = Kalium jodatum.

Kaliumjodid, KJ, *Kalium jodatum*, Jodkalium.

Darstellung. In heiße Kalilauge von 1,333 spez. Gewicht wird so viel Jod eingetragen, daß die Flüssigkeit hellgelb gefärbt ist. Hierauf setzt man $\frac{1}{10}$ vom Gewichte des Jods an Holzkohlenpulver zu, dampft die Mischung unter Umrühren zur Trockne, glüht den Rückstand in einem bedeckten Tiegel, zieht mit Wasser aus und läßt kristallisieren. Der Prozeß verläuft in zwei Phasen: Das Jod löst sich in heißer Kalilauge auf unter Bildung von Kaliumjodid und Kaliumjodat.



Durch das Glühen mit Kohle wird das Kaliumjodat zu Kaliumjodid reduziert; der Glührückstand wird mit Wasser ausgelaugt, die filtrierte Lösung liefert beim Eindampfen das Kaliumjodid.



Das Kaliumjodid bildet farblose, luftbeständige, nicht feuchte, würfelige Kristalle von salzig bitterem Geschmack. Es löst sich in 0,75 Tl. Wasser oder in 12 Tl. Weingeist. Wird die mit etwas Chlorwasser versetzte wäßrige Lösung mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff durchgeschüttelt, so färben sich diese Lösungsmittel durch Aufnahme von freiem Jod violett. $KJ + Cl = KCl + J$. Ein Zusatz von Weinsäure im Ueberschuß bringt in der wäßrigen Lösung einen weißen, kristallinischen Niederschlag von saurem weinsaurem Kalium hervor.

Prüfung. Eine kleine Probe, auf dünnem Platindraht in eine nicht leuchtende Flamme gebracht, erteile dieser von Anfang an eine violette Färbung (Gelbfärbung zeigt Natriumverbindungen an). — Einige Bruchstücke, auf feuchtes rotes Lackmuspapier gebracht, sollen die Berührungsstellen nicht sofort violettblau färben (Kaliumkarbonat). — Eine 5%ige wäßrige Lösung werde weder durch Schwefelwasserstoff (Metalle), noch durch Baryumnitratlösung (Schwefelsäure) verändert, noch, mit 1 Körnchen Ferrosulfat und 1 Tropfen Eisenchloridlösung nach Zusatz von Natronlauge erwärmt, beim Uebersättigen mit Salzsäure blau gefärbt (würde Kaliumcyanid durch Bildung von Berlinerblau anzeigen; das Cyan könnte aus dem Jod herkommen, s. unter Jod). — Die mit ausgekochtem und wieder erkaltetem Wasser

frisch bereitete Lösung (1 = 20) soll bei alsbaldigem Zusatze von Stärkelösung und verdünnter Schwefelsäure sich nicht sofort blau färben (Blaufärbung würde auf Verunreinigung durch Kaliumjodat schließen lassen, $\text{HJO}_3 + 5\text{HJ} = 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{J}_2$). Das Wasser muß ausgekocht sein, um die Kohlensäure zu beseitigen; die Beobachtung hat sofort zu erfolgen. — 20 ccm der wässrigen Lösung (1 = 20) sollen nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure durch 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht gebläut werden (Eisen durch Bildung von Berlinerblau). — Erwärmt man 1 g des Salzes mit 5 ccm Natronlauge und mit einer Mischung aus 0,5 g Zinkfeile und 0,5 g Eisenpulver, so soll sich Ammoniakgeruch nicht entwickeln (würde Kaliumnitrat, Salpeter, anzeigen, da der durch Erwärmen von Zink und Eisen mit Natronlauge auftretende naszierende Wasserstoff die Salpetersäure des Salpeters zu Ammoniak reduzieren würde). — Werden 0,2 g Kaliumjodid in 2 ccm Ammoniakflüssigkeit gelöst und unter Umschütteln mit 13 ccm der $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung versetzt, so soll das Filtrat nach Uebersättigung mit Salpetersäure innerhalb 10 Minuten so weit getrübt werden, daß es noch durchsichtig erscheint (Chloride; beruht darauf, daß Silberjodid in Ammoniak so gut wie unlöslich ist, während Silberchlorid sich darin sehr leicht löst, beim Ansäuern mit Salpetersäure aber wieder ausfällt). Ferner darf das Filtrat nicht dunkel gefärbt erscheinen (würde Natriumthiosulfat durch Bildung von braunem Silbersulfid Ag_2S anzeigen). Das Natriumthiosulfat wird dem Jodkalium zugesetzt, um ihm ein reines weißes Aussehen zu erhalten.

Analog dem Kaliumjodid wird das Natriumjodid, $\text{NaJ} = \text{Natrium jodatum}$, Jodnatrium, durch Auflösen von Jod in heißer Natronlauge u. s. w. dargestellt. Die Prüfung dieses Präparates erfolgt analog derjenigen des Kaliumjodids. Das Ammoniumjodid, $\text{NH}_4\text{J} = \text{Ammonium jodatum}$, Jodammonium, erhält man durch Neutralisation von Ammoniak mit wässriger Jodwasserstoffsäure und nachheriges Eindampfen.

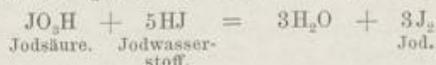
Reaktionen auf Jodwasserstoffsäure und ihre Salze: Chlor, Brom, auch Eisenchlorid, machen aus den Salzen Jod frei; Silbernitrat gibt einen gelben Niederschlag von Silberjodid, AgJ , welcher sowohl in Salpetersäure als in Ammoniak unlöslich ist. Bleisalze geben goldgelben Niederschlag von Bleijodid, PbJ_2 , welches in viel heißem Wasser löslich ist und aus der erkalteten Lösung prachtvoll kristallisiert.

Jodsäure, JO_3H , *Acidum jodicum*, wird durch Oxydation von Jod mittels rauchender Salpetersäure erhalten und bildet farblose Tafeln. Die Salze werden Jodate genannt, die Alkalisalze bilden sich beim Auflösen von Jod in heißen ätzenden Alkalien (siehe Kaliumjodid S. 67).



Wichtig für uns ist das Kaliumjodat, *Kalium jodicum*, KJO_3 , als Verunreinigung des Kaliumjodids. Durch Glühen mit Kohle gehen die Jodate in die Jodide über; siehe bei Kaliumjodid S. 67.

Die freie Jodsäure gibt mit freier Jodwasserstoffsäure freies Jod,



und zwar ist diese Reaktion die Erklärung dafür, daß eine, Kaliumjodat enthaltende farblose Kaliumjodidlösung beim Ansäuern mit verdünnter

Schwefelsäure sich braun färbt, weil die Schwefelsäure eben die Jodsäure sowie die Jodwasserstoffsäure aus ihren Salzen in Freiheit setzt, und beide dann in der durch die gegebene Formel erläuterten Weise aufeinander einwirken.

Schwefel.

Sulfur. S = 32,06.

Der Schwefel kommt in gediegenem Zustande in manchen vulkanischen Gegenden vor. Hauptfundort ist in Europa Italien, namentlich Sizilien. — Viel häufiger aber wird er in Form von Verbindungen und zwar in Form von Schwefelmetallen und von schwefelsauren Salzen gefunden. Die natürlich vorkommenden Schwefelmetalle führen die Namen Glanze, Kiese oder Blenden. Die wichtigsten von ihnen sind: Bleiglanz PbS , Eisenkies FeS_2 und Zinkblende ZnS . Von den natürlich vorkommenden schwefelsauren Salzen sind hervorzuheben Gips $CaSO_4 + 2H_2O$, Schwerspat $BaSO_4$ und Eisenvitriol $FeSO_4 + 7H_2O$. Außerdem ist der Schwefel ein Bestandteil vieler organischer Verbindungen, z. B. des ätherischen Senföles, der Galle und aller Eiweißsubstanzen (Eiweiß, Horn, Haare u. s. w.).

Der größte Teil des verbrauchten Schwefels stammt aus Italien, bezw. Sizilien. Bis vor kurzem wurde er dort wegen Mangel an anderem Brennmaterial in der Weise gewonnen, daß man den Rohschwefel zu großen, meilerartigen Haufen aufschichtete, diese mit Erde oder Schlacken bedeckte und dann in Brand steckte. Der Luftzutritt wurde so reguliert, daß nur ein Teil des Schwefels verbrannte, während die Hauptmenge im geschmolzenen Zustande in tiefergelegene Gruben abgeleitet wurde und dort erstarrte. — Gegenwärtig hat man dieses verschwenderische Verfahren zum Teil verlassen und gewinnt den Schwefel durch Ausschmelzen in rationeller konstruierter Ringöfen.

Aus Italien gelangt der Schwefel meist in Form von würfelförmigen Blöcken nach Marseille und wird von dort entweder als Blockschwefel oder nach einer Umschmelzung als Stangenschwefel, oder, nachdem er zuvor einer Sublimation unterworfen wurde, als Schwefelblumen in den Handel gebracht.

In neuerer Zeit werden auch in Deutschland erhebliche Mengen von Schwefel durch Destillation von Schwefelerzen, ferner aus den Rückständen der Sodafabrikation nach dem *Leblanc*'schen Prozeß und aus den Reinigungsmassen der Leuchtgasfabriken durch Ausziehen derselben mit Schwefelkohlenstoff gewonnen.

Der Schwefel tritt in drei allotropischen Modifikationen, nämlich als oktaedrischer, prismatischer und amorpher Schwefel auf:

1. Der oktaedrische, auch rhombische oder gewöhnliche oder α -Schwefel ist diejenige Modifikation, in welcher er in der Natur vorkommt. Sie wird künstlich

*oktaedrisch
(rhombisch)*

erhalten beim Kristallisieren des Schwefels aus einer Lösung in Schwefelkohlenstoff. Sie bildet durchsichtige gelbe Oktaeder und charakterisiert sich durch ihre Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff. Sie ist außerdem die beständigste der drei Modifikationen.

Versuch. Man löse gepulverten Stangenschwefel in Schwefelkohlenstoff und überlasse die filtrierte Lösung an einem feuersicheren (!) Orte der freiwilligen Verdunstung. (Man beachte die Feueregefährlichkeit des Schwefelkohlenstoffs.)

Der „gewöhnliche“ Schwefel schmilzt bei 114°C . zu einer gelben, beweglichen Flüssigkeit; bei weiterem Erhitzen wird dieselbe dicker, bei 250°C . läßt sie sich nicht mehr gießen. Ueber 300°C . hinaus wird der Schwefel wieder dünnflüssig, bei 444°C . siedet er und verwandelt sich in orangegelben Schwefeldampf.

Fig. 8.



2. Der prismatische oder monoklinische oder β -Schwefel. Zu seiner Darstellung schmilzt man in einem hessischen Tiegel eine Quantität Schwefel und läßt an der Luft rasch erkalten. Sobald sich an der Oberfläche eine feste Decke gebildet hat, stößt man diese durch und gießt den noch flüssigen Schwefel ab. Der feste Rückstand besteht aus einem Haufwerk von prismatischen Schwefelkristallen. (Fig. 8.)

Diese Modifikation ist wenig beständig. Nach einigen Tagen schon zerfallen die prismatischen Kristalle in ein kristallinisches Pulver, welches sich unter dem Mikroskop aus kleinen Oktaedern bestehend erweist. In Schwefelkohlenstoff ist der prismatische Schwefel zwar löslich, beim Verdunsten der Lösung aber kristallisiert oktaedrischer Schwefel aus. Es geht daher der prismatische Schwefel freiwillig wieder in oktaedrischen über. Der prismatische Schwefel schmilzt erst bei 120°C .

Fig. 9.



3. Der amorphe oder plastische Schwefel. Wird Schwefel über seinen Schmelzpunkt hinaus etwa auf 230°C . erhitzt und dann rasch abgekühlt, also z. B. in dünnem Strahle in kaltes Wasser gegossen, so erhält man diese Modifikation in gelben, durchscheinenden, zähen Massen, die sich in Schwefelkohlenstoff nicht auflösen. Nach einigen Tagen zerfällt auch diese Modifikation in kleine Kristalle von oktaedrischem Schwefel.

Versuch. Man destilliert Schwefel aus einer Retorte A und läßt den abtropfenden geschmolzenen Schwefel in ein mit Wasser gefülltes Becherglas B tropfen. (Fig. 9.) Man erhält so den amorphen oder plastischen Schwefel.

Sulfur in baculis, Stangenschwefel, wird durch Ausgießen des geschmolzenen Blockschwefels in eiserne Formen gewonnen und ist die im Kleinhandel bekannteste Form des Schwefels. Die Großtechnik verbraucht meist den Blockschwefel.

Sulfur sublimatum, Schwefelblumen, Flores Sulfuris, werden durch Sublimation des Blockschwefels erhalten. Sie bilden ein zitronengelbes, fast geruchloses Pulver, welches aus kleinen oktaedrischen Kristallen besteht. Da der sublimierte Schwefel stets auch amorphen (plastischen) Schwefel enthält, so löst er sich nicht vollkommen, bisweilen sogar nur zum sehr geringen Teile in Schwefelkohlenstoff auf. Von

weiteren Verunreinigungen dieser Schwefelsorte seien erwähnt: Arsenverbindungen und Schwefelsäure. Letztere rührt daher, daß bei der Sublimation des Schwefels der Sauerstoff (die Luft) nicht ganz ausgeschlossen werden kann, daher einen kleinen Teil des Schwefels zu schwefliger Säure oxydiert, aus welcher sich dann durch weitere Aufnahme von Sauerstoff Schwefelsäure bildet. Wegen ihres Gehaltes an Arsen ist diese Sorte vom inneren Gebrauch für Menschen ausgeschlossen (für die Veterinärpraxis darf sie verwendet werden); wegen des Gehaltes an Schwefelsäure darf sie niemals zu Mischungen mit Kaliumchlorat (chlorsaurem Kalium), z. B. für Feuerwerkszwecke, benützt werden, da leicht freiwillige Entzündungen solcher Mischungen eintreten.

Prüfung. Die rohen Schwefelblumen sollen beim Verbrennen höchstens 1% feuerbeständigen Rückstand hinterlassen. (Erdige Verunreinigungen.)

Sulfur depuratum, gereinigter Schwefel, wird aus den rohen Schwefelblumen durch ein Reinigungsverfahren, welches die Entfernung der Schwefelsäure und des Schwefelarsens, welches in Ammoniak löslich ist, bezweckt, dargestellt. *Sulfur depuratum (NH₄)₂S₂*

Darstellung. 10 Tl. vorher gesiebter Schwefelblumen werden mit 7 Tl. Wasser und 1 Tl. Ammoniakflüssigkeit angerührt und unter öfterem Umrühren einen Tag lang stehen gelassen. Man bringt die Mischung hierauf in einen Spitzbeutel, wäscht den Schwefel gut aus, trocknet ihn schließlich, in dünnen Schichten ausgebreitet, bei 40–50°C. möglichst rasch und schlägt ihn endlich nochmals durch ein Sieb.

Er bildet ein hellgelbes (Schwefelblumen sind zitronengelb), trockenes Pulver, welches weder Geruch noch Geschmack besitzt. In Schwefelkohlenstoff ist der gereinigte Schwefel ebensowenig vollständig löslich wie die als Ausgangsmaterial benützten Schwefelblumen. Der gereinigte Schwefel ist stets ganz trocken und in gut verschlossenen Gläsern, nicht etwa in Kruken oder Beuteln aufzubewahren, da er in Berührung mit Luft und Feuchtigkeit sich allmählich wieder oxydiert und dann wiederum kleine Mengen Schwefelsäure enthält (Zerfressen von Papierbeuteln!).

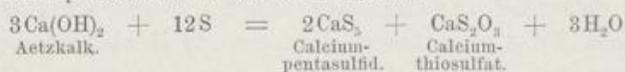
Prüfung. Beim Erhitzen soll er mit Hinterlassung von höchstens 1% Rückstand verbrennen; mit Natronlauge erwärmt soll er sich auflösen (feuerbeständiger oder unlöslicher Rückstand könnte aus Sand, Ton oder Gips etc. bestehen). — Mit Wasser befeuchtet, soll er blaues Lackmuspapier nicht röten (Schwefelsäure). — Wird 1 Tl. Schwefel mit 20 Tl. Ammoniakflüssigkeit digeriert, so darf das Filtrat beim Ansäuern mit Salzsäure sich nicht gelb färben, auch nicht nach Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser (Arsensulfid As_2S_3 ; beruht darauf, daß Arsensulfid in Ammoniak löslich ist und durch Salzsäure aus dieser Lösung wieder gefällt wird).

Sulfur praecipitatum, Schwefelmilch, Lac Sulfuris. Die Darstellung dieses Präparates beruht auf der Fähigkeit des Schwefels, mit Alkalien Polysulfide (s. S. 76) zu bilden, welche durch Säuren unter Abscheidung von Schwefel und Schwefelwasserstoff zersetzt werden.

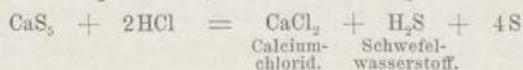
Darstellung. 500 Tl. gebrannter Kalk werden mit 300 Tl. Wasser gelöscht; man fügt alsdann 1000 Tl. Schwefel sowie 12000 Tl. Wasser hinzu und kocht eine

Stunde lang. Hierauf läßt man absetzen, filtriert die Flüssigkeit ab, wäscht den Rückstand mit Wasser aus und setzt zu dem Filtrat (nicht umgekehrt!) unter Umrühren in kleinen Portionen etwa 900 Tl. offiz. Salzsäure (von 25 %) hinzu. Man hört mit dem Säurezusatz auf, wenn die gelbe Lösung farblos wird und nicht mehr alkalisch reagiert.

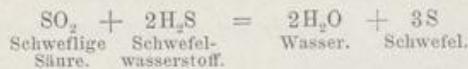
Durch das Kochen des Aetzkalks mit dem Schwefel entstehen nach folgender Gleichung Calciumpentasulfid und Calciumthiosulfat:



Durch den Zusatz der Salzsäure werden beide Verbindungen, zuerst aber das braunrot gefärbte Calciumpentasulfid, unter Abscheidung von Schwefel zerlegt.



Hört man also mit dem Zusatz von Salzsäure auf, sobald die Lösung farblos ist und nur noch schwach alkalisch reagiert, so ist nur das Calciumpentasulfid zersetzt worden. Auf weiteren Zusatz von Salzsäure würde auch das Calciumthiosulfat unter Freiwerden von Schwefel und Entweichen von schwefliger Säure zersetzt werden. Die letztere würde mit dem freiwerdenden Schwefelwasserstoff zwar ebenfalls Schwefel bilden,



aber der so entstandene Schwefel ist nicht so fein verteilt wie das Sulfur praecipitatum, auch in Schwefelkohlenstoff nicht löslich, daher vermeidet man dessen Bildung.

Würde man die Calciumpentasulfidlauge in die Salzsäure gießen, so könnten sich die ölartigen, widerlich riechenden Wasserstoffpolysulfide H_2S_2 , H_2S_3 , H_2S_4 bilden, welche dem präzipitierten Schwefel einen nicht zu beseitigenden üblen Geruch erteilen würden.

Der präzipitierte Schwefel wird nach dem Absetzen gesammelt, mit destilliertem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion gewaschen und dann, wie unter *Sulfur depuratum* angegeben, getrocknet und aufbewahrt.

Der präzipitierte Schwefel bildet ein äußerst zartes, unter dem Mikroskop undeutlich kristallinisches, gelblichweißes Pulver, welches in reinem Zustande weder Geruch noch Geschmack besitzt. Bei einem geringen Feuchtigkeitsgehalt nimmt er schwachen Geruch nach Schwefelwasserstoff an. Er ist in Schwefelkohlenstoff leicht und vollständig löslich. Man verwechsle den präzipitierten Schwefel nicht mit dem plastischen Schwefel.

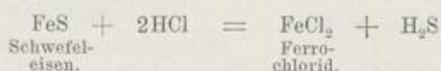
Prüfung. In einem offenen Porzellantiegel erhitzt, soll er ohne wägbaren Rückstand verbrennen (Calciumverbindungen infolge mangelhaften Auswaschens). — Nach dem Befeuchten mit Wasser soll er blaues Lackmuspapier nicht röten (Schwefelsäure infolge mangelhafter Aufbewahrung, Salzsäure, wenn nicht genügend ausgewaschen wurde). — Wird 1 Tl. mit 20 Tl. Ammoniakflüssigkeit bei 35–40° C. digeriert, so darf das Filtrat nach dem Ansäuern mit Salzsäure keine Gelbfärbung zeigen, auch nicht nach Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser (Arsen, siehe *Sulfur depuratum*).

Schwefel und Wasserstoff.

Mit dem Wasserstoff vereinigt sich der Schwefel zu mehreren Verbindungen, von denen jedoch im freien Zustande nur eine, der Schwefelwasserstoff, SH_2 , genauer bekannt ist.

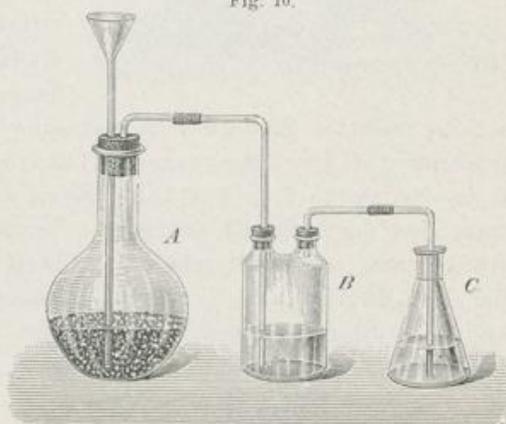
Schwefelwasserstoff, SH_2 , kommt in vulkanischen Gasen, ferner in einigen natürlichen Quellen, z. B. in den Aachener und Budapester Schwefelquellen, außerdem in den Darmgasen der Menschen vor. Er bildet sich bei der Fäulnis gewisser schwefelhaltiger organischer Substanzen, wie Eiweiß, ist daher in faulenden Eiern enthalten, deren üblen Geruch er bedingt.

Praktisch gewinnt man den Schwefelwasserstoff in genügender Reinheit durch Einwirkung von verdünnten Säuren auf gewisse Schwefelmetalle. In der Regel benützt man künstlich dargestelltes Schwefeleisen, FeS , und verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure, von denen die Salzsäure vorzuziehen ist, weil das entstehende Ferrochlorid nicht so leicht auskristallisiert wie das im anderen Falle sich bildende Ferrosulfat.



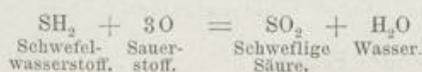
Der einfachste Apparat zur Darstellung von Schwefelwasserstoff ist in Fig. 10 abgebildet. Der Kolben A wird mit Schwefeleisen in haselnußgroßen Stücken beschickt, durch das Trichterrohr läßt man die Säure zufließen. Die Reaktion erfolgt schon in der Kälte lebhaft, das entwickelte Gas gelangt in die Waschflasche B und kann entweder als solches aufgefangen oder in die mit Wasser gefüllte Vorlage C geleitet werden. — Hat man öfter mit Schwefelwasserstoff zu arbeiten, so empfiehlt sich die Anschaffung eines sog. konstanten Apparates, welcher stets zur sofortigen Benützung fertig ist. Nachstehend ist der in allen Laboratorien gebrauchte Kipp'sche Apparat abgebildet (Fig. 11).

Fig. 10.



Die zwei Glaskugeln a und b sind durch einen engen Hals miteinander verbunden; in den Tubus c der mittleren Kugel b ist luftdicht die lange Röhre der oberen Kugel eingeschliffen. Man beschickt die Kugel b durch den Tubus e mit Schwefeleisen. Gießt man nun in die obere Kugel Säure ein, so dringt dieselbe bei geöffnetem Glashahn in die mittlere Kugel ein, und die Gasentwicklung beginnt. Will man dieselbe unterbrechen, so schließt man den Glashahn. Durch den Druck des entwickelten Gases wird nun die Säure aus der Kugel b entfernt und zum Teil in die Kugel a, zum Teil in die oberste Kugel gedrängt. Der Tubus d dient, um die Säure abzulassen, falls sie verbraucht sein sollte. Sobald der Glashahn geöffnet wird, liefert der Apparat wieder Schwefelwasserstoffgas.

Der Schwefelwasserstoff ist ein farbloses, nach faulen Eiern riechendes Gas. Entzündet verbrennt er mit bläulicher Flamme zu Schwefligsäureanhydrid und Wasser.



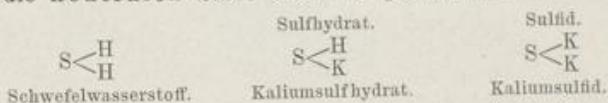
Bei 15° C. löst 1 Vol. Wasser etwa 3 Vol. Schwefelwasserstoff. Eine solche gesättigte Lösung des Gases in Wasser ist das bekannte Schwefelwasserstoffwasser (*Aqua hydrosulfurata*). Durch Einwirkung des Luftsauerstoffs wird das Schwefelwasserstoffwasser unter Abscheidung von Schwefel zersetzt und dadurch unwirksam: $H_2S + O = H_2O + S$. Ein-

Fig. 11.

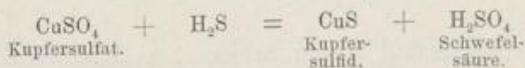


geatmet wirkt der Schwefelwasserstoff schon in kleinen Mengen giftig; man hüte sich, jemand zum Scherz Schwefelwasserstoffgas riechen bezw. aufatmen zu lassen, da infolgedessen schon plötzliche Todesfälle beobachtet wurden!

In chemischer Hinsicht ist der Schwefelwasserstoff ein kräftiges Reduktionsmittel; so werden durch ihn in saurer Lösung Eisenoxydsalze in Eisenoxydulsalze, Chromsäure wird in Chromoxyd übergeführt. Bei den Reduktionen durch Schwefelwasserstoff wird, wie schon früher erwähnt wurde, Schwefel abgeschieden. — Ferner ist der Schwefelwasserstoff im wahrsten Sinne des Wortes eine Säure, so daß man ihn sehr zweckmäßig Schwefelwasserstoffsäure¹⁾ nennen könnte. Und zwar ist er eine starke zweibasische Säure, denn seine beiden Wasserstoffatome sind durch Metall vertretbar. Wird nur eins der H-Atome durch Metall ersetzt, so erhält man die sauren Salze des Schwefelwasserstoffs oder die „Sulphydrate“, durch Ersetzung beider H-Atome mit Metall resultieren die neutralen Salze oder die „Sulfide“.



Daß der Schwefelwasserstoff in der Tat eine starke Säure ist, ergibt sich daraus, daß er im stande ist, die meisten anderen Säuren aus ihren Verbindungen mit Metallen zu verdrängen²⁾. Wenn wir z. B. aus einer Lösung von Kupfersulfat durch Einleiten von Schwefelwasserstoff Kupfersulfid fällen,



¹⁾ Die ganze qualitative Analyse ist eigentlich erst dann zu verstehen, wenn man die durch Schwefelwasserstoff entstehenden Niederschläge als Salze der Schwefelwasserstoffsäure auffaßt.

²⁾ Siehe die vorstehende Fußnote.

so bedeutet dieser Vorgang doch nichts anderes, als daß durch die Schwefelwasserstoffsäure die Schwefelsäure aus ihrer Verbindung mit Kupfer verdrängt worden ist, und daß wir nunmehr schwefelwasserstoffsaures Kupfer vor uns haben.

Während nun die Sulfide der Leichtmetalle (Li, Na, K, Ca, Sr, Ba, Mg) in Wasser leicht löslich sind, sind die Sulfide der Schwermetalle in Wasser unlöslich. Diese Tatsache ist von der analytischen Chemie zu einer Untersuchungsmethode auf Substanzen unbekannter Zusammensetzung verwertet worden. Da nämlich die einzelnen Sulfide der Schwermetalle sich untereinander wiederum gegen gewisse Reagentien verschieden verhalten, so gelingt mit Hilfe des Schwefelwasserstoffes die Trennung, bezw. Erkennung fast aller bekannten Elemente nebeneinander. — Da diese Verhältnisse in dem Abschnitt „Qualitative Analyse“ näher behandelt sind, so genügt es, hier in einer kurzen Uebersicht zu zeigen, wie durch Schwefelwasserstoff sämtliche Metalle in mehrere große Gruppen geschieden werden können, deren einzelne Glieder durch später zu erläuternde Reaktionen voneinander zu trennen sind.

		Es sind		
in Salzsäure unlöslich:		in Salzsäure löslich:	in Wasser löslich:	
HgS	nur in Königswasser löslich.	FeS	} in Essigsäure löslich.	MgS
CuS	in Cyankalium löslich.	MnS		CaS
PbS	in Salpetersäure löslich.	CoS		SrS
As ₂ S ₃	} in Schwefelammonium löslich.	NiS		BaS
Sb ₂ S ₃		ZnS	K ₂ S	
SnS ₂		in Essigsäure unlöslich.	Na ₂ S	
Bi ₂ S ₃	} in Salpetersäure löslich.			
CdS				
Ag ₂ S				

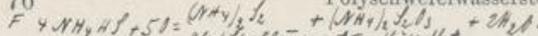
Von den für Pharmazeuten wichtigen Salzen des Schwefelwasserstoffs sollen nachstehende schon hier besprochen werden.

Calciumsulfhydrat, Ca(SH)₂, *Calcium sulfhydricum*, wird dargestellt, indem man Schwefelwasserstoff im Ueberschuss in Kalkmilch einleitet.



Diese Verbindung bildet den wirksamen Bestandteil des Böttger'schen Depilatoriums (*Rhusma Turcorum*), welches ein Gemenge von Calciumsulfhydrat und Calciumhydrat ist. Es reagiert stark alkalisch und löst Hornsubstanz (Haare) auf.

Ammoniumsulfid, (NH₄)₂S, *Ammonium sulfuratum*, farbloses Schwefelammonium. Man gewinnt es, indem man Schwefelwasserstoff in Ammoniakflüssigkeit einleitet, bis eine Magnesiumsulfatlösung nicht mehr gefällt wird. (Leitet man Schwefelwasserstoff im Ueberschuß ein, so entsteht das gleichfalls farblose Ammoniumsulfhydrat) (NH₄)₂S + SH₂ = 2(NH₄ · SH). Es ist eine farblose, unangenehm riechende Flüssigkeit,



welche sich an der Luft unter Bildung von Ammoniumpolysulfid allmählich gelb färbt. Das Schwefelammonium ist ein vielgebrauchtes, wichtiges Reagens *loftl.*, *frei* man *metallförmig* (Schwefelgold, Schwefelzinn).

Reaktion für Schwefelwasserstoff: Bleiacetatpapier wird durch Schwefelwasserstoff gebräunt.

Polyschwefelwasserstoffe.

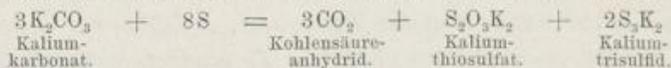
Wie der Sauerstoff, so geht auch der Schwefel mit dem Wasserstoff mehrere Verbindungen ein. Dieselben sind jedoch mit Ausnahme des Schwefelwasserstoffs bisher in reinem Zustande noch nicht erhalten worden. Dagegen kennt man eine Anzahl von Salzen näher, welche sich von Polyschwefelwasserstoffen, S_2H_2 , S_3H_2 , S_5H_2 , ableiten. Versucht man, aus diesen Salzen die Polyschwefelwasserstoffe durch Säuren in Freiheit zu setzen, so scheiden sich ölige Flüssigkeiten von außerordentlich widerlichem Geruch und giftigen Eigenschaften ab, welche sehr bald in Schwefelwasserstoff und freien Schwefel zerfallen. Auf dem letzteren Umstande beruht die Darstellung des *Sulfur praecipitatum*, s. S. 71.

Ammoniumdisulfid, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$, gelbes Schwefelammonium, wird durch Auflösen berechneter Mengen von Schwefel in farblosem Ammoniumsulfid erhalten. Es entsteht aus dem letzteren auch durch bloße Einwirkung von Luft und bildet eine gelbe, unangenehm riechende Flüssigkeit, welche als Reagens Anwendung findet.

Kaliumtrisulfid, K_2S_3 , Dreifach-Schwefelkalium bildet den Hauptbestandteil der sog. Schwefelleber.

Kalium sulfuratum (pro balneo), Schwefelleber, Hepar Sulfuris.

1 Tl. Schwefelblumen werden mit 2 Tl. roher, trockener Pottasche gut gemischt und hierauf in einem bedeckten eisernen Kessel allmählich unter bisweiligem Umrühren erhitzt. Die Masse gerät unter Kohlensäureentwicklung in lebhaftes Schäumen und nimmt dunkelbraune Farbe an. Man erhitzt so lange, bis nur noch wenig Kohlensäure entweicht, und eine gezogene Probe in Wasser klar löslich ist. Ist dies der Fall, so gießt man die noch heiße Masse schnell auf ein kaltes Eisenblech oder eine kalte Steinunterlage, zerbricht sie nach dem Erstarren und bringt die Stücke ohne Verzug in vorher angewärmte Gefäße. Der Prozeß verläuft nach der Gleichung:



Kalium-

karbonat.

Kohlensäure-

anhydrid.

Kalium-

thiosulfat.

Kalium-

trisulfid.

Die Schwefelleber ist also im wesentlichen ein Gemenge von Kaliumtrisulfid mit Kaliumthiosulfat und etwas Kaliumkarbonat. Sie bildet amorphe, schwach nach Schwefelwasserstoff riechende Massen, die anfänglich leberbraun sind, mit der Zeit grünlichgelb werden. In feuchter Luft zieht sie Feuchtigkeit an und zerfließt; sie ist daher in trocknen, wohlverschlossenen Gefäßen aufzubewahren. Wird eine 5%ige Lösung mit Essigsäure angesäuert und erwärmt, so entwickeln sich unter Schwefel-

abscheidung (Sulfur praecipitatum) reichliche Mengen Schwefelwasserstoff. In der vom Schwefel abfiltrierten Flüssigkeit, welche Kaliumacetat enthält, erzeugt nach dem Erkalten ein Ueberschuß von Weinsäure einen weißen, kristallinischen Niederschlag von saurem weinsaurem Kalium.

Prüfung. Sie soll sich in der doppelten Menge Wasser mit Hinterlassung eines nur geringen Rückstandes zu einer gelbgrünen, etwas trüben, alkalisch reagierenden Flüssigkeit lösen (ungelöst bleibt freier Schwefel).

Die Salze des Schwefelwasserstoffs unterscheiden sich von denen der Polyschwefelwasserstoffe dadurch, daß erstere beim Behandeln mit Säuren nur Schwefelwasserstoff, letztere aber außer Schwefelwasserstoff



noch freien Schwefel geben.

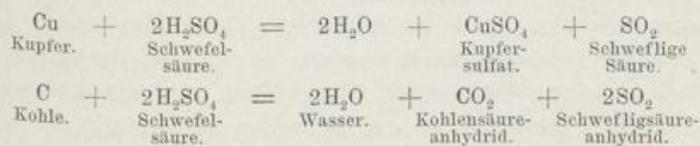


Säuren des Schwefels.

Der Schwefel bildet eine beträchtliche Anzahl wohlcharakterisierter Säuren, von denen die nachstehenden als für uns wichtig besprochen werden sollen.

Säuren.		Anhydride.	
SO_3H_2	Schweflige Säure.	SO_2	Schwefligsäureanhydrid.
SO_2H_2	Schwefelsäure.	SO_3	Schwefelsäureanhydrid.
$S_2O_7H_2$	Pyroschwefelsäure.	—	—
$S_2O_3H_2$	Thioschwefelsäure.	—	—

Schwefeldioxyd, SO_2 , Schwefligsäureanhydrid, wird in der Großtechnik durch Verbrennen von Schwefel oder durch Rösten von Schwefelerzen, z. B. Eisenkies oder Zinkblende, an der Luft erhalten: $S + O_2 = SO_2$. Kleine Mengen stellt man zweckmäßig dar durch Erhitzen von konzentrierter Schwefelsäure mit Kupfer, Quecksilber oder Kohle in dem für die Darstellung des Chlorgases (s. S. 38) skizzierten Apparat:



Es ist ein farbloses, in Wasser leicht lösliches Gas von erstickend stechendem Geruch. (Der beim Anzünden geschwefelter Streichhölzer sich entwickelnde, unangenehme Geruch beruht auf Bildung von SO_2 .) Bei $-10^\circ C$. unter normalem Druck (760 mm), oder bei 3 Atmosphären Druck und normaler Temperatur ($15^\circ C$.) verdichtet es sich zu einer Flüssigkeit, welche unter dem Namen „flüssige schweflige Säure“ fabrikmäßig dargestellt wird. Diese verdampft schon bei $-8^\circ C$. und entzieht dabei ihrer Umgebung eine große Wärmemenge, erzeugt also Kälte. Aus diesem Grunde wird die flüssige schweflige Säure für sich,

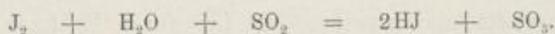
oder mit flüssiger Kohlensäure gemischt, zur Fabrikation von Kunsteis, bezw. zur Erzeugung niedriger Temperaturen verwendet.

Das Schwefeldioxyd ist selbst nicht brennbar, es unterhält auch die Verbrennung anderer Körper nicht; im Gegenteil, brennende Körper verlöschen in diesem Gase. Man versucht aus diesem Grunde bisweilen Kaminbrände dadurch zu ersticken, daß man in den unteren Teilen des in Brand geratenen Kamines (im Keller) kleine Mengen Schwefel entzündet. Auch die Atmung vermag es nicht zu unterhalten, wirkt daher auf kleine Tiere als Gift; ebenso tötet die wäßrige Lösung schon in starker Verdünnung viele Mikroorganismen und auch höhere Tiere (Schwefeln von Weinfässern, Töten von Insekten durch brennende Schwefelhölzer). Auf die meisten organischen und namentlich auf Pflanzenfarbstoffe, z. B. Lackmus, wirkt es entfärbend ein, indem es dieselben reduziert. Es beruht hierauf die Anwendung von brennenden Schwefelfäden zum Entfernen von Obst- und Weinflecken aus Wäsche, die Benützung von schwefliger Säure und ihrer Salze in der Papierfabrikation zum Bleichen der Zellulose, in der Strohhutfabrikation, zum Bleichen der Badeschwämme u. s. w.

In chemischer Hinsicht ist das Schwefligsäureanhydrid ein energisches Reduktionsmittel, indem es die Neigung hat, Sauerstoff aufzunehmen und in Schwefelsäure überzugehen.



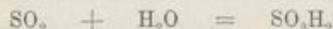
Es reduziert z. B. Chromsäureverbindungen zu Chromoxydverbindungen, Eisenoxydsalze zu Eisenoxydulsalzen, Kaliumpermanganat in saurer Lösung zu Manganoxydulsalz und entfärbt Jodlösung unter Bildung von Jodwasserstoff.



Bei diesen Reaktionen wird die schweflige Säure selbst zu Schwefelsäure oxydiert, welche letztere alsdann leicht nachzuweisen ist.

Andererseits aber kann die schweflige Säure durch noch kräftigere Reduktionsmittel selbst reduziert werden; so wird sie durch naszierenden Wasserstoff in Schwefelwasserstoff übergeführt. Da der letztere manche Reaktion stört, so empfiehlt es sich bisweilen (cf. Prüfung der Salzsäure), etwa gegenwärtige schweflige Säure vorher, z. B. durch Jod, zu Schwefelsäure zu oxydieren.

Schweflige Säure, SO_2H_2 , *Acidum sulfurosum*. Dieses dem Schwefeldioxyd entsprechende Hydrat ist im freien Zustande nicht bekannt. Man nimmt an, daß eine wäßrige Lösung von Schwefeldioxyd das Hydrat enthält, beim



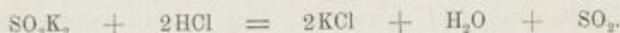
Erwärmen der Lösung aber wird sofort wieder das Anhydrid SO_2 frei. — Dagegen sind zahlreiche Salze bekannt, welche sich von dieser Säure ableiten.

Das Ergänzungsbuch führt als Acidum sulfurosum eine, 10% SO₂ enthaltende, wäßrige Lösung des Schwefligsäureanhydrids auf. Spez. Gewicht bei 15° C. = 1,052.

Die schweflige Säure ist eine zweibasische Säure; ihre beiden H-Atome sind durch Metall vertretbar. Die sich von ihr ableitenden Salze heißen Sulfite, und zwar können saure und neutrale Sulfite gebildet werden. Die Alkalisulfite werden erhalten durch Einleiten von Schwefeldioxyd in die wäßrigen Lösungen der ätzenden Alkalien, z. B.



Versucht man aber, aus den Salzen durch Zusatz einer stärkeren Säure, z. B. Salzsäure, die schweflige Säure in Freiheit zu setzen, so zerfällt sie im Momente des Entstehens in ihr Anhydrid und in Wasser.



Man kann daher an Stelle des Schwefligsäureanhydrids in den meisten Fällen schweflige Salze in Verbindung mit Salzsäure oder Schwefelsäure benutzen.

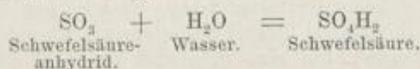
Reaktionen. Kaliumpermanganat wird entfärbt. — Chromsäure wird zu grünem Chromoxyd reduziert. — Jodlösung wird entfärbt. In den Reaktionsflüssigkeiten kann nach diesen Vorgängen Schwefelsäure nachgewiesen werden.

Schwefeltrioxyd, SO₃, Schwefelsäureanhydrid, wird im großen dargestellt durch direkte Vereinigung von SO₂ und O, indem man Schwefligsäureanhydrid und Sauerstoff über erhitzten Platinschwamm leitet.



Dieses Verfahren, als Kontaktverfahren bekannt, ist zur Zeit so ausgebildet, daß es mit seiner Hilfe möglich ist, Schwefeltrioxyd direkt aus Röstgasen, welche schweflige Säure enthalten, zu gewinnen. Zu diesem Zwecke leitet man die Schwefeldioxyd und Luft enthaltenden Röstgase bei etwa 400° C. über Platinschwamm, wodurch die Vereinigung von Schwefeldioxyd und Sauerstoff zu Schwefeltrioxyd ohne weiteres vor sich geht.

Kleine Mengen Schwefeltrioxyd gewinnt man zweckmäßig durch Erhitzen von rauchender Schwefelsäure in einer Retorte von schwer schmelzbarem Glase. Das Schwefeltrioxyd entweicht gasförmig und wird in einer gut gekühlten, trockenen Vorlage verdichtet. Es bildet asbestartige, weiße, sehr hygroskopische Prismen, welche im trockenen Zustande gegen Lackmusfarbstoff indifferent sind, und zwar aus dem Grunde, weil das Schwefeltrioxyd ja überhaupt keine Säure ist. In Wasser lösen sie sich unter zischendem Geräusch und unter Erwärmung zu Schwefelsäure auf, die wäßrige Lösung rötet daher den blauen Lackmusfarbstoff.

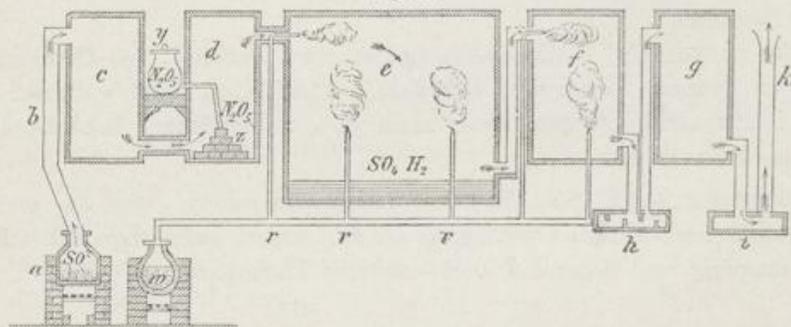


Für Pharmazeuten bietet das reine Schwefeltrioxyd, welches jetzt leicht zu haben ist, ein bequemes Mittel, um zu leicht gewordene Schwefelsäure mühelos auf das richtige spez. Gewicht zu bringen. Man verwechsle das Schwefeltrioxyd (Schwefelsäureanhydrid) nicht mit wasserfreier Schwefelsäure!

Schwefelsäure, SO_3H_2 , kommt im freien Zustande in der Natur nur ausnahmsweise und dann in großer Verdünnung vor. So ist sie in einigen Gewässern, die in der Nähe von Vulkanen entspringen, z. B. im *Rio Vinagre* enthalten. Letzterer, ein Fluß in Südamerika, soll täglich 37600 kg freier Schwefelsäure dem Meere zuführen.

Ihre Darstellung geschah früher ausschließlich durch Destillation von Eisenvitriol — daher ihr älterer Name Vitriolöl, *Oleum Vitrioli* —; gegenwärtig wird sie nach dem sog. Bleikammerprozeß durch Oxydation von Schwefligsäureanhydrid gewonnen: Durch Verbrennen von Schwefel, oder durch Rösten von schwefelhaltigen Mineralien, z. B. Eisenkies

Fig. 12.



(Pyrit), Zinkblende, wird Schwefligsäureanhydrid erhalten, und dieses in den Bleikammern, d. h. mit Bleiplatten ausgekleideten Räumen von der Größe eines mäßigen Hauses, durch Vermittlung von Salpetersäure zu Schwefelsäure oxydiert, und zwar wirkt die Salpetersäure lediglich als Ueberträger des Luftsauerstoffs. Der in den Bleikammern vorgehende chemische Prozeß ist seinem ganzen Verlauf nach noch nicht vollkommen aufgeklärt, er kann aber schematisch wie nachstehend erläutert werden. Dabei darf nicht außer acht gelassen werden, daß die folgende Erklärung eine rein schematische ist, daß namentlich neuere Fabriken viel kompliziertere Einrichtungen besitzen, die allerdings sämtlich auf das gleiche Prinzip basieren sind.

In dem Ofen a werden die schwefelhaltigen Materialien bei Luftzutritt verbrannt oder geröstet. Das gebildete Schwefligsäureanhydrid gelangt durch den Abzugskanal b in die erste Bleikammer c, in welcher es sich etwas abkühlt, mit atmosphärischer Luft mischt und dann nach der zweiten Bleikammer d überströmt. An dem Boden derselben befinden sich mehrere terrassenförmige Gestelle aus Steingut z, auf welche man aus dem Gefaße y in dünnem Strahle Salpetersäure auffließen läßt. Die letztere verteilt sich auf den Terrassen auf eine möglichst große Oberfläche und bietet dem

einströmenden Schwefligsäureanhydrid eine möglichst große Berührungsfläche dar. Schon hier wird ein Teil des Schwefligsäureanhydrids auf Kosten der Salpetersäure zu Schwefelsäureanhydrid oxydiert, der übrige Teil strömt, mit den niederen Oxyden des Stickstoffs gemengt, in die große Bleikammer e. In diese wird durch geeignete Vorrichtungen Luft und Wasserdampf, der in dem Kessel w entwickelt wird, eingeblasen. Hier wird der Oxydationsprozeß des Schwefligsäureanhydrides der Hauptsache nach zu Ende geführt. Das gebildete Schwefelsäureanhydrid wird von dem daselbst befindlichen Wasser und Wasserdampf begierig aufgenommen; auf dem Boden der Kammer sammelt sich wasserhaltige Schwefelsäure, die sog. „Kammersäure“, an. In den nun noch folgenden Kammern f und g und den Räumen h und i werden die etwa noch entweichenden Säuredämpfe kondensiert. Der nicht verbrauchte Stickstoff der Luft wird, nachdem er zur Entfernung ihm noch beigemischter saurer Oxyde des Stickstoffs eine feuchte Koksschicht passiert hat, durch den Schornstein k ins Freie abgeleitet.

Ganz wesentliche Verbesserungen hat der Bleikammerprozeß erfahren durch die Einfügung des Gloverturmes und des Gay-Lussacturmes in das System. Beides sind Bleitürme, welche mit säurefesten Steinen (oder Koks) ausgesetzt sind. Die Einrichtung einer solchen modernen Schwefelsäurefabrik gibt — von allem überflüssigen Beiwerk entkleidet — die nachfolgende Skizze (Fig. 13) wieder:

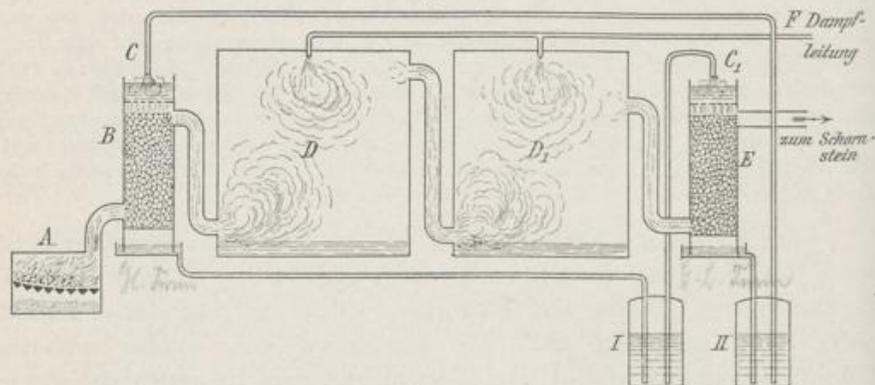
In den Oefen A werden die schwefelhaltigen Materialien bei Luftzutritt verbrannt oder geröstet. Das Gemenge von Schwefligsäureanhydrid + Luft gelangt durch den Abzugskanal in den aus Blei hergestellten und mit säurefesten Steinen ausgesetzten Gloverturm B. Dieser wird von C aus mit sog. „Nitrose“, d. h. einer Schwefelsäure (von 60° Bé.) berieselt, welche mit höheren Oxyden des Stickstoffs (Untersalpetersäure, salpetrige Säure) gesättigt ist. Der herabrieselnden kalten Nitrose wird das heiße Gemisch von Schwefligsäureanhydrid und Luft entgegengeführt.

Es tritt nun folgendes ein: Das heiße Gasgemisch (SO_2 + Luft) wird von der kalten Nitrose abgekühlt, diese aber selbst erwärmt. Infolge dieser Erwärmung gibt die „Nitrose“ ihren Gehalt an Stickstoffoxyden ab. In die anstoßende Bleikammer D tritt also jetzt ein das Gasgemisch, welches nunmehr besteht aus Schwefligsäureanhydrid, Luft und Stickstoffoxyden. Dieses Gemisch durchstreicht nun die zu einem System verbundenen Bleikammern (die Zeichnung enthält nur 2 Kammern D und D₁, in der Praxis sind 4–8 Kammern vorhanden), in welche durch eine besondere Dampfleitung F Wasserdampf eingeblasen wird. Durch die Einwirkung der Stickstoffoxyde vollzieht sich nun in den Bleikammern die Umwandlung des Schwefligsäureanhydrids zu Schwefelsäureanhydrid; dieses wird von dem vorhandenen Wasser (Dampf) zu Schwefelsäure gelöst, welche sich am Grunde der Kammern als „Kammersäure“ ansammelt. Aus der letzten Kammer gelangen die Gase in den Gay-Lussacturm E. Im Gloverturm sowie in den ersten Kammern werden durch den Schwefelsäureprozeß die eingeführten höheren Stickstoffoxyde zu niederen Stickstoffoxyden (NO) reduziert. In den letzten Kammern tritt durch die Einwirkung des zugeführten Wasserdampfes und der Luft wieder eine Regenerierung zu höheren Stickstoffoxyden ein, welche nunmehr in den Schornstein entweichen würden. Diese höheren Stickstoffverbindungen zurückzuhalten und für den Prozeß wieder nutzbar zu machen, ist die wichtige Funktion des Gay-Lussacturmes. Derselbe ist ganz ähnlich wie der Gloverturm konstruiert, d. h. er ist ein mit säurefesten Materialien (Steinen, Koks) ausgesetzter Bleiturm. Von C₁ her wird der Gay-Lussacturm mit kalter Schwefelsäure (60° Bé.) berieselt, welche zunächst salpetersäurefrei ist. Diese Schwefelsäure nun beladet sich beim Zusammentreffen mit den aus der letzten Bleikammer austretenden Gasen mit den in diesen enthaltenen Stickstoffoxyden (N_2O_3 , N_2O_4) und wird, indem sie sich mit letzteren sättigt, allmählich zu „Nitrose“, welche in dem Gefäß II sich sammelt.

Und nun findet folgender Kreislauf statt: Die aus dem Gay-Lussacturm abfließende, in dem Druckgefäß II sich ansammelnde Nitrose wird durch eine Druck-

leitung („Montejus“) über C nach dem Gloverturm B gedrückt. Im Gloverturm gibt sie ihre Stickstoffoxyde ab und fließt als salpetersäurefreie Schwefelsäure nach dem Gefäß I. Aus diesem wird sie durch C₁ nach dem Gay-Lussacturm E befördert und fließt aus diesem als „Nitrose“ wieder in das Gefäß II. Die Stickstoffoxyde bleiben

Fig. 13.



also im Betriebe, statt in den Schornstein zu entweichen. In dieser Weise also wird der Betrieb kontinuierlich.

Theoretisch könnte man mit der nämlichen Menge Salpetersäure fortdauernd Schwefelsäure fabrizieren, indessen sind kleine Verluste von Stickstoffoxyden unvermeidlich, deshalb läßt man stets eine geringe Menge konzentrierter Salpetersäure zugleich mit der „Nitrose“ in den Gloverturm eintreten.

Erklärung der Schwefelsäurebildung.

1. Nach den älteren Ansichten erfolgt der Vorgang der Bildung der Schwefelsäure einfach in der Weise, daß das in die Bleikammern eintretende Schwefligsäureanhydrid SO₂ auf Kosten der Salpetersäure zu Schwefelsäureanhydrid SO₃ oxydiert wird, welches sich mit dem vorhandenen Wasserdampf zu Schwefelsäure SO₄H₂ verbindet



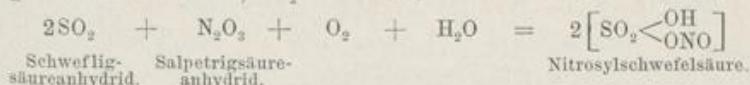
Die Salpetersäure N₂O₅ selbst wird dabei zu niederen Oxyden des Stickstoffs reduziert: Stickstoffdioxyd N₂O₄, Salpetrigsäureanhydrid N₂O₃, und Stickoxyd N₂O₂. Diese nehmen den in die Kammern eingeblasenen Luftsauerstoff begierig auf und oxydieren sich wieder zu Salpetersäure N₂O₅, welche nun wieder oxydierend wirken kann. Hierdurch wird der Betrieb kontinuierlich, und theoretisch könnte die nämliche Menge Salpetersäure unbegrenzte Mengen Schwefligsäureanhydrid in Schwefelsäure überführen. In der Praxis ist eine Ergänzung der Salpetersäure notwendig, weil kleine Mengen von wirksamen Stickstoffoxyden durch den Kamin k entweichen und schließlich deshalb, weil kleine Mengen von Salpetersäure auch bis zu Stickoxydul N₂O reduziert werden, welches sich mit Sauerstoff nicht mehr höher oxydiert.

2. Nach der neueren Ansicht von Lunge sind die Vorgänge in den Bleikammern bei weitem komplizierter: Nach Lunge ist das Hauptagens in den Bleikammern das Salpetrigsäureanhydrid N₂O₃. Dieses entsteht aus der Salpetersäure nach folgender Gleichung:

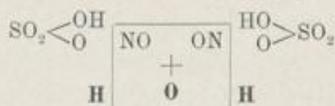


Wirkt Salpetrigsäureanhydrid bei Gegenwart von Sauerstoff (Luft) und Wasser-

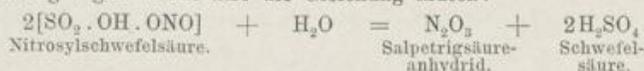
dampf auf Schwefligsäuregas ein, so entsteht zunächst Nitrosylschwefelsäure (die sog. Bleikammerkristalle) $\text{SO}_2 \cdot \text{OH} \cdot \text{ONO}$.



Die gebildete Nitrosylschwefelsäure aber zerfällt durch weitere Einwirkung von Wasser in Schwefelsäure H_2SO_4 und Salpetrigsäureanhydrid N_2O_3 .



Zusammenggezogen würde also die Gleichung lauten:



Die Regeneration des Salpetrigsäureanhydrides zu Salpetersäure erfolgt bei Gegenwart von Sauerstoff (Luft) und Wasser nach der Gleichung:



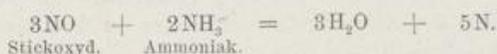
Die aus den Bleikammern abgelassene Rohsäure, die sog. „Kammersäure“, hat etwa das spez. Gewicht 1,50 und enthält ca. 60% H_2SO_4 . Für viele Industriezweige ist sie direkt verwendbar, so für Soda-, Pottasche- und Düngerfabriken. Ein großer Teil aber muß einer Konzentration unterworfen werden.

Zur Konzentration wird die Kammersäure bei etwa 200° C. zunächst in Bleipfannen — großen viereckigen, flachen Kästen aus Blei — eingedampft, bis sie das spez. Gewicht 1,72 erreicht hat. Sie enthält dann etwa 80% H_2SO_4 und wird „Pfannensäure“ genannt. Eine höhere Konzentration läßt sich in Bleipfannen nicht erreichen, da diese von konzentrierter Schwefelsäure stark angegriffen werden. Die Pfannensäure wird hierauf in Destillierblasen von Platin auf etwa 325° C. erhitzt, wobei sie die Hauptmenge des ihr noch anhaftenden Wassers abgibt. Aus dem Platinkessel wird die Säure durch abgekühlte eiserne Röhren direkt in Ballons abgefüllt und mit einem Gehalt von 91—92% H_2SO_4 bei einem spez. Gewicht von 1,83 als „englische Schwefelsäure“ in den Handel gebracht. Fabriken, welche nicht im Besitze eines Platinkessels sind, nehmen die Konzentration in Glasballons vor.

Das Kontaktverfahren. Es ist nicht ausgeschlossen, daß der Bleikammerprozeß in absehbarer Zeit durch das Kontaktverfahren verdrängt werden wird. Wie auf S. 79 angegeben ist, erhält man glatt Schwefelsäureanhydrid SO_3 , wenn man die SO_2 enthaltenden Röstgase mit einem Ueberschuss von Luft über erhitzten platinieren Asbest leitet. Das entstandene Schwefelsäureanhydrid SO_3 wird von konzentrierter Schwefelsäure vollkommen absorbiert und dieses so gewonnene Produkt läßt sich durch vorsichtigen Zusatz von Wasser auf jede Konzentration verdünnen.

Acidum sulfuricum (purum), reine Schwefelsäure. Die englische Schwefelsäure enthält als hauptsächlichste Verunreinigungen Bleisulfat, Arsenverbindungen und Oxyde des Stickstoffs. Um aus der rohen

eine reine Säure zu gewinnen, versetzt man sie zunächst, um etwa vorhandene arsenige Säure in nicht flüchtige Arsensäure umzuwandeln, mit ungefähr 1% Salpetersäure und unterwirft sie der Destillation. Diese wird im Fabrikbetriebe aus Platingefäßen vorgenommen, gläserne Gefäße sind nur unter besonderen Vorsichtsmaßregeln anwendbar, weil in ihnen die Schwefelsäure beim Erhitzen stark stößt. Bei der Destillation geht zuerst das Wasser der englischen Schwefelsäure über. Sobald dasselbe zum größten Teile entfernt ist, fügt man der Schwefelsäure etwas Ammoniumsulfat zu; es destilliert nun bei weiterem Erwärmen bei 325° C. reine Schwefelsäure über, da Bleisulfat und Arsensäure nicht flüchtig sind, die Oxyde des Stickstoffs aber durch das Ammoniumsulfat in freien Stickstoff übergeführt werden, welcher als solcher entweicht.



Das Auffangen der übergehenden Schwefelsäure erfolgt in einer nicht gekühlten Vorlage. Es genügt zum Verdichten der gasförmigen Schwefelsäure die Abkühlung durch die umgebende Luft, ferner würden besonders abgekühlte Vorlagen, falls sie aus Glas wären, infolge der bedeutenden Temperaturdifferenz springen.

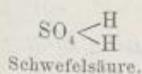
F. v. V.: Die reine Schwefelsäure ist eine farb- und geruchlose, ölige, in der Hitze flüchtige Flüssigkeit; ihr spez. Gewicht sei = 1,836—1,840, was einem Gehalt von 94—98% an H_2SO_4 entspricht. Nach dem Verdünnen mit Wasser gibt sie mit Baryumnitrat einen weißen, in Säuren unlöslichen Niederschlag von Baryumsulfat BaSO_4 .

Mit Wasser und Alkohol läßt sie sich in jedem Verhältnis klar mischen; dabei aber ist starke Erwärmung und Kontraktion der Gemische zu beobachten. Unter Kontraktion ist die Erscheinung zu verstehen, daß z. B. 50 Vol. Schwefelsäure und 50 Vol. Wasser weniger als 100 Vol. verdünnte Schwefelsäure geben. Beim Mischen von Wasser oder Alkohol mit Schwefelsäure ist die Säure stets in dünnem Strahle in das Verdünnungsmittel unter Umrühren einzugießen. Man darf nicht umgekehrt verfahren, etwa das Wasser oder den Alkohol in die Schwefelsäure gießen wollen. In diesem Falle könnte sich die Temperatur des Gemisches bis über 100° C. steigern, und das alsdann verdampfende Wasser oder der verdampfende Alkohol würden ein Umherspritzen der Schwefelsäure veranlassen.

Die Schwefelsäure hat große Neigung, Wasser aufzunehmen. Sie zieht schon aus der Luft begierig Wasser an — sie ist hygroskopisch —, und in offenen oder schlecht geschlossenen Gefäßen aufbewahrt, nimmt die Schwefelsäure zwar an Volum zu, ihr Gehalt an Schwefelsäure aber nimmt stetig ab, ihr spez. Gewicht wird niedriger. Wegen ihrer hygroskopischen Eigenschaften benützt man die konzentrierte Schwefelsäure zum Trocknen vieler Gase, z. B. Wasserstoff, Sauerstoff, Chlor u. a. m.

aus dem gleichen Grunde dient sie zum Füllen von Exsikkatoren, d. h. Vorrichtungen, in denen einem Körper Feuchtigkeit durch trockne Luft bei mittlerer Temperatur entzogen wird. Aus dem gleichen Grunde zieht aber auch die zwischen Hals und Stopfen der Schwefelsäuregefäße hängengebliebene Schwefelsäure aus der Luft Feuchtigkeit an, wird sehr dünnflüssig und tropft alsdann leicht ab. Auf viele organische Körper, welche die Elemente des Wassers enthalten, wirkt sie energisch ein. Sie entzieht denselben Wasser. Aus diesem Grunde werden Zucker, Papier, Zellulose, Kork, Stärke u. a. von Schwefelsäure verkohlt.

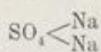
Ihrem chemischen Verhalten nach ist die Schwefelsäure eine sehr starke und zwar zweibasische Säure. Sie treibt fast alle anderen Säuren aus ihren Metallverbindungen (Salzen) aus und dient daher zur Darstellung der Salzsäure, der Salpetersäure, der Chromsäure, Borsäure, Essigsäure und anderer Säuren. Durch Ersetzung ihrer Wasserstoffatome mit Metall entstehen die Salze der Schwefelsäure, welche „Sulfate“ genannt werden. Wird nur ein H-Atom durch Metall ersetzt, so entstehen die primären oder sauren Sulfate, die auch Bisulfate genannt werden. Durch Vertretung beider H-Atome resultieren die sekundären oder neutralen Sulfate.



Schwefelsäure.



Primäres oder saures Natriumsulfat.



Sekundäres oder neutrales Natriumsulfat.

Prüfung. Die mit dem 5fachen Volumen Spiritus vorsichtig (s. vorher) verdünnte Säure soll auch nach längerer Zeit keine Trübung zeigen (Bleisulfat, welches in konz. Schwefelsäure etwas löslich, in Alkohol aber unlöslich ist). — Werden zu 10 ccm einer mit der 5fachen Raummenge Wasser verdünnten Schwefelsäure 3–4 Tropfen der volumetr. Kaliumpermanganatlösung gegeben, so soll in der Kälte nicht sofort Entfärbung eintreten (schweflige Säure, salpetrige Säure). — Nach dem Verdünnen mit dem 20fachen Volumen Wasser soll sie weder durch Schwefelwasserstoffwasser (Metalle, gelber Niederschlag = Arsen), noch durch Silbernitrat (weißer Niederschlag = Chlor) verändert werden. — Wird auf 2 ccm konz. Schwefelsäure 1 ccm Ferrosulfatlösung vorsichtig geschichtet, so soll sich an der Berührungsstelle keine dunkle Zone bilden (Salpetersäure). — Auf Arsenverbindungen speziell ist zu prüfen, indem man 1 ccm eines erkalteten Gemisches aus 1 Raumteil Schwefelsäure und 2 Raumteilen Wasser in 3 ccm Zinnchlorürlösung eingießt. Es soll innerhalb 1 Stunde Braunfärbung durch feinverteiltes metallisches Arsen nicht eingetreten sein. — Mit Ausnahme der Prüfung auf Salpetersäure sind alle Prüfungen mit der gehörig verdünnten Schwefelsäure anzustellen.

Werden 2 ccm der konz. Schwefelsäure mit 2 ccm Salzsäure, in welcher ein Körnchen Natriumsulfit aufgelöst worden ist, überschichtet, so soll weder eine rötliche Zwischenschicht, noch nach dem vorsichtigen Mischen und Erwärmen eine rote Ausscheidung auftreten. (Würde die Anwesenheit von seleniger Säure oder Selenensäure anzeigen, welche beide durch Schwefligsäureanhydrid zu rotem, elementarem Selen reduziert werden.)

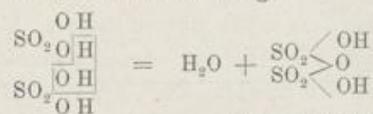
Reaktionen. Die mit Wasser passend verdünnte Schwefelsäure gibt mit Baryumsalzlösungen einen weißen, in Säuren unlöslichen Niederschlag von Baryumsulfat BaSO_4 ; mit Bleisalzen gibt sie einen weißen,

*Armit als
Bailey*

in Säuren unlöslichen Niederschlag von Bleisulfat $PbSO_4$, welcher in basisch weinsaurem Ammon leicht löslich ist.

Acidum sulfuricum crudum ist die englische Schwefelsäure des Handels. Ursprünglich farblos, nimmt sie durch Hineinfallen von Staub, Holzstückchen, Kork oder Stroh sehr bald etwas dunkle Färbung an. Ihr spez. Gewicht betrage nicht weniger als 1,830, entsprechend einem Gehalte von mindestens 91 % H_2SO_4 . Sie ist in der Regel durch Bleisulfat, nicht unbedeutliche Mengen Arsen (s. S. 59), Oxyde des Stickstoffs und durch Chlor verunreinigt. Verdünnt man sie mit Wasser, so scheidet sich das in verdünnter Schwefelsäure unlösliche Bleisulfat als weißer Niederschlag ab.

Pyroschwefelsäure, $S_2O_7H_2$, Di-Schwefelsäure. Theoretisch kann man sich diese Säure dadurch entstanden denken, daß 2 Mol. H_2SO_4 sich unter Austritt von 1 Mol. Wasser vereinigen.

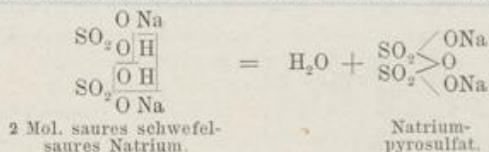


Pyroschwefelsäure.

Es erscheint demnach diese Säure als eine Verbindung von 1 Mol. SO_4H_2 mit 1 Mol. SO_3 . Unterstützt wird diese Anschauung durch die gegenwärtige Darstellungsweise der Pyroschwefelsäure. Man erhält sie nämlich durch Auflösen von Schwefelsäureanhydrid SO_3 in Schwefelsäure H_2SO_4 .



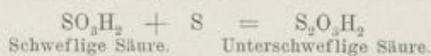
Sie bildet farblose Kristalle, welche bei 35° C. zu einer öligen Flüssigkeit schmelzen. Die pyroschwefelsauren Salze können leicht durch Glühen der sauren schwefelsauren Salze erhalten werden.



Für den Pharmazeuten ist diese Säure insofern von Interesse, als sie den Hauptbestandteil des *Acidum sulfuricum fumans*, der Nordhäuser Schwefelsäure, bildet. Letztere ist ein Gemenge von Pyroschwefelsäure und gewöhnlicher Schwefelsäure und wurde früher vorzugsweise in Nordhausen am Harz durch Destillation von Eisenvitriol erhalten, wobei das sog. Caput mortuum, Colcothar Vitrioli, die Terra anglica rubra, d. i. mehr oder weniger verunreinigtes Eisenoxyd zurückblieb. Gegenwärtig wird die rauchende Schwefelsäure durch Einleiten des nach dem Kontaktverfahren gewonnenen Schwefeltrioxyds in konzentrierte Schwefelsäure dargestellt.

Die Hauptmenge der rauchenden Schwefelsäure wird verbraucht zur künstlichen Darstellung des Indigo aus Naphthalin, zum Auflösen des Indigo (so behandelter löslicher Indigo heißt Indigokarmin). Verhältnismäßig große Mengen werden auch in der Teerfarbenindustrie und zur Bereitung von Schuhwiche verbraucht. — In ihren chemischen Eigenschaften ist sie der Schwefelsäure fast gleich, nur wirkt sie etwas kräftiger. Durch chemische Reaktionen sind beide Säuren voneinander kaum zu unterscheiden.

Thioschwefelsäure, $S_2O_3H_2$, unterschweiflige Säure, *Acidum subsulfurosum* oder *thiosulfuricum*. Diese Säure leitete man früher ab von der schwefligen Säure dadurch, daß man annahm, es sei zu 1 Mol. SO_3H_2 1 Atom Schwefel addiert worden, und nannte sie demgemäß auch „unterschweiflige Säure“.

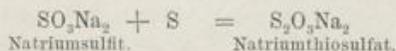


Gegenwärtig leitet man sie von der Schwefelsäure in der Weise ab, daß man annimmt, 1 Atom Sauerstoff in der Schwefelsäure sei durch 1 Atom Schwefel ersetzt, und nennt sie nach dieser Ableitung „Thioschwefelsäure“.

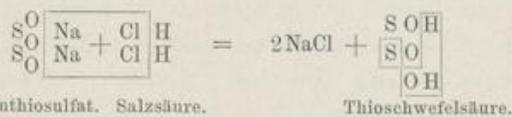


Für die erste Auffassung spricht die Bildungsweise der Salze dieser Säure (s. unten), für die letztere Auffassung sind andere, noch gewichtigere Gründe vorhanden. Diese Verschiedenheit der Auffassung kommt in den oben angeführten Namen der Verbindung zum Ausdruck.

Die unterschweiflige Säure ist im freien Zustande noch nicht bekannt. Dagegen kennt man wohl charakterisierte Salze, welche Hyposulfite oder Thiosulfate genannt werden. Die Alkalisalze entstehen durch Kochen der schwefligsauren Salze mit einer entsprechenden Menge Schwefel, z. B.:



Versucht man durch Zusatz von stärkeren Säuren, z. B. Salzsäure, die freie unterschweiflige Säure aus ihren Salzen abzuscheiden, so zerfällt sie im Momente des Entstehens in Schwefel, Schwefligsäureanhydrid und Wasser, $S_2O_3H_2 = SO_2 + H_2O + S$.



Es unterscheiden sich daher die unterschweifligsauren Salze von den schwefligsauren dadurch, daß bei Behandlung der letzteren mit Säuren nur Schwefligsäureanhydrid sich bildet, während die ersteren bei der Be-

Sulfite: SO_2

Thiosulfate: $SO_2 + S$

handlung mit Säuren neben Schwefligsäureanhydrid auch noch freien Schwefel abscheiden. Das wichtigste Salz dieser Säure ist das Natriumthiosulfat $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$, welches unter dem Abschnitt „Natrium“ näher behandelt ist.

Reaktionen für Thioschwefelsäure. Die löslichen Salze entfärben Jodlösung; durch stärkere Säuren, z. B. Salzsäure, wird aus den Salzen Schwefligsäureanhydrid und freier Schwefel abgeschieden.

Acidum persulfuricum. Ueberschwefelsäure. $\text{S}_2\text{O}_8\text{H}_2$. Diese Säure scheidet sich an der Anode ab, wenn Schwefelsäure von 1,4 spez. Gew. bei einer Stromstärke von 2 Ampere elektrolysiert wird. $2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{H}_2 + \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Zur Zeit nur in wässriger Lösung bekannt. Diese zerfällt unter Mitwirkung des Wassers in der Kälte allmählich in Schwefelsäure und Wasserstoffsperoxyd: $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$, in der Wärme in Schwefelsäure und Sauerstoff: $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}$. Reaktionen: 1. In der Wärme wird Sauerstoff entwickelt. 2. Indigolösung wird entfärbt. 3. Aus Salzsäure oder Natriumchlorid wird Chlor, aus Kaliumbromid = Brom, aus Kaliumjodid = Jod abgeschieden.

Ammonium persulfuricum. Ammoniumpersulfat. Ueberschwefelsaures Ammonium. $\text{S}_2\text{O}_8(\text{NH}_4)_2$. Wird durch Elektrolyse einer gesättigten Lösung von Ammoniumsulfat dargestellt: $2[\text{SO}_4(\text{NH}_4)] = \text{H}_2 + 2\text{NH}_3 + \text{S}_2\text{O}_8(\text{NH}_4)_2$.

Farblose Kristalle, in trockenem Zustande selbst bei 100°C . beständig; in feuchtem Zustande zersetzt es sich langsam schon bei Zimmerwärme unter Abgabe von stark ozonisiertem Sauerstoff: $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NH}_4\text{H}\cdot\text{SO}_4 + \text{O}$. Löslich in 2 Tl. Wasser. Kann aus Wasser von 60°C . umkristallisiert werden.

Reaktionen: 1. Mit einer Lösung von Anilinsulfat erwärmt, entsteht Anilinschwarz. 2. Eine mit Natriumacetat versetzte Fuchsinlösung wird gebleicht. 3. In einer Lösung von Mangansulfat entsteht Ausscheidung von Mangansperoxyd. 4. Aus einer Lösung von Kaliumkarbonat wird ein krystallinischer Niederschlag von Kaliumpersulfat gefällt.

Die 0,5–2%ige Lösung ist zu Mundwässern und zur Konservierung von Nahrungsmitteln empfohlen worden.

Natrium persulfuricum. Natriumpersulfat. Ueberschwefelsaures Natrium. $\text{S}_2\text{O}_8\text{Na}_2$. Wird durch Elektrolyse einer gesättigten Lösung von Natriumsulfat oder durch Umsetzen einer Lösung von Ammoniumpersulfat mit einer Lösung von Natriumhydrat erhalten.

Farbloses, in Wasser leicht lösliches Salz.

Kalium persulfuricum. Kaliumpersulfat. Ueberschwefelsaures Kalium. Anthion. $\text{S}_2\text{O}_8\text{K}_2$. Entsteht durch Elektrolyse einer Lösung von Kaliumbisulfat bei 3,5 Ampere, oder durch Umsetzung von Ammoniumpersulfat mit Kaliumkarbonat. Farblose, säulenförmige Kristalle in 50 Tl. Wasser löslich. Oxydiert Natriumthiosulfat zu Natriumsulfat, daher Anwendung in der Photographie als Anthion.

Die Stickstoffgruppe.

Unter diesem Namen pflegt man die Elemente: Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon zusammenzufassen und gemeinsam abzuhandeln, weil sie, ebenso wie die Halogene, deutliche verwandtschaftliche Beziehungen zueinander zeigen.

Die Elemente der Stickstoffgruppe zeigen einen Uebergang von den Metalloiden zu den Metallen. Die Anfangsglieder dieser Gruppe, Stickstoff und Phosphor, besitzen noch durchaus metalloiden Charakter: Ihre

Oxyde haben saure Eigenschaften, wie das Salpetersäureanhydrid N_2O_5 und das Phosphorsäureanhydrid P_2O_5 beweisen. Beim Arsen treten die metalloiden Eigenschaften schon etwas in den Hintergrund, die Oxyde des Arsens besitzen nur schwach sauren Charakter, und das Antimon als Endglied dieser Reihe weist schon ganz deutlich metallische Eigenschaften auf. Es zeigen sich dieselben darin, daß das Antimon selbst physikalisch durchaus metallartig ist, und daß seine Oxyde viel mehr den Charakter von Basen als von Säuren haben.

Bezüglich der Wertigkeit der Glieder dieser Gruppe muß hervorgehoben werden, daß sie sämtlich in ihren Verbindungen mit Wasserstoff und den Halogenen sowie mit Sauerstoff drei- und fünfwertig fungieren.

Stickstoff.

Nitrogenium. N = 14,04.

Der Stickstoff ist ein in der Natur sehr verbreitetes Element. Im freien Zustande findet er sich in der atmosphärischen Luft. Außerdem kommt er im gebundenen Zustande vor in den Verbindungen des Ammoniaks, in Form salpetersaurer und salpetrigsaurer Salze, er bildet endlich einen Bestandteil vieler organischen Verbindungen, z. B. der Eiweißsubstanzen (Fleisch), der Harnsäure und des Harnstoffes.

Dargestellt werden kann der Stickstoff aus der Luft, indem man dieser durch Körper, welche leicht Sauerstoff aufnehmen, diesen letzteren entzieht. Zu diesem Zwecke entzündet man in einem auf Wasser schwimmenden Porzellschälchen (Fig. 14) ein Stückchen Phosphor und stülpt schnell eine Glasglocke darüber. Der Phosphor verbindet sich (verbrennt) mit dem in der Luft enthaltenen Sauerstoff zu Phosphorsäureanhydrid P_2O_5 , welches sich in dem Wasser zu Phosphorsäure löst, während der Stickstoff als solcher zurückbleibt. Das vorher vorhanden gewesene Volum der Luft wird dabei auf etwa $\frac{1}{5}$ verringert. — Aehnlich wie Phosphor wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur sauerstoffentziehend Schwefel- leber, Pyrogallussäure, Manganoxydsalze und Eisenoxydsalze. — Zur Darstellung größerer Mengen Stickstoff leitet man Luft über glühende Kupferspäne. Der Sauerstoff der Luft vereinigt sich mit dem Kupfer zu Kupferoxyd, CuO , während der Stickstoff entweicht und gesammelt wird.

Sehr leicht wird er auch erhalten durch Erhitzen von salpetrigsauerm Ammon. Die mit Vorsicht auszuführende Reaktion verläuft nach der Gleichung



Der Stickstoff ist ein farbloses und geruchloses Gas, das in Wasser wenig löslich ist. Durch einen Druck von 35 Atmosphären kann es bei $-145^\circ C.$ zu einer Flüssigkeit verdichtet werden, welche bei $-193^\circ C.$

Fig. 14.



siedet und bei -214°C . erstarrt. Sein spez. Gewicht ist auf Luft = 1 bezogen 0,969. Ein Liter wiegt bei 0° und 760 mm Barometerstand 1,2505 g. Der Stickstoff unterhält weder die Verbrennung noch die Atmung; brennende Körper erlöschen daher in reinem Stickstoff, Tiere ersticken¹⁾. Indessen sind diese Wirkungen nicht auf giftige Eigenschaften des Stickstoffes selbst zurückzuführen, sondern auf den Mangel an Sauerstoff. In chemischer Hinsicht ist der Stickstoff ein sehr indifferenten Körper; er verbindet sich mit nur wenigen Körpern direkt, mit dem Sauerstoff beispielsweise nur unter dem Einflusse der elektrischen Entladung.

Argon. $A = 40$ (von α priv. und $\epsilon\rho\gamma\omega\nu$, d. i. ohne Wirkung). Zu etwa 0,6 Volumprozent in der Luft enthalten, auch in den Quellgasen der Geisirquellen von Reykjavik (Island), in den Quellgasen von Wildbad und zahlreicher Pyrenäenquellen nachgewiesen.

Farbloses, dem Stickstoff in allen physikalischen Eigenschaften sehr ähnliches Gas. Das Gas kann verflüssigt werden. Der Siedepunkt des flüssigen Argons liegt bei -187°C . Bei -200°C . erstarrt das flüssige Argon zu einer eisartigen Masse, die bei $-189,5^{\circ}\text{C}$. schmilzt. Zeichnet sich durch sehr geringe Verbindungsfähigkeit aus. Verbindungen mit anderen Elementen sind nicht mit Sicherheit bekannt. Außer dem Argon sind neuerdings in der Luft noch andere gasförmige Elemente, z. B. Helium, nachgewiesen worden und die noch wenig untersuchten: Neon, Krypton, Metargon, Xenon. Alle diese Gase sind dem Stickstoff ähnlich; Verbindungen derselben mit anderen Elementen sind zur Zeit nicht bekannt.

Die atmosphärische Luft.

Die atmosphärische Luft oder die Gashölle, welche die Erde umgibt, ist im wesentlichen ein Gemenge von 21 Vol. Sauerstoff und 78 Vol. Stickstoff. Außerdem enthält sie kleine Mengen Argon²⁾, wechselnde Mengen Wasserdampf (durchschnittlich 0,84%) und Kohlensäure (durchschnittlich 0,04 Volumprozent), ferner Spuren von kohlen-saurem und salpetrigsaurem Ammon, Ozon. Außerdem feste Bestandteile, namentlich in den unteren Schichten, in Form von Staub und Mikroorganismen (Bakterien etc.).

	100 Liter trockne Luft enthalten:	100 Kilo trockne Luft enthalten:
Stickstoff . . .	78,40 Liter	75,95 Kilo
Sauerstoff . . .	20,94 "	23,10 "
Argon	0,63 "	0,90 "
Kohlensäure . . .	0,03 "	0,05 "

Der Druck, welchen die Luft ausübt, wird durch die Höhe der Quecksilbersäule gemessen, welcher sie das Gleichgewicht hält. Apparate zu solchen Messungen heißen Barometer. Bei 0°C . beträgt die Höhe dieser Säule auf dem Niveau des Meeresspiegels durchschnittlich 760 mm. Der Luftdruck nimmt ab, je weiter man sich von der Erdoberfläche entfernt. Auf hohen Bergen ist bekanntlich die Luft erheblich dünner als in Tälern.

Da das spez. Gewicht des Quecksilbers = 13,596 ist, eine Quecksilbersäule von 760 mm Höhe mit 1 qcm als Grundfläche genau 76 ccm Quecksilber enthält, welche

¹⁾ Aus diesem Grunde heißt der Stickstoff in der französischen Sprache auch Azot (α priv. und $\zeta\omega$ lebe), und demgemäß führt er im Französischen das Atomzeichen Az.

²⁾ Außer Argon sind neuerdings noch die folgenden, gasförmigen Elemente, allerdings nur in sehr geringer Menge, als Bestandteile der Luft nachgewiesen worden: Helium, Neon, Krypton, Metargon, Xenon.

1033,3 g wiegen, so ist der Druck der Luft am Meeresspiegel auf 1 qcm Fläche = 1033,3 g. Diesen Druck nennt man eine Atmosphäre.

1 cem Luft wiegt bei 0° und 760 mm Barometerstand 0,001295 g, 1 Liter also 1,295 g. Mithin ist die Luft 773mal leichter als Wasser, dagegen 14,44mal schwerer als Wasserstoff. — Die Höhe des die Erde umgebenden Luftmantels ist auf zirka 70 km geschätzt worden.

Die Temperatur der Luft ist unmittelbar über der Erdoberfläche am höchsten; je weiter die Luftschichten von der Erdoberfläche entfernt sind, desto mehr nimmt ihre Temperatur ab. Die Abnahme beträgt für je 200 m im Mittel 1° C. Diese Temperaturabnahme ist verschiedenen Ursachen zuzuschreiben. Erstens läßt dünnere Luft die Sonnenstrahlen leichter hindurch als dichte, absorbiert also weniger Wärme, und dann ist die Absorption der Wärme durch die Luft überhaupt nur eine geringe. Vorzugsweise ist es die erwärmte Erdoberfläche, welche durch Ausstrahlung von Wärme die Luft erwärmt und natürlich am kräftigsten auf die der Erde zunächst liegenden Schichten wirkt. — In dünner Schicht ist die Luft farblos, in dichten Schichten erscheint sie blau. Hierauf ist die blaue Farbe des Himmelsgewölbes zurückzuführen.

Im Haushalt der Natur spielt die Luft eine hervorragende Rolle. Die wichtigsten Prozesse, diejenigen der Atmung, Verbrennung, der Oxydationen, der Verwesung, sind auf das engste mit dem Vorhandensein von Luft verknüpft. Von den beiden hauptsächlichsten Bestandteilen der Luft kommt aber nur dem Sauerstoff eine aktive Beteiligung an diesen Erscheinungen zu; der Stickstoff hat lediglich die Aufgabe eines Verdünnungsmittels zu erfüllen. Ähnlich, wie etwa in der Pharmazie stark wirkende Mittel: Schwefelsäure, Salzsäure etc., durch Verdünnung mit Wasser für den tierischen Organismus einnehmbar gemacht werden, so reguliert in der Atmosphäre der Stickstoff die Tätigkeit des Sauerstoffs. Bestände die Luft aus reinem Sauerstoff, so würde der Lebensprozeß ungemein schnell verlaufen, ein einmal vorhandenes Feuer würde nur bei Mangel an Nahrung erlöschen. Bedenkt man nun, welche ungeheuren Mengen Sauerstoff jahraus jahrein der Luft durch die eben genannten Prozesse entzogen werden, so sollte man von vornherein es für möglich halten, daß der Sauerstoffgehalt der Luft sich, langsam vielleicht, aber stetig, vermindern müsse, daß vielleicht einmal die Zeit kommen werde, in der die Luft zur Erhaltung des tierischen Lebens sich als unbrauchbar erweisen werde. — Dem ist jedoch nicht so. Abgesehen von den wechselnden, geringen Mengen Wasserdampf, Kohlensäure und Ammoniak, welche der Luft stets beigemischt sind, und welche in ihrer Gesamtheit kaum ein Volumprozent ausmachen, ist die Zusammensetzung der Luft, soweit sich das feststellen läßt, eine durchaus konstante, im Durchschnitt die nachstehende:

Stickstoff ¹⁾	76,87	Gewichtsteile oder	79,07	Volumen,
Sauerstoff	23,13	„	20,93	„
		100,00		Gewichtsteile oder 100,00 Volumen.

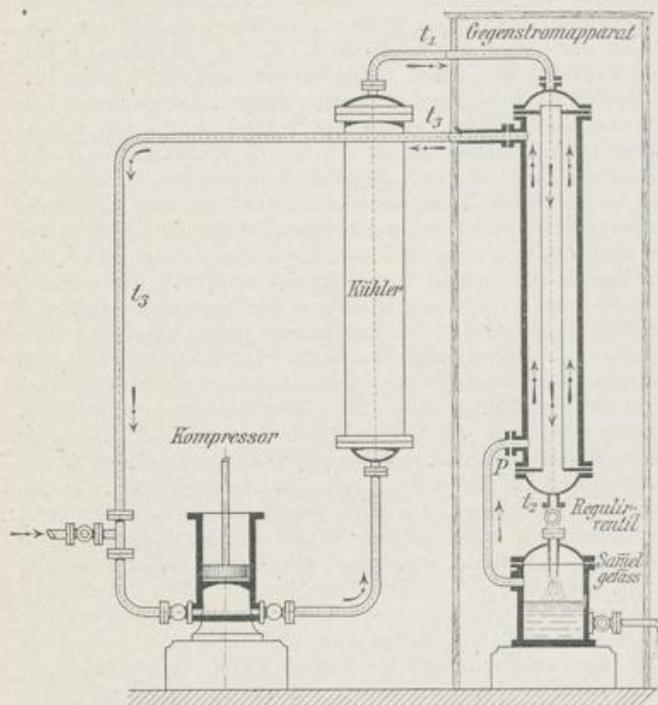
Diese Unveränderlichkeit in der Zusammensetzung verdankt die Luft, nächst der enormen Größe ihrer Masse dem Umstande, daß die Pflanzenwelt die Einflüsse der Atmung, Verwesung und Verbrennung auf die Zusammensetzung der Luft durch Zufuhr von Sauerstoff wieder ausgleicht.

Der tierische Organismus atmet bekanntlich Luft ein, verbraucht den Sauerstoff und atmet Stickstoff und Kohlensäureanhydrid (CO₂) wieder aus. Die Pflanzen dagegen nehmen Kohlensäure aus der Luft auf und zerlegen dieselbe unter dem Einflusse des Sonnenlichtes in ihren grünen Blattorganen in Kohlenstoff und Sauerstoff. Ersterer, der Kohlenstoff, wird von ihnen mit Hilfe von Wasser zum Aufbau der organischen Substanzen, der Stärke, des Zuckers, der Holzfasern und vieler anderen verbraucht, der Sauerstoff dagegen wird zum größten Teile wieder an die Atmosphäre abgegeben. Durch die Tätigkeit der Pflanzen wird also eine Luft, welche durch Atmung, Verbrennungsprozesse etc. sauerstoffarm und kohlensäurereich geworden ist, wieder kohlensäureärmer und sauerstoffreicher, und in der ganzen Natur findet ein beständiger

¹⁾ Unter Stickstoff ist hier Stickstoff + den ihm nahestehenden Elementen: Argon, Helium u. s. w. zu verstehen, s. S. 90.

Kreislauf von Kohlenstoff und Sauerstoff statt. Der Sauerstoff, den die Pflanzen abgeben, wird von den tierischen Organismen verbraucht, umgekehrt wird die Kohlensäure, welche die Tiere ausgeatmet haben, von den Pflanzen wieder aufgenommen. — Und mit dem Ammoniak und den übrigen Stickstoffverbindungen der Luft geht es ebenso. Sie werden von den Pflanzen aufgenommen und durch deren Verwesung dem Erdboden und der Atmosphäre wieder zurückgegeben oder auf dem Wege der

Fig. 15.



Nach Lommel.

tungen Sorge zu tragen. Die Sitte, Blumen im Zimmer zu halten, ist eine sehr zweckmäßige und wohl nicht allein auf ästhetische Gründe zurückzuführen.

Die Kohlensäure in der Luft wird nachgewiesen durch eine entstehende Trübung beim Einleiten der Luft in klares Kalkwasser; der Wassergehalt wird durch verschiedene, Hygrometer genannte Instrumente angezeigt.

Flüssige Luft. Da sowohl Sauerstoff wie Stickstoff verflüssigt werden können, so ist es natürlich auch möglich, die Luft zu verflüssigen, und zwar gelingt die Verflüssigung bei einer Temperatur von -150° durch einen relativ niedrigen Druck. Die Möglichkeit, flüssige Luft in großen Mengen fabrikatorisch darzustellen, ist durch die *Lindesche* Gegenstrommaschine (Fig. 15) gegeben.

Das Verfahren beruht auf folgenden Tatsachen: Komprimiert man Luft und läßt die so komprimierte Luft auf einen niedrigeren Druck zurückgehen (d. h. sich ausdehnen), so ist diese Ausdehnung mit einer Temperaturerniedrigung verknüpft, welche für je 1 Atmosphäre Druckdifferenz etwa $0,25^{\circ}$ C. beträgt. Diese Abkühlung ist zwar nicht erheblich genug, um die kritische Temperatur der Luft von -140° C. durch eine einmalige Kompression und Wiederausdehnung zu erreichen, man gelangt aber zu dieser Temperatur, wenn man die Wirkungen mehrerer Kompressionen und Wiederausdehnungen sich addieren läßt.

Die durch die Kompressionspumpe (den „Kompressor“) beim Heraufgang des Kolbens aus dem Sammelgefäß angesaugte Luft wird beim Niedergang des Kolbens

Ernährung dem tierischen Organismus einverleibt.

Von der guten Beschaffenheit der zum Atmen verbrauchten Luft ist das Wohlbefinden des Organismus in hohem Grade abhängig. Ein Gehalt von 0,2 Volumprozent Kohlensäure in Zimmerluft wird als der höchste zulässige angesehen. Darüber hinaus muß die Luft als schädlich gelten. In Schulzimmern oder anderen mit Menschen überfüllten Räumen hat Pettenkofer schon bis zu 0,4 Volumprozent gefunden. Es ist daher in allen Wohnräumen für eine möglichst oftmalige Erneuerung der Luft durch Lüftung von Fenstern und Türen oder durch geeignete Ventilationsvorrichtungen

auf et
die be
das si
Röhre
durch
hub s
Umhü
kühlt
wird
durch
immer
flüssig
stoff
ersche
Die fl
geht s
flüssig
flüssig
kann
sieren
3. Sal
nicht
traube
wird
fest.
Sauer
(sprich
zweisch
Minim
flüssig

jedoc
von S
trisch

der V
Desti
Haupt
Aegy
dient
brenn
durch
moni
gasfa

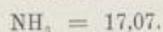
auf etwa 50 Atmosphären zusammengedrückt, gibt beim Durchgang durch den Kühler die bei der Kompression erzeugte Wärme ab und strömt durch die Röhren t_1, t_2 durch das sich öffnende Regulierventil unter Abkühlung in das Sammelgefäß. Die innere Röhre t_1, t_2 des Gegenstromapparates ist von einem weiteren Rohr umschlossen, welches durch das Rohr P mit dem Sammelgefäß in Verbindung steht. Beim nächsten Kolbenhub strömt die bereits abgekühlte Luft aus dem Sammelgefäß durch das (äußere) Umhüllungsrohr des Gegenstromapparates und das Rohr t_3 nach dem Kompressor und kühlt dabei die durch t_1, t_2 zuströmende Luft noch mehr ab. Durch dieses Verfahren wird die durch die Pumpe im dauernden Kreislauf erhaltene Luft, indem sich die durch die einzelnen Ausdehnungen bewirkten Temperaturerniedrigungen summieren, immer tiefer abgekühlt, bis sie bei -191° unter gewöhnlichem Atmosphärendruck flüssig wird und aus dem Sammelgefäß abgelassen werden kann.

Flüssige Luft ist eine bläulich gefärbte Flüssigkeit, welche aus etwa 50% Sauerstoff und 50% Stickstoff besteht und durch beigemengte feste Kohlensäure getrübt erscheint. Durch Filtrieren durch Papierfilter kann die Kohlensäure beseitigt werden. Die flüssige Luft ist nur unterhalb -191° beständig, oberhalb dieser Temperatur geht sie in gasförmigen Zustand über. Deshalb hat die flüssige Luft, solange sie im flüssigen Zustande ist, die Temperatur von -191° . Dadurch, daß man Gefäße in die flüssige Luft taucht oder z. B. flüssige Luft direkt auf Wasser oder Alkohol gießt, kann man überraschende Kältewirkungen erzeugen: 1. Alkohol und Aether kristallisieren, Wasser wird zu Eis. 2. Zinnober verliert seine rote Farbe und wird gelb. 3. Salzsäure wird fest. Ein auf dieselbe gebrachtes Stückchen Natriummetall reagiert nicht mit der Salzsäure, bis die Temperatur wieder ansteigt. 4. Blumen oder Weintrauben, in die flüssige Luft gebracht, werden glashart. Ein Stück Kautschukschlauch wird so spröde, daß es sich mit dem Hammer zerschlagen läßt. 5. Quecksilber wird fest. 6. Ein glimmender Holzspan brennt, in die flüssige Luft getaucht, wie in Sauerstoff.

Die Aufbewahrung der flüssigen Luft erfolgt in offenen Dewarschen Flaschen (sprich „Djuër“), d. h. Glasflaschen mit doppelten Wandungen, bei denen der Raum zwischen diesen Wandungen luftleer gepumpt ist, so daß die Wärmeleitung auf ein Minimum reduziert ist. In solchen Flaschen dauert es etwa 14 Tage, bis 2 Liter flüssige Luft vollständig vergast sind.

Stickstoff und Wasserstoff.

Ammoniak.



Das Ammoniak kommt als Ammoniumnitrat und Ammoniumkarbonat, jedoch nur in geringen Mengen, in der Luft vor. Die direkte Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff zu Ammoniak gelingt nur mittels der elektrischen Entladung.

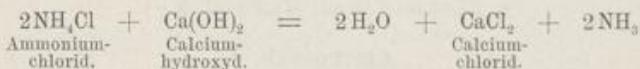
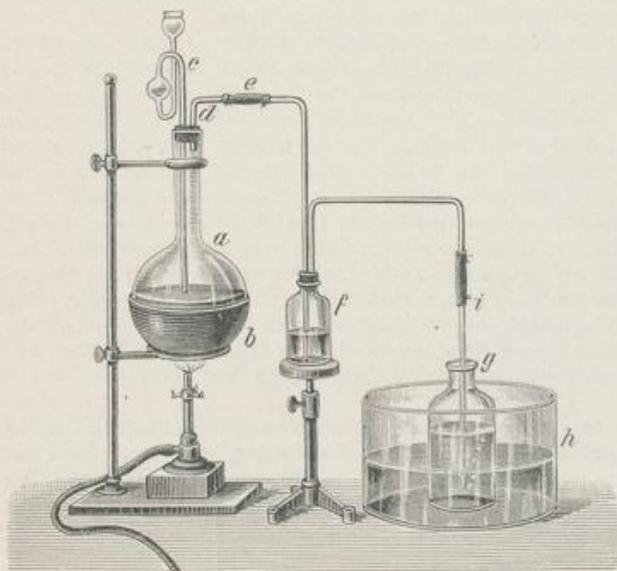
Große Mengen von Ammoniakverbindungen jedoch entstehen bei der Verwesung stickstoffhaltiger organischer Substanzen und bei der trockenen Destillation derselben. So wurde bis in das vorige Jahrhundert hinein die Hauptmenge des wichtigsten Ammoniaksalzes, des Salmiaks NH_4Cl , aus Aegypten bezogen, wo dieser aus Kameelmist gewonnen wurde. In Aegypten dient der getrocknete Kameelmist als Brennmaterial; in dem beim Verbrennen desselben sich bildenden Ruß ist der Salmiak enthalten und kann durch Auslaugen mit Wasser gewonnen werden. Heute werden die Ammoniakverbindungen fast ausschließlich als Nebenprodukt bei der Leuchtgasfabrikation erhalten. Der Name Salmiak stammt her von dem Worte

Sal armeniacum, aus dem dann durch Korruption *Sal ammoniacum* geworden ist.

Das freie Ammoniak gewinnt man durch Einwirkung starker Basen, z. B. Calciumhydroxyd, Kaliumhydroxyd, Natriumhydroxyd, Magnesiumhydroxyd auf die wässrigen Lösungen der Ammoniaksalze.

Man bringt in einen gläsernen Kolben a — bei größeren Mengen benutzt man

Fig. 16.



Soll es aufgefangen werden, so kann dies über Quecksilber geschehen; auch kann man es, da es leichter als atmosphärische Luft ist, in eine mit der Oeffnung nach unten gerichtete Flasche einleiten (Fig. 17). Im Kolben A wird das Ammoniak entwickelt, hierauf im Turm B durch Aetzkalk getrocknet und in Flasche C aufgefangen. Getrocknet wird das Ammoniak durch Ueberleiten über gebrannten Kalk. Calciumchlorid läßt sich hierzu nicht anwenden, da es mit dem Ammoniak eine Verbindung eingeht. Konzentrierte Schwefelsäure ist zum Trocknen ausgeschlossen, weil sie sich mit dem Ammoniak explosionsartig verbinden würde.

Das Ammoniak ist ein farbloses Gas von eigentümlich stechendem, die Schleimhäute reizendem Geruche. Sein spez. Gewicht auf Luft = 1 bezogen beträgt 0,589. Durch den Druck von 7 Atmosphären wird es bei gewöhnlicher Temperatur oder unter gewöhnlichem Druck durch Abkühlung auf -44°C . zu flüssigem Ammoniak verdichtet. Dieses absorbiert beim Verdampfen eine große Wärmemenge, erzeugt also Kälte

vorteilhaft einen Papin-
schen Topf — 5 Tl. ge-
pulvertes Ammoniumchlorid
(Salmiak), fügt 7 Tl.
zu Pulver gelöschten Kalk
und durch das Trichter-
rohr c etwa 10 Tl. Wasser
hinzu, rührt gut durch-
einander und wärmt den
Apparat langsam an. Das
sich entwickelnde Ammo-
niakgas gelangt durch das
Rohr d in die mit wenig
Wasser gefüllte Wasch-
flasche f und entweicht
durch das Ableitungs-
rohr i, worauf es entweder
als solches aufgefangen
oder in ein Gefäß mit
Wasser g geleitet werden
kann (Fig. 16). — Die
Bildung des Ammoniak-
gases erfolgt nach der
Gleichung

und
zeug

Was

gas
nach

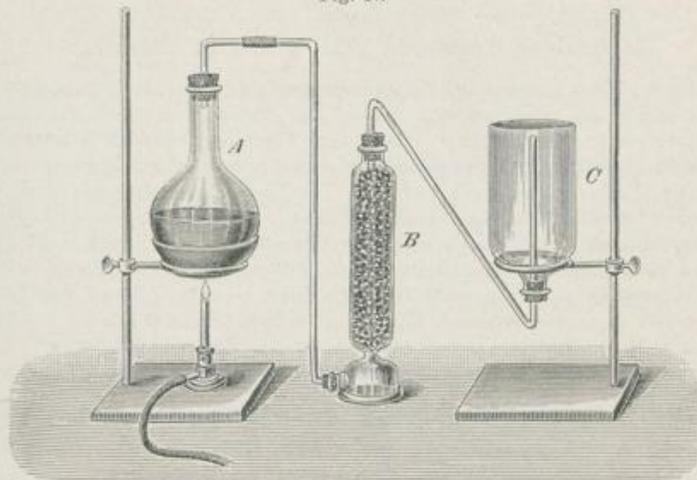
P

lich d
Obgle
Ammo
selbwelch
moni
dieser
Wasc
Wasc
damp
monia
des Aeine
genor

und dient daher bei der Carréschen Eismaschine zur künstlichen Erzeugung von Eis.

In Wasser ist das Ammoniak außerordentlich leicht löslich. 1 Vol. Wasser absorbiert bei 0° C. und 760 mm Druck = 1050 Vol. Ammoniak-

Fig. 17.



gas. Das spez. Gewicht einer wässrigen Ammoniaklösung nimmt, wie nachstehende Tabelle zeigt, mit steigendem Ammoniakgehalt ab.

Prozentgehalt	Spez. Gewicht	Prozentgehalt	Spez. Gewicht
1	0,9959	20	0,9251
5	0,9790	25	0,9106
10	0,9593	30	0,8976
15	0,9414	35	0,8864

Das in der Großindustrie gewonnene Ammoniak entstammt zur Zeit fast gänzlich der trockenen Destillation der Steinkohlen zum Zwecke der Leuchtgasfabrikation. Obgleich die Steinkohlen nur etwa 1,4% Stickstoff enthalten, so wird der Bedarf an Ammoniak bei der großen Ausdehnung dieser Industrie doch vollkommen durch dieselbe gedeckt.

Bei der Destillation der Kohle entstehen neben dem Leuchtgase auch Dämpfe, welche beim Abkühlen im Kondensator sich zu einer Flüssigkeit, dem sog. Ammoniakwasser, verdichten. Ein Teil des freien Ammoniaks aber bleibt auch nach dieser Operation dem Leuchtgase beigemischt und wird im sog. Skrubber durch Waschen mit herunterrieselndem Wasser entfernt. Die vereinigten ammoniakhaltigen Waschwässer werden nun mit Schwefelsäure angesäuert und aus ihnen durch Verdampfen in Bleikesseln schwefelsaures Ammoniak gewonnen, welches weiter auf Ammoniak verarbeitet wird. Oder man scheidet das Ammoniak direkt durch Erhitzen des Ammoniakwassers mit Aetzkalk ab.

Unter dem Namen *Liquor Ammonii caustici* hat das D. A. B. eine wässrige Lösung des Ammoniakgases von bestimmtem Gehalte aufgenommen.

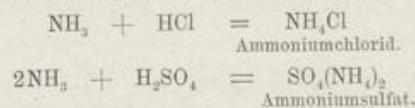
Liquor Ammonii caustici, Salmiakgeist, Ammoniakflüssigkeit $\text{NH}_3 + x\text{H}_2\text{O}$, wird durch Einleiten von reinem Ammoniakgas in destilliertes Wasser gewonnen. Es ist eine klare, farblose, stechend riechende, ohne Rückstand zu verdampfende Flüssigkeit von stark alkalischer Reaktion. Ihr spez. Gewicht sei = 0,960. Bei Annäherung von Salzsäure bildet sie dichte weiße Nebel von Ammoniumchlorid. Sie enthält 10 % gasförmiges Ammoniak NH_3 gelöst (s. Tabelle).

Prüfung. Mit 4 Raumteilen Kalkwasser gemischt, darf die Flüssigkeit nach einstündigem Stehen im verschlossenen Gefäße sich höchstens schwach trüben (von Ammoniumkarbonat herrührend). Nach dem Verdünnen mit 2 Raumteilen Wasser entstehe weder durch Schwefelwasserstoff (Metalle) noch durch Ammoniumoxalat ein Niederschlag (Calciumverbindungen). — Nach dem Ansäuern mit Essigsäure bringe weder Schwefelwasserstoffwasser (Metalle, z. B. Zink, von dem Destillationsapparat herrührend), noch Baryumnitrat (Schwefelsäure), noch nach vorherigem Zusatz von Salpetersäure Silbernitrat eine Trübung hervor (Chlor). — Wird die Ammoniakflüssigkeit mit Salpetersäure neutralisiert und die Lösung zur Trockne verdampft, so soll der hinterbleibende Rückstand farblos (Färbung könnte von brenzlichen Produkten, z. B. Anilinbasen, herrühren) und in der Hitze flüchtig sein.

Ueber die maßanalytische Bestimmung s. Maßanalyse.

Liquor Ammonii Dzondii. Unter diesem Namen war früher eine Lösung von Ammoniakgas in Spiritus officinell. Der Gehalt an NH_3 beträgt 10 %.

In chemischer Hinsicht ist das Ammoniak eine starke Base, welche mit allen Säuren Salze bildet. Die letzteren, welche unter den Metallen besonders abgehandelt werden sollen, entstehen durch einfache Addition von NH_3 zu den Säuren in nachstehend skizzierter Weise:



Aus den Salzen wird durch stärkere Basen: Calciumhydroxyd $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Kaliumhydroxyd KOH , Natriumhydroxyd NaOH , das Ammoniak wieder in Freiheit gesetzt

Reaktionen. Freies Ammoniak, riecht in einigermaßen erheblicher Konzentration stechend, bläut feuchtes rotes Lackmuspapier und bildet mit gasförmiger Salzsäure dichte weiße Nebel von Ammoniumchlorid. — Es gibt mit *Nesslerschem Reagens*¹⁾ selbst in sehr starker Verdünnung einen gelbroten Niederschlag oder eine deutliche Gelbfärbung. Liegen Ammoniaksalze vor, so geben diese die erstere Reaktion (Nebel mit Salzsäure) erst, wenn man aus ihnen durch stärkere Basen (KOH , NaOH , $\text{Ca}[\text{OH}]_2$) das Ammoniak in Freiheit gesetzt hat.

Hydroxylamin $\text{NH}_2 \cdot \text{OH}$. Diese Verbindung kann aufgefaßt werden

¹⁾ *Nesslersches Reagens* ist eine Auflösung von rotem Quecksilberjodid (*Hydrargyrum bijodatatum rubrum*) in Kaliumjodid, welcher ein gleiches Volumen starker Kali- oder Natronlauge zugesetzt ist.

als Ammoniak, in welchem 1 H-Atom durch die Hydroxylgruppe OH ersetzt ist, also als „Oxyammoniak“:



Das freie Hydroxylamin bildet farblose, hygroskopische Nadeln, welche bei 33° C. schmelzen und beim Erhitzen sich explosionsartig zersetzen. Die wäßrige Lösung ist farblos, geruchlos, von stark alkalischer Reaktion und wirkt energisch reduzierend.

Das salzsaure Salz entsteht durch Reduktion von Salpetersäureäthyläther mittels Zinn und Salzsäure. Die praktische Gewinnung erfolgt zur Zeit durch Einwirkung von Schwefligsäureanhydrid auf Salpetrigsäureanhydrid. Das Hydroxylamin ist eine starke Base; die Salzbildung erfolgt wie beim Ammoniak durch direkte Addition des Hydroxylamins zu den betreffenden Säuren.

Hydroxylaminchlorhydrat, *Hydroxylaminum hydrochloricum*, $\text{NH}_2 \cdot \text{OH} \cdot \text{HCl}$. Farblose, hygroskopische, in Wasser leicht lösliche Kristalle. Die Lösung besitzt stark reduzierende Eigenschaften; sie fällt aus Gold-, Silber- und Quecksilbersalzen die betreffenden Metalle, entfärbt Kaliumpermanganat und reduziert *Fehlingsche* Lösung. Wird als Antiseptikum bei Hautkrankheiten angewendet. Giftig; vorsichtig aufzubewahren!

Hydrazin, Diamid, $\text{NH}_2\text{—NH}_2$. Wird aus komplizierten organischen Verbindungen (z. B. diazoessigsäurem Kalium) dargestellt. Eine farblose, in der Kälte zu Kristallen erstarrende Flüssigkeit von eigentümlichem, aber dem Ammoniak nicht ähnlichem Geruch, welche die Schleimbäute stark angreift und in Wasser leicht löslich ist. Die Lösung bläut rotes Lackmuspapier und reduziert ammoniakalische Silberlösung sowie alkalische Kupferlösung, d. i. *Fehlingsche* Lösung. Das Diamid ist eine Base, welche sich mit Säuren zu gut charakterisierten Salzen verbindet, z. B. $(\text{NH}_2)_2(\text{HCl})_2$ und $(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$. Das freie Diamid sowohl wie seine Salze wirken giftig.

Stickstoffwasserstoffsäure, Azoimid, $\text{N}_3\text{H} = \begin{array}{c} \text{N} \\ \parallel \\ \text{N} \end{array} \text{—N—H}$. Wird nach mehreren ziemlich komplizierten Verfahren als eine farblose, leicht bewegliche, stechend riechende Flüssigkeit erhalten, welche bei 37° C. siedet, sehr leicht mit großer Heftigkeit explodiert und in Wasser und Weingeist leicht löslich ist. Die Verbindung hat den Charakter einer Säure und bildet mit Basen Salze, z. B. N_3Na Stickstoff-Natrium, N_3Ag Stickstoff Silber.

Stickstoff und die Halogene.

Auch die Halogene geben mit dem Stickstoff Verbindungen, welche dem Ammoniak analog konstituiert sind und, wenn sie auch eines speziellen Interesses für den Pharmazeuten entbehren, hier erwähnt werden sollen.

Chlorstickstoff, NCl_3 , scheidet sich in Form öligler Tropfen aus, wenn Chlorgas auf Ammoniumchloridlösung einwirkt. Dieser Körper ist ziemlich der gefährlichste,

welchen die Chemie überhaupt kennt, da er sich bei der leisesten Berührung, oft schon beim bloßen Stehen, ohne jede äußere Veranlassung, unter furchtbaren Explosionen zersetzt.

Bromstickstoff entsteht als dunkelrotes Oel bei der Einwirkung von Chlorstickstoff auf Kaliumbromid. Explosiv.

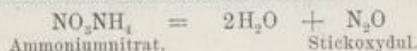
Jodstickstoff, NJ_3 , entsteht beim Uebergiessen von gepulvertem Jod (höchstens 0,2 g!) mit konz. Ammoniak, oder beim Vermischen von alkoholischer Jodlösung (*Tinctura Jodi*) mit Ammoniak. Er bildet ein braunes Pulver, welches in feuchtem Zustande ziemlich ungefährlich ist; sobald es aber getrocknet ist, explodiert es bei der leisesten Berührung mit heftigem Knall.

Die Oxyde und Säuren des Stickstoffs.

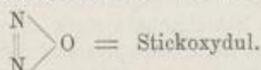
Der Stickstoff bildet mit Sauerstoff eine ganze Reihe von Oxyden, aber nur zwei derselben bilden entsprechende Hydrate.

Oxyde.	Säurehydrate.
N_2O Stickoxydul.	—
(N_2O_2) Stickoxyd ¹⁾ = 2NO .	—
N_2O_3 Salpetrigsäureanhydrid.	NO_2H Salpetrige Säure.
N_2O_4 Untersalpetersäureanhydrid.	—
N_2O_5 Salpetersäureanhydrid.	NO_3H Salpetersäure.

Stickoxydul, N_2O , Nitro-Oxygengas, Lachgas, Lustgas, wird erhalten durch Erhitzen von Ammoniumnitrat.

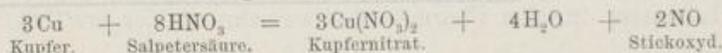


Die Konstitution dieser Verbindung erklären wir uns, vom 3wertigen Stickstoff ausgehend, in nachstehender Weise:



Es ist ein farbloses und geruchloses Gas, welches die Verbrennung in ähnlicher Weise unterhält wie reiner Sauerstoff: Ein nur glimmender Holzspan verbrennt in diesem Gase mit leuchtender Flamme u. s. w. Eingeatmet bewirkt dieses Gas einen rauschähnlichen Zustand, im weiteren Verlauf Bewußtlosigkeit; es dient daher unter dem Namen „Lachgas“ als Anästhetikum bei kleineren Operationen, z. B. beim Ausziehen von Zähnen. Mit Sauerstoff oder Luft gemischt, ist es beständig und geht in keine höhere Oxydationsstufe über. Durch einen Druck von 30 Atmosphären kann es verflüssigt werden und gelangt in diesem Zustande in den Handel.

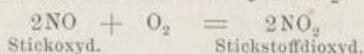
Stickoxyd, NO , entsteht beim Erwärmen von verdünnter Salpetersäure mit metallischem Kupfer oder Quecksilber.



¹⁾ Die Formel für das Stickoxyd ist hier verdoppelt, um die Reihe der Stickoxyde dem Gedächtnis leichter einzuprägen.

Es ist ein farbloses Gas. Körper, welche wie Phosphor beim Verbrennen eine hohe Hitze hervorbringen, verbrennen darin wie in reinem Sauerstoff; solche dagegen, welche eine nur geringe Hitze erzeugen, wie Schwefel, Kohle u. a., erlöschen in dieser Gasart.

Mit Sauerstoff gemischt, nimmt es diesen sofort auf und verwandelt sich in braune Dämpfe von Stickstoffdioxyd NO_2 .



Dieses Verhalten, schon beim Schwefelsäureprozeß erwähnt, ist außerordentlich wichtig und unterscheidet das Stickoxyd in ganz charakteristischer Weise vom Stickoxydul.

Hervorzuheben ist noch, daß die Konstitution des Stickoxydes $\text{N}=\text{O}$ durch die von uns angenommene Wertigkeit von Stickstoff und Sauerstoff nicht erklärt werden kann,



und daß man diesen Körper daher zu den sogenannten ungesättigten, d. h. vorläufig nicht zu erklärenden Verbindungen zu rechnen pflegt.

Stickstofftrioxyd, N_2O_3 , Salpetrigsäureanhydrid, wird erhalten durch Reduktion der Salpetersäure beim Erwärmen mit leicht oxydierbaren Substanzen, wie Arsentrioxyd As_2O_3 , Zucker, Stärke u. a. Es ist ein braunes Gas, welches sich zu einer dunkelblauen Flüssigkeit verdichten läßt. In Wasser löst sich das Gas mit bläulicher Färbung auf; die wäßrige Lösung enthält wahrscheinlich das Hydrat, die

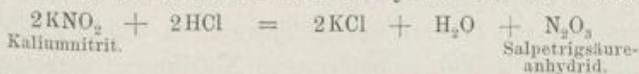
Salpetrige Säure, NO_2H , Acidum nitrosum. Dieselbe existiert als solche in freiem Zustande nicht. Dagegen kennt man wohlcharakterisierte Salze, welche sich von dieser Säure herleiten; dieselben werden Nitrite genannt und durch Glühen der salpetersauren Salze erhalten; so beispielsweise das Kaliumnitrit durch Glühen des Kaliumnitrates.



Aus diesem Grunde enthält ein in manchen Gegenden noch im Handverkaufe gefordertes Präparat, das *Kalium nitricum tabulatum*, stets wechselnde Mengen Kaliumnitrit. — Erleichtert wird die Darstellung der Nitrite durch Zusammenschmelzen der Nitrates mit leicht oxydierbaren Metallen, z. B. Blei.



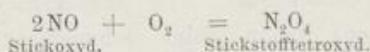
Versucht man aus den Salzen die freie salpetrige Säure abzuscheiden, z. B. durch Zufügung von Salzsäure, Schwefelsäure u. a., so zerfällt sie im Augenblicke des Entstehens in ihr Anhydrid und in Wasser.



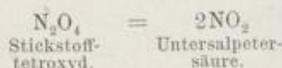
Reaktionen. Die salpetrige Säure wirkt zugleich oxydierend und

reduzierend. Als Oxydationsmittel macht sie aus Kaliumjodid Jod frei, färbt also Kaliumjodidstärkelösung blau. Als Reduktionsmittel dagegen entfärbt sie die Lösung des Kaliumpermanganates und zwar schon in der Kälte (organische Substanzen entfärben sie im allgemeinen erst beim Erwärmen).

Stickstofftetroxyd, N_2O_4 , entsteht durch Vereinigung von 2 Vol. Stickoxyd und 1 Vol. Sauerstoff.



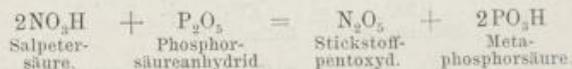
Dieser Körper ist eine nur unter $0^\circ C.$ beständige, farblose Flüssigkeit. Bei gewöhnlicher Temperatur spaltet er sich (dissoziiert) und geht in ein braunes Gas, das Stickstoffdioxyd, früher auch Untersalpetersäure genannt, über.



Dieses Stickstoffdioxyd ist derjenige Körper, welchen wir bei den meisten Oxydationsprozessen mit Salpetersäure auftreten sehen, z. B. bei der Oxydation der Metalle und Metallsulfide und anderer Körper mittels Salpetersäure. In solchen Fällen entstehen übrigens stets Gemenge, die neben Stickstoffdioxyd noch Salpetrigsäureanhydrid und Stickoxyd enthalten; man bezeichnet diese Gemenge ganz allgemein mit dem Namen „niedrige Oxydationsstufen des Stickstoffs“.

Sowohl das Stickstofftetroxyd als das Stickstoffdioxyd sind energische Oxydationsmittel; sie machen z. B. aus Kaliumjodid Jod frei. Hydrate bilden beide Verbindungen nicht.

Stickstoffpentoxyd, N_2O_5 , Salpetersäureanhydrid. Wird erhalten durch Destillation von Salpetersäure mit Phosphorsäureanhydrid. Letzteres wirkt hier einfach Wasser entziehend.

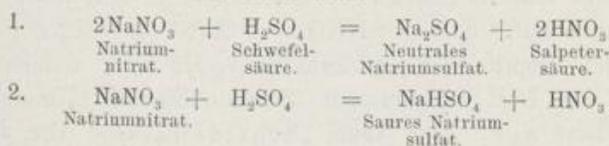


Es bildet farblose, weiße Kristalle und ist für den Pharmazeuten nur von theoretischem Interesse. In Wasser löst es sich zu Salpetersäure HNO_3 .

Salpetersäure, NO_3H , kommt in der Natur nicht in freiem Zustande, sondern nur in Form von Salzen vor. Die natürlich vorkommenden Salze heißen „Salpeter“. Die wichtigsten sind der in Chile vorkommende Natron- oder Chilesalpeter, ferner der Kalisalpeter und der auf Aborten gemeinlich an den Wänden herauskristallisierende Kalksalpeter. Die Darstellung der Salpetersäure geschieht durch Erhitzen bzw. Destillation von Natriumnitrat mit Schwefelsäure. Theoretisch würde 1 Mol. Schwefelsäure genügen, um 2 Mol. salpetersaures Natrium zu zersetzen. S. w. u.

In der Praxis jedoch wendet man gleiche Moleküle, also einen

Ueberschuß von Schwefelsäure, an, weil alsdann die Entbindung der Salpetersäure bei niedriger Temperatur vor sich geht und deswegen die gläsernen Apparate geringerer Gefahr ausgesetzt sind, endlich weil sich bei niedriger Temperatur die Salpetersäure nicht so erheblich zersetzt. An Stelle des neutralen Natriumsulfates erhält man als Nebenprodukt in diesem Falle natürlich das saure Salz.



Bei Anwendung reiner Materialien erhält man auch eine reine Säure; bei Benutzung von rohem Chilesalpeter enthält das Destillat zum Teil die in diesem enthaltenen Verunreinigungen, z. B. Jod und Chlor.

Darstellung. In eine tubulierte Glasretorte A bringt man 10 Tl. Natronsalpeter (*Natrium nitricum*) und gießt mit Hilfe eines Trichters 12 Tl. konz. Schwefelsäure auf. Die Retorte wird nun in ein Sandbad eingesetzt und mit einer Vorlage B, welche ge-

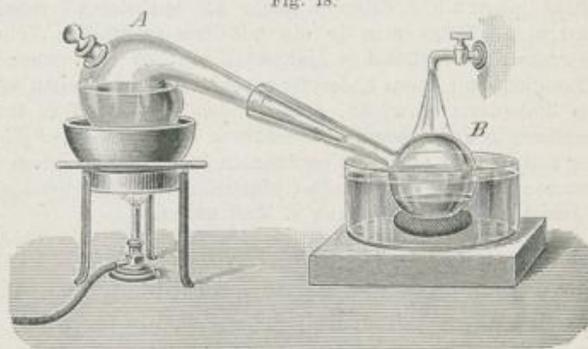


Fig. 18.

kühlt werden kann, nicht zu dicht verbunden. Man heizt vorsichtig an und steigert die Hitze langsam. Die zuerst übergehenden Anteile werden von Zeit zu Zeit auf Chlor geprüft, indem man eine Probe mit Wasser verdünnt und mit Silbernitrat versetzt. Entsteht mit diesem keine Trübung mehr, so wechselt man die Vorlage und sammelt die nun noch übergehende Säure gesondert. — Das erhaltene Destillat ist eine mehr oder weniger wasserhaltige Salpetersäure, es enthält außerdem noch wechselnde Mengen Stickstoffdioxid NO_2 gelöst und ist aus letzterem Grunde in der Regel gelb gefärbt. Um das Stickstoffdioxid (Untersalpetersäure NO_2) zu entfernen, erhitzt man die Säure entweder, bis sie farblos geworden ist, oder man leitet mit einer Strahlpumpe einen raschen Luftstrom durch, welcher Stickstoffdioxid zum Teil mechanisch hinwegnimmt, zum Teil zu Salpetersäure oxydiert.

In der Großtechnik stellt man neuerdings die Salpetersäure auch dar durch Destillation von Chilesalpeter mit Schwefelsäure im Vakuum. Die Destillation ist alsdann schon bei etwa 100° beendet, Zersetzung der Salpetersäure in niedere Stickoxyde wird vermieden und man erhält quantitative Ausbeuten.

Die reine wasserfreie Salpetersäure ist eine farblose Flüssigkeit, deren spez. Gewicht bei $15^\circ \text{C.} = 1,530$ ist. Mit Wasser ist sie unter Selbsterwärmung in jedem Verhältnisse mischbar. Da sich eine solche konzentrierte Säure aber nur kurze Zeit ohne Zersetzung aufbewahren läßt, vielmehr sich bald durch gebildetes Stickstoffdioxid (NO_2) gelb färbt, so pflegt man unter dem Namen Salpetersäure wässrige Lösungen von Salpetersäure vorrätig zu halten, welche diesen Uebelstand in geringerem

Maße zeigen. Aus dem spez. Gewicht solcher Lösungen kann man mit ziemlicher Sicherheit auf den Gehalt an Salpetersäure schließen.

Acidum nitricum, reine Salpetersäure, ist eine klare, farblose, in der Hitze vollkommen flüchtige Flüssigkeit. Ihr spez. Gewicht betrage 1,153, was einem Gehalte von 25 % HNO_3 entspricht. Wird metallisches Kupfer mit der Säure erwärmt, so löst es sich unter Bildung rotbrauner Dämpfe auf. $3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3 = 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$. Hierbei bildet sich ursprünglich farbloses Stickoxyd NO , welches durch den Sauerstoff der Luft zu braunem Stickstoffdioxid (Untersalpetersäure NO_2) oxydiert wird. Der Name „Scheidewasser“ für die rohe Salpetersäure des Handels rührt daher, daß aus einer Legierung von Gold und Silber durch Salpetersäure nur das Silber gelöst wird, während das Gold ungelöst zurückbleibt, wodurch schon den alten Chemikern die Scheidung dieser beiden Metalle ermöglicht wurde.

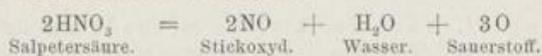
Prüfung. Die mit dem 5fachen Volumen Wasser verdünnte und bis zur mäßig sauren Reaktion mit Ammoniakflüssigkeit abgestumpfte Säure soll weder durch Schwefelwasserstoff (Metalle), noch durch Silbernitrat (Chlor) verändert, noch durch Baryumnitrat innerhalb 5 Minuten mehr als opalisierend getrübt erscheinen (Schwefelsäure). — Trägt man in die mit dem zweifachen Volumen Wasser verdünnte Salpetersäure ein Stückchen Zinkmetall ein, so soll, wenn man kurze Zeit darauf die Flüssigkeit mit etwas Chloroform schüttelt, dieses nicht violett gefärbt werden. (Jod; der Zinkzusatz bezweckt, naszierenden Wasserstoff zu erzeugen, welcher vorhandene Jodsäure in Jodwasserstoff überführen soll. $\text{JO}_3\text{H} + 5\text{HJ} = 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{J}$). — 10 ccm der mit Wasser (1 = 10) verdünnten Säure sollen durch Zusatz von 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort blaugefärbt werden (Berlinerblau = Eisen). Ueber die maßanalytische Bestimmung s. Maßanalyse.

Acidum nitricum fumans, rote rauchende Salpetersäure. Zur Darstellung dieser Säure destilliert man ein Gemisch von 2 Mol. Natriumnitrat mit 1 Mol. Schwefelsäure (vergl. S. 101). Da unter diesen Umständen die Reaktion erst bei viel höherer Temperatur, 200–300 ° C., verläuft, so findet erhebliche Zersetzung der Salpetersäure statt, und man erhält ein Destillat, welches etwa 85–90 % HNO_3 , außerdem Wasser und Stickstoffdioxid (Untersalpetersäure NO_2) enthält, wegen des Gehaltes an letzterer Verbindung stark gelbbraun gefärbt ist und an der Luft gelbrote Dämpfe ausstößt. — Die rauchende Salpetersäure ist ein sehr starkes Oxydationsmittel. Sie findet medizinisch nur in seltenen Fällen äußerliche Anwendung als Aetzmittel (z. B. bei Warzen). In der Analyse wird sie bisweilen zum Oxydieren benutzt. In der Technik dient sie namentlich zum Aetzen von Metallen und zur Darstellung verschiedener Nitroverbindungen. Auf organische Stoffe, z. B. Holz, Stroh, Papier, ist ihre Einwirkung eine äußerst energische, die sich bis zur Entzündung steigern kann. Da derartige Unfälle beim Transport sich schon wiederholt ereigneten, so ist die Beförderung der roten rauchenden Salpetersäure gegenwärtig nur in Kieselgurverpackung zugelassen.

Prüfung. Ihr spez. Gewicht betrage 1,486–1,50. In der Wärme sei die Säure

völlig flüchtig. Die mit der zehnfachen Menge Wasser verdünnte Säure werde weder durch Baryumnitrat (Schwefelsäure), noch durch Silbernitrat (Chlor) getrübt.

Die Salpetersäure ist eine einbasische Säure; sie bildet daher vorzugsweise neutrale Salze. Dieselben werden „Nitrate“ genannt. In chemischer Beziehung ist sie, namentlich im konzentrierten Zustande und in der Wärme, ein kräftiges Oxydationsmittel. Die Oxydation erfolgt in der Weise, daß die Salpetersäure Sauerstoff abgibt und dabei selbst in niedere Oxyde des Stickstoffs übergeht.



Infolge ihrer oxydierenden Eigenschaften wird sie angewendet bei der Fabrikation der Schwefelsäure, der Phosphorsäure, der Arsensäure und vieler anderer chemischer Präparate.

Man beachte: Ueberall, wo beim Arbeiten mit Salpetersäure rotbraune Dämpfe (von Stickoxyden) sich entwickeln, ist auf die oxydierende Wirkung der Salpetersäure zu schließen.

Aqua regis, Acidum chloro-nitrosum, Königswasser, ist eine Mischung von 1 Tl. Salpetersäure und 3 Tl. Salzsäure. Ihren Namen hat sie davon erhalten, daß sie den König der Metalle, das Gold, aufzulösen im stande ist. Ihre chemische Wirkung beruht auf der Bildung von Chlor. Das Königswasser wird arzneilich bisweilen zu äußerlicher Anwendung — als Zusatz zu Fußbädern — verordnet. Vergl. S. 29.

Reaktionen auf Salpetersäure. Sie entfärbt Indigolösung in der Hitze. — Sie färbt Morphium- und Brucinsalze rot. — Eine Lösung von Diphenylamin in konzentrierter Schwefelsäure wird schon durch sehr geringe Mengen von Salpetersäure blau gefärbt. — Mischt man konzentrierte Schwefelsäure mit etwas Ferrosulfatlösung (*Ferrum sulfuricum*) und schichtet hierauf eine, Salpetersäure oder deren Salze enthaltende Flüssigkeit, so entsteht an der Berührungszone ein rotbrauner Ring. Diese Färbung wird verursacht durch eine Verbindung des Ferrosulfats mit Stickoxyd. Letzteres entsteht aus der Salpetersäure durch Einwirkung des Ferrosulfats.

Phosphor.

Phosphorus. P = 31.

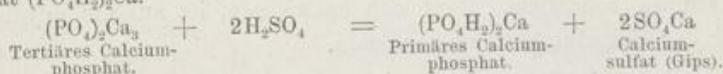
*apatit = [Ca₃(PO₄)₂]
Brennstein, Apatit = [Ca₅(PO₄)₃F]*

Der Phosphor (von $\varphi\acute{o}\varsigma$ Licht und $\varphi\acute{o}\rho\omicron\varsigma$ Träger) kommt in der Natur nicht frei vor, dagegen ist er in Form von Verbindungen weit verbreitet. Er findet sich als Calciumphosphat $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ im Apatit und Phosphorit. Durch Verwitterung dieser Mineralien gelangen die phosphorsauren Salze in die Ackerkrume, werden aus dieser von den Pflanzen aufgenommen und zur Bildung komplizierterer unorganischer und organischer Verbindungen benutzt. Vornehmlich enthalten die Samen der Pflanzen phosphorsaure Verbindungen. Im tierischen Organismus besteht das Knochengerüst neben Calciumkarbonat aus Calciumphosphat. Erhebliche Mengen der in den Nahrungsmitteln enthaltenen Phosphorverbindungen werden

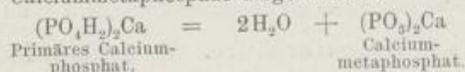
vom tierischen Organismus durch den Urin und die Fäces in Form phosphorsaurer Salze wieder ausgeschieden und gelangen so als Dünger in die Ackerkrume zurück.

Der Phosphor wurde zuerst im Jahre 1669 von dem Hamburger Alchemisten *Brand* durch Destillation von eingedampftem Urin erhalten; im Jahre 1769 lehrte *Scheele* in Schweden seine Darstellung aus Knochen. Den Namen Phosphor erhielt der neue Körper von seiner Eigenschaft, im Dunklen zu leuchten (Lichtträger).

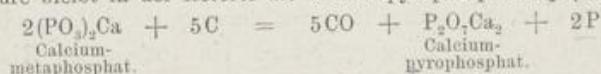
Darstellung. 1. Nach der älteren Methode aus den Knochen. Die Knochen werden, um das Fett aus ihnen zu gewinnen, zunächst mit Schwefelkohlenstoff oder Benzin extrahiert, hierauf werden sie, um die Leimsubstanzen zu gewinnen, mit Wasser gekocht, alsdann in Flammöfen weiß gebrannt. Die so erhaltene „Knochenasche“ besteht der Hauptsache nach aus tertiärem Calciumphosphat $(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3$. Sie wird mit $\frac{2}{3}$ ihres Gewichtes englischer Schwefelsäure erwärmt, und man erhält unlösliches Calciumsulfat (Gips) CaSO_4 und lösliches primäres Calciumphosphat $(\text{PO}_4\text{H}_2)_2\text{Ca}$.



Man filtriert die Lösung des primären Calciumphosphates von dem unlöslichen Gips ab, vermischt sie mit Holzkohle, verdampft sie in Bleifannen bis zur Trockne und erhitzt den Rückstand zur Rotglut. Durch diese Operation wird das primäre Calciumphosphat in Calciummetaphosphat umgewandelt.



Die Mischung von Calciummetaphosphat und Kohle wird nun aus Retorten von feuerfestem Ton bei Weißglühhitze destilliert. Die Hälfte der Phosphorsäure wird von der Kohle zu Phosphor reduziert, welcher überdestilliert und unter Wasser aufgefangen wird. Die Kohle selbst verbrennt dabei zu Kohlenoxyd. Die andere Hälfte der Phosphorsäure bleibt in der Retorte als Calciumpyrophosphat $\text{P}_2\text{O}_5\text{Ca}_2$ zurück.



Da der so gewonnene Phosphor nicht ganz rein ist, so wird er nochmals aus gußeisernen Retorten destilliert, unter Wasser geschmolzen, durch Leder gepreßt und in Stangenform gebracht.

2. Nach dem elektrischen Verfahren. Gegenwärtig wetteifert das elektrische Verfahren erfolgreich mit dem oben beschriebenen älteren: Knochenasche oder natürliche mineralische Phosphate (beide aus $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ bestehend) werden im feingepulverten Zustande mit Sand (Kieselsäure) und Kohle gemischt. Durch die Mischung leitet man den elektrischen Strom. Nach der Gleichung:



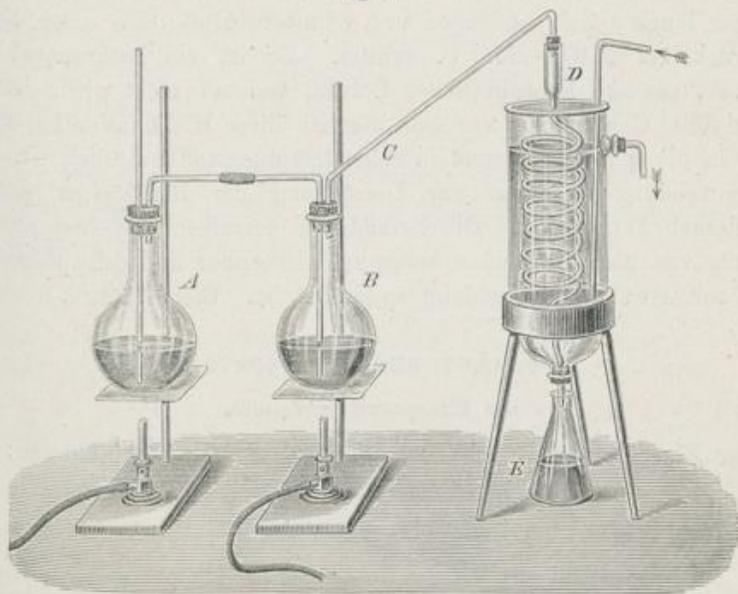
erfolgt die Bildung von Kohlenoxyd, eines flüssigen Calciumsilikats, welches als Schlacke abfließt und von Phosphordämpfen, welche in Wasser geleitet und kondensiert werden.

Phosphorus, gelber Phosphor, meist in zugelöteten Blechbüchsen. Derselbe ist ein wachsglänzender, durchscheinender Körper von weißlicher oder gelblichweißer Farbe. Bei mittlerer Temperatur ist er wachsw weich und läßt sich bequem schneiden, bei niedriger Temperatur ist er spröde und brüchig. Er schmilzt bei 44°C . und siedet bei 290°C .

Durch Einwirkung des Sonnenlichtes bedeckt er sich mit einer undurchsichtigen rötlichen Schicht, die wahrscheinlich aus rotem Phosphor besteht.

An feuchter Luft oxydiert sich der Phosphor bei niedriger Temperatur langsam zu phosphoriger Säure PO_3H_3 ; er zerfließt. Dabei entwickelt er einen eigentümlichen knoblauchartigen Geruch und leuchtet im Dunklen. Der Geruch ist dem Umstande zuzuschreiben, daß die umgebende Luft ozonisiert ist. — Auf etwa $60^\circ C.$ an der Luft erwärmt, entzündet sich der Phosphor und verbrennt zu Phosphorsäureanhydrid P_2O_5 . Mit Wasserdämpfen ist er flüchtig, worauf sich ein Verfahren zum Nachweise von Phosphor gründet. (Mitscherlichscher Phosphornachweis.) Fig. 19. — In

Fig. 19.



Wasser ist Phosphor unlöslich, wenig löslich in Alkohol und Aether, fetten und ätherischen Oelen, am allerbesten löst er sich in Schwefelkohlenstoff.

Neben seiner medizinischen Anwendung wird er benützt zur Bereitung von Gift für Mäuse und Ratten, zur Darstellung von Zündhölzern, als Zusatz zu Bronzelegierungen, um diesen besondere Härte zu verleihen (Phosphorbronze).

Die giftigen Eigenschaften des Phosphors sind bekannt; nicht minder gefährlich als das Einnehmen von Phosphor sind auch Phosphorbrandwunden. Als Gegengift wird innerlich gegenwärtig verharztes Terpenöl gegeben. Auf Phosphorbrandwunden wird Höllensteinlösung appliziert. Aufbewahrung: Unter Wasser an einem kühlen Orte, sehr vorsichtig.

Zum Nachweis von gelbem Phosphor bringt man nach Mitscherlich die Substanz mit Wasser in den Kolben B, säuert deutlich mit verdünnter Schwefelsäure an und leitet durch die saure Flüssigkeit Wasserdampf, welcher im Kolben A entwickelt wird. Die Wasserdämpfe beladen sich mit Phosphordampf und entweichen durch das Rohr C in den Kühler D. Da, wo die Dämpfe sich verdichten, also mit der Luft in Berührung kommen, beobachtet man ein charakteristisches Leuchten. Die Operation ist in einem dunklen Raume auszuführen. Terpentinöl, Alkohol, Karbolsäure u. a. verhindern das Leuchten. Das Destillat im Kolben E enthält phosphorige Säure, Phosphorsäure, unter Umständen auch Phosphorkügelchen (Fig. 19).

Außer diesem gelben oder kristallinen Phosphor ist noch eine andere, allotrope Modifikation bekannt (vergl. S. 50).

Der rote oder sog. amorphe Phosphor wurde im Jahre 1845 von Schrötter in Wien entdeckt und wird gewonnen, indem man gewöhnlichen Phosphor längere Zeit entweder unter Luftabschluß oder unter Kohlendruck bei 240° – 250° C. erhitzt. Er ist ein rotbraunes, (nicht amorphes, sondern) kristallinisches Pulver, welches nicht giftig ist, sich erst bei 260° C. entzündet (es geht nämlich diese Modifikation bei 260° C. wieder in die gelbe über) und in Schwefelkohlenstoff unlöslich ist. Seine Hauptanwendung findet er zur Darstellung der Reibflächen der sog. schwedischen Feuerzeuge. Die Reibflächen derselben bestehen aus einer Mischung von gleichen Teilen amorphem Phosphor und Schwefelantimon, welche mit etwas Gummischleim angerührt ist. Siehe S. 127.

Phosphor und Wasserstoff.

Die Phosphorwasserstoffe.

Der Phosphor bildet mit dem Wasserstoff drei Verbindungen:

PH_3	gasförmiger Phosphorwasserstoff,
P_2H_4	flüssiger
P_4H_2	fester

In der Regel erhält man bei der Darstellung der Phosphorwasserstoffe ein Gemenge von allen drei Verbindungen. Ist in einem solchen flüssiger Phosphorwasserstoff, wenn auch nur in Spuren vorhanden, so tritt bei Berührung mit Luft Selbstentzündung ein.

Darstellung. Durch Erhitzen von Phosphor mit Natron- oder Kalilauge entweicht ein Gemenge von Phosphorwasserstoffen, im Rückstand bleibt unterphosphorigsaures Natrium oder Kalium.

Auch durch Zersetzen von Phosphorcalcium mit Säuren werden Phosphorwasserstoffe erhalten. Darauf beruht der bekannte chemische Scherz, Irrlichter nachzuahmen. Man wirft nämlich etwas Phosphorcalcium in Wasser. Allmählich zersetzt sich dieses und gibt in kürzeren oder längeren Zwischenräumen kleine, von verbrennendem Phosphorwasserstoff herrührende Flämmchen.

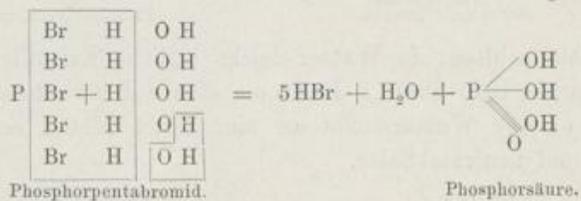
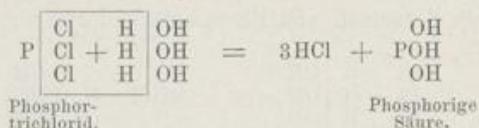
Verbindungen des Phosphors mit den Halogenen.

Der Phosphor vereinigt sich mit den Halogenen direkt und zwar je nach den Mengenverhältnissen, in denen die Halogene angewendet werden, zu Verbindungen nach den Formeln PX_3 und PX_5 . Bekannt sind:

PCl_3	Phosphortrichlorid.	PBr_3	Phosphortribromid.	PJ_3	Phosphortrijodid.
PCl_5	Phosphorpentachlorid.	PBr_5	Phosphorpentabromid.	—	—

Die Chlorverbindungen werden erhalten durch Einleiten von Chlorgas in Lösungen von gelbem Phosphor in Schwefelkohlenstoff, die Brom- und Jodverbindungen durch einfaches Mischen von amorphem Phosphor mit Brom bzw. Jod.

Wichtig sind diese Verbindungen deswegen, weil sie, mit Wasser behandelt, die Halogenwasserstoffsäuren geben, und zwar resultiert bei den Verbindungen nach der Formel PX_3 nebenbei noch phosphorige Säure, während die nach der Formel PX_5 zusammengesetzten mit Wasser Phosphorsäure liefern.



Oxyde und Säuren des Phosphors.

Der Phosphor bildet mit Sauerstoff, bzw. der Hydroxylgruppe —OH, zwei Oxyde und drei Säuren.

Oxyde.

Säuren.

- P_2O_3 Phosphorigsäureanhydrid. PO_2H_3 Unterphosphorige Säure.
- P_2O_5 Phosphorsäureanhydrid. PO_3H_3 Phosphorige Säure.
- P_2O_5 Phosphorsäureanhydrid. PO_3H_3 (Ortho-) Phosphorsäure.

Von der Orthophosphorsäure leiten sich noch zwei Anhydridsäuren durch Wasserabspaltung her:

- $P_2O_5H_4$ Pyrophosphorsäure, PO_3H Metaphosphorsäure,

welche bei der Orthophosphorsäure abgehandelt werden sollen.

Unterphosphorige Säure, PO_2H_3 , *Acidum hypophosphorosum*. Dieselbe wird dargestellt durch Zerlegen ihres Baryumsalzes mittels Schwefelsäure und nachheriges Einengen der Lösung im luftverdünnten Raume. Sie bildet einen stark sauren Sirup, kann auch in Kristallform erhalten werden.

Die Alkalisalze dieser Säure werden erhalten durch Erhitzen von Phosphor mit ätzenden Alkalien, z. B. Kalihydrat, Natronhydrat (Baryumhydrat). Nebenbei bilden sich Phosphorwasserstoffe (siehe S. 106).

Die unterphosphorige Säure ist, trotzdem sie drei Wasserstoffatome enthält, nur eine einbasische Säure, denn nur eines der drei H-Atome ist gegen Metall ersetzbar. Die Salze dieser Säure heißen „Hypophosphite“. In der Arzneikunde werden angewendet: Natriumhypophosphit NaH_2PO_2 , *Natrium hypophosphorosum*, und Calciumhypophosphit, *Calcium hypophosphorosum* $(PO_2H_2)_2Ca$.

In chemischer Hinsicht ist diese Säure ein kräftiges Reduktionsmittel, indem sie die Neigung hat, Sauerstoff aufzunehmen und in Phosphorsäure überzugehen. Aus Quecksilber- und Silbersalzen scheidet sie die Metalle aus, Schwefelsäure reduziert sie zu schwefliger Säure, zu Schwefel, ja bis zu Schwefelwasserstoff.

Phosphortrioxyd, P_2O_3 , Phosphorigsäureanhydrid. Dieser Körper entsteht, wenn man trockne Luft langsam über schwach erhitzten Phosphor leitet. Es ist ein weißes Pulver, welches aus der Luft leicht Sauer-

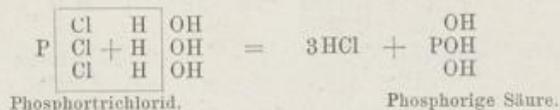
*Jodphosphorin PH_4J f. Richter 7. 136:
Kryoskop mit H_2O gibt 9.7 .*

*Abf. f. f. f.
Bilg.
Hypophosphite
H₂O₂*

stoff und Feuchtigkeit aufnimmt und in Phosphorsäure übergeht. In Wasser löst es sich zu phosphoriger Säure PO_3H_3 .

Phosphorige Säure, PO_3H_3 , *Acidum phosphorosum*. Diese entsteht neben Phosphorsäure bei langsamer Oxydation des Phosphors an feuchter Luft bei mittlerer (Keller-) Temperatur. Siehe Phosphorsäure. — Rein wird sie durch Zersetzen von Phosphortrichlorid mit Wasser erhalten.

2. Aufsp. = saure Phosphite
 H_3P_3



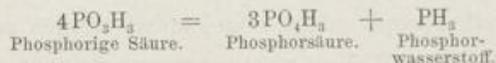
Sie bildet farblose, in Wasser leicht lösliche Kristalle. Die phosphorige Säure ist trotz ihrer 3 H-Atome eine nur zweibasische Säure, denn nur zwei der Wasserstoffatome sind durch Metall vertretbar. Sie bildet saure und neutrale Salze.



Die Salze werden Phosphite genannt. In chemischer Hinsicht besitzt die phosphorige Säure ebenfalls reduzierende Eigenschaften, wenn auch nicht in so hohem Grade als die unterphosphorige Säure.

Reaktionen. Gold- und Silbersalze werden beim Erwärmen zu Metall reduziert, Merkuronitrat wird zu metallischem Quecksilber, Merkurichlorid zu Merkurochlorid (Kalomel) reduziert, Kaliumpermanganatlösung wird entfärbt. —

Beim Glühen zerfällt sie in Phosphorsäure und in Phosphorwasserstoff, welcher mit grüner Flamme verbrennt.



Phosphorpentoxyd, P_2O_5 , Phosphorsäureanhydrid, *Acidum phosphoricum anhydricum*, wird erhalten durch Verbrennen von Phosphor im Sauerstoffstrome oder in einem trocknen Luftstrome. Im kleinen läßt sich der Versuch gefahrlos durch Verbrennen einer kleinen Menge Phosphor unter einer gut schließenden Glasglocke ausführen. Das Phosphorpentoxyd bildet hygroskopische, weiße Flocken, welche an der Luft zerfließen. In heißem Wasser löst es sich auf zu Orthophosphorsäure PO_4H_3 , in kaltem Wasser zu Metaphosphorsäure PO_3H .

Reduzierende Eigenschaften mangeln diesem Körper; er unterscheidet sich dadurch von dem ihm physikalisch ähnlichen Phosphortrioxyd P_2O_3 . In der Heilkunde kaum noch angewendet, wird er in der Chemie vielfach zum Trocknen von Gasen, zum Entwässern von Chloroform etc. benützt.

Die Phosphorsäuren.

Wie schon eingangs dieses Kapitels erwähnt wurde, kennen wir drei Modifikationen in einem einfachen Verhältnis st...

1. Die n...

Verfügung (be...

O =

ist diejenige, lassen.

2. Die P...

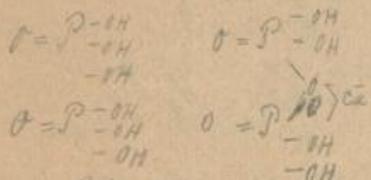
Moleküle d... sammentreten

Minerale oder Pharmacie

Primär

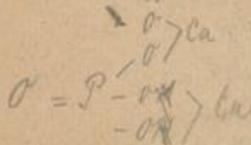
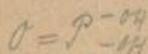
z. B. 4

prim. Phosphor

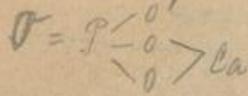
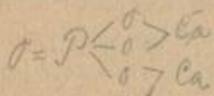


z. B. 4

prim. (imbas) Ca-phosphat



secund. (absp.) Ca-phosphat



neutral (= tertiar.) Ca-phosphat

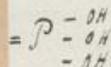
Der eben... dadurch bestä... unter Abgabe... Umgekehrt kö... Wasser wieder

Orthosphosphor mit Sa... 1 Tl. Phosphor m... von etwa 70° C... gelöst ist und ei... phosphorige Säur...

3 Phos

Ist dies der... ab, bringt den... Salpetersäure ve

H₃

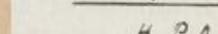
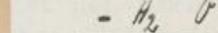


ifikationen ableiten

durch, daß zwei

Mol. Wasser zu-

sammenzutreten



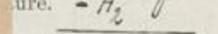
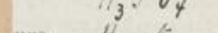
ure.

ure Anhydrid der

durch, daß aus

tritt; sie ist also

säure anzusehen.



phosphorsäuren wird

orthosphosphorsäure

gebildet werden.

durch Erhitzen mit

en.

durch Oxydation von

Rückflußkühler wird

auf einer Temperatur

, bis der Phosphor

entfärbt, bis also

5NO

koxyd.

etersäure möglichst

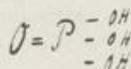
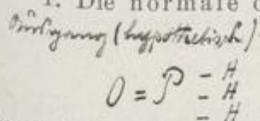
so lange, bis alle

zu kleinen Menge

Die Phosphorsäuren.

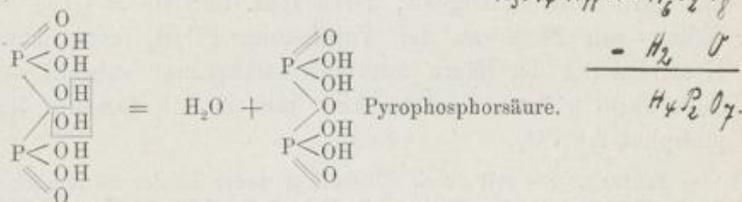
Wie schon eingangs dieses Kapitels erwähnt wurde, kennen wir drei Modifikationen der Phosphorsäure, welche zueinander in einem einfachen Verhältnis stehen:

1. Die normale oder Orthophosphorsäure PO_4H_3



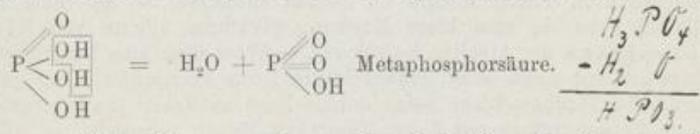
ist diejenige, von welcher sich die beiden anderen Modifikationen ableiten lassen.

2. Die Pyrophosphorsäure $P_2O_7H_4$ entsteht dadurch, daß zwei Moleküle der Orthophosphorsäure unter Abgabe von 1 Mol. Wasser zusammentreten:



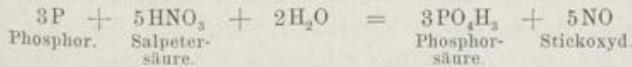
es ist daher die Pyrophosphorsäure das extramolekulare Anhydrid der Orthophosphorsäure.

3. Die Metaphosphorsäure PO_3H entsteht dadurch, daß aus einem Molekül Orthophosphorsäure 1 Mol. Wasser austritt; sie ist also als das intramolekulare Anhydrid der Orthophosphorsäure anzusehen.



Der eben angeführte Zusammenhang der drei Phosphorsäuren wird dadurch bestätigt, daß in der Tat beim Erhitzen von Orthophosphorsäure unter Abgabe von Wasser Pyro- und Metaphosphorsäure gebildet werden. Umgekehrt können die beiden letzteren Säuren aber durch Erhitzen mit Wasser wieder in Orthophosphorsäure übergeführt werden.

Orthophosphorsäure, PO_4H_3 , wird am zweckmäßigsten durch Oxydation von Phosphor mit Salpetersäure dargestellt. — In einem Kolben mit Rückflußkühler wird 1 Tl. Phosphor mit 12–14 Tl. Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,2 auf einer Temperatur von etwa 70° C. gehalten. Man setzt das Erhitzen so lange fort, bis der Phosphor gelöst ist und eine gezogene Probe Kaliumpermanganat nicht mehr entfärbt, bis also phosphorige Säure nicht mehr vorhanden ist.



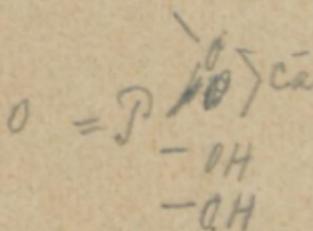
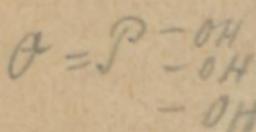
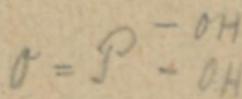
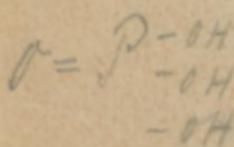
Ist dies der Fall, so destilliert man den Ueberschuß der Salpetersäure möglichst ab, bringt den Rückstand in eine Porzellanschale und erhitzt ihn so lange, bis alle Salpetersäure verjagt ist. Hierauf löst man ihn in einer nicht zu kleinen Menge

Mineralogische Pharmacie

Band II

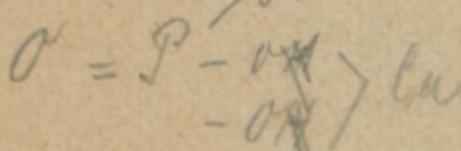
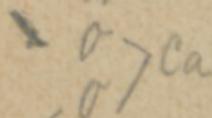
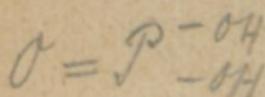
S. 94

acid phosphor.

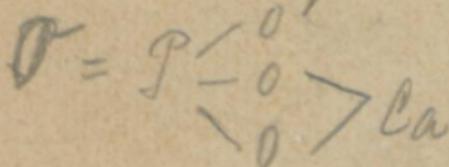
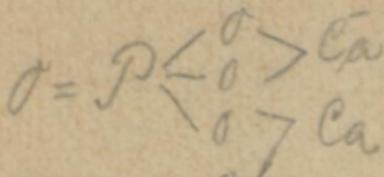


2. Acid. Phosphor.

Acidus, (=inbas) Ca phospho.

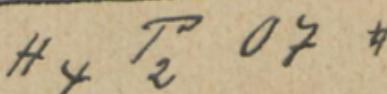
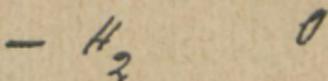
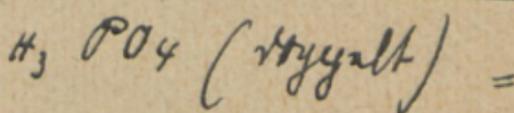
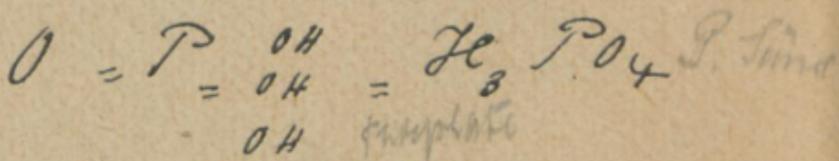
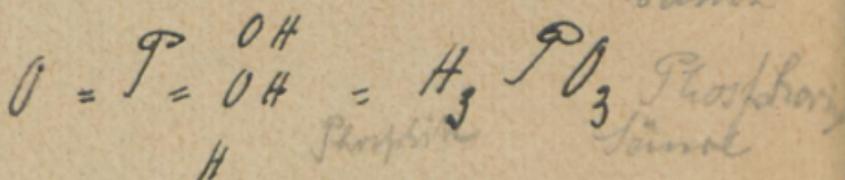
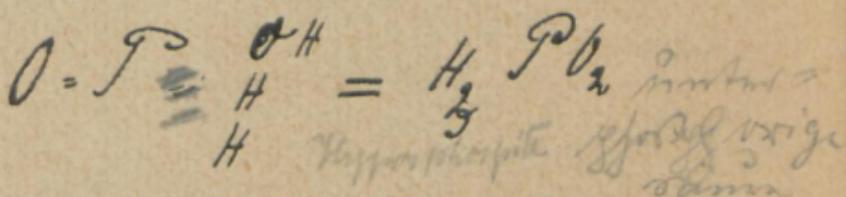
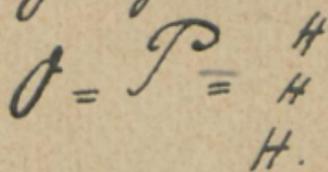


second. (=bas.) Ca phosphat.

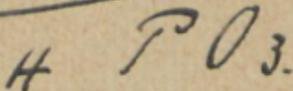
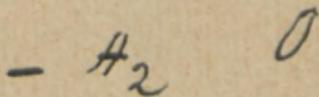
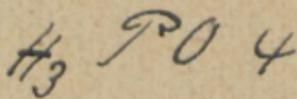


neutral (=tertium.) Ca phosphat.

Amogony!



Pyro-P. Säure



Metaphosphor-
Säure

heißen Wassers, leitet in die heiße Lösung, um Arsenverbindungen zu entfernen, Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein und läßt die Flüssigkeit wohl verstopft an einem warmen Orte mehrere Tage stehen. Die von dem ausgeschiedenen Schwefelarsen abfiltrierte Flüssigkeit wird eingedampft und, um alle Schwefelverbindungen zu entfernen, geglüht. Der erkaltete Glührückstand, der zum Teil aus Pyro- und Metaphosphorsäure besteht, wird in Wasser gelöst und die Lösung, um die letztgenannten Säuren in Orthophosphorsäure zu verwandeln, längere Zeit gekocht. — In der Großtechnik kürzt man dieses Verfahren dadurch ab, daß man den Phosphor zuerst an der Luft verbrennen läßt, die Verbrennungsprodukte dann mit Salpetersäure sozusagen nachoxydiert und, wie eben beschrieben, weiter verarbeitet.

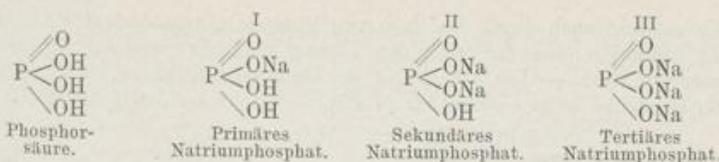
Im wasserfreien Zustande bildet die Orthophosphorsäure farblose, säulenartige, rhombische Kristalle, die sehr leicht zerfließlich sind. Das Arzneibuch hat unter dem Namen *Acidum phosphoricum* eine wäßrige Lösung der Orthophosphorsäure aufgenommen.

Acidum phosphoricum, Phosphorsäure. Eine klare, farb- und geruchlose Flüssigkeit, deren spez. Gewicht = 1,154 ist, was einem Gehalt von 25% an der Verbindung PO_4H_3 entspricht. Nach dem Neutralisieren der Säure mit Natriumkarbonat entsteht auf Zusatz von Silbernitrat gelbes, in Ammoniak und in Salpetersäure lösliches Silberphosphat Ag_3PO_4 .

Prüfung. Sie soll durch Silbernitrat weder in der Kälte noch beim Erwärmen (weiße Trübung in der Kälte = Chlor, bräunlich-schwarze Abscheidung beim Erwärmen — metallisches Silber = phosphorige Säure) und durch Schwefelwasserstoff auch nach Ablauf längerer Zeit nicht verändert werden (Metalle, ferner Arsen). — Mit 3 Raumteilen Wasser verdünnt, soll sie weder durch Baryumnitrat (Schwefelsäure, aus dem Phosphor selbst oder aus dem bei der Darstellung benutzten Schwefelwasserstoff stammend), noch nach dem Uebersättigen mit Ammoniakflüssigkeit durch Ammoniumoxalat verändert werden (Calciumverbindungen, namentlich in Phosphorsäure ex ossibus enthalten). — Mit dem 4fachen Volumen Alkohol gebe sie eine klare Mischung (Trübung könnte von Kieselsäure und Phosphaten der Alkalien herrühren). — Wird über eine Mischung von 2 ccm Phosphorsäure mit 2 ccm konz. Schwefelsäure 1 ccm Ferrosulfatlösung geschichtet, so soll an der Berührungsschicht keine dunkle Zone entstehen (Salpetersäure). — Wird 1 ccm Phosphorsäure mit 3 ccm Zinnchlorürlösung vermischt, so soll im Laufe einer Stunde eine dunklere Färbung nicht eintreten (Arsen; die dunkle Färbung rührt von metallischem Arsen her).

Große Mengen Phosphorsäure werden gegenwärtig durch direkte Zersetzung von Knochenasche oder mineralischem Calciumphosphat mit Schwefelsäure dargestellt (*Acidum phosphoricum ex ossibus*). Solche Präparate enthalten stets erhebliche Mengen von Kalk und Schwefelsäure und sind, wie aus der Prüfungsvorschrift der Phosphorsäure hervorgeht, vom Arzneigebrauch ausgeschlossen. Arzneiliche Verwendung soll nur die durch direkte Oxydation des Phosphors gewonnene Phosphorsäure finden.

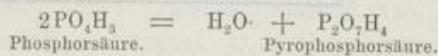
Die Phosphorsäure ist eine dreibasische Säure; ihre drei Wasserstoffatome sind durch Metall vertretbar. Die von ihr sich ableitenden Salze heißen Phosphate. — Je nachdem nun 1, 2 oder 3 Atome Wasserstoff in der Phosphorsäure durch Metall vertreten sind, können 3 Reihen von Salzen gebildet werden.



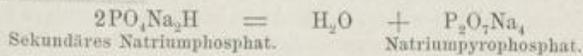
Die Nomenklatur dieser Verbindungen war lange Zeit eine wenig einheitliche. Nach unseren gegenwärtigen Anschauungen müssen wir die Verbindungen Nr. I und Nr. II als saure Salze betrachten, da sie noch durch Metall vertretbaren Wasserstoff enthalten. Aber nur Nr. I reagiert gegen Lackmus sauer, Nr. II reagiert annähernd neutral und Nr. III zeigt entschieden alkalische Reaktion. Aus diesem Grunde nannte man früher, den Reaktionen gegen Lackmus entsprechend, Nr. I $\text{PO}_4\text{H}_2\text{Na}$ saures Natriumphosphat, Nr. II PO_4HNa_2 neutrales Natriumphosphat, Nr. III PO_4Na_3 basisches Natriumphosphat. Gegenwärtig nennt man diejenigen Salze, welche aus der Phosphorsäure durch Ersetzung eines H-Atomes mit Metall entstehen (also Formel Nr. I), primäre, die durch Ersetzung zweier H-Atome entstehenden sekundäre (Nr. II) und diejenigen, welche durch Ersetzung aller drei H-Atome entstanden sind (Nr. III), tertiäre Phosphate, ohne sich um die Reaktion der Salze zu kümmern.

Reaktionen. Die Orthophosphorsäure gibt in neutralisierter Lösung mit Silbernitrat einen gelben Niederschlag von Silberphosphat PO_4Ag_3 , der in Salpetersäure und in Ammoniak leicht löslich ist. — Mit Ammoniummolybdänat gibt sie in salpetersaurer Lösung beim Anwärmen einen gelben Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammon $\text{PO}_4(\text{MoO}_3)_{12}(\text{NH}_4)_6 + 6\text{H}_2\text{O}$, der in Ammoniak löslich, in Salpetersäure aber unlöslich ist. — Mit Magnesiumsalzen gibt sie in ammoniakalischer Flüssigkeit einen weißen Niederschlag von Ammoniummagnesiumphosphat $\text{PO}_4\text{Mg}(\text{NH}_4) + 6\text{H}_2\text{O}$, welches in Säuren löslich, in Ammoniumchlorid aber unlöslich ist (siehe Magnesiumverbindungen).

Pyrophosphorsäure, $\text{P}_2\text{O}_7\text{H}_4$, *Acidum pyrophosphoricum*, wird erhalten durch Erhitzen der Orthophosphorsäure auf ca. 250°C .



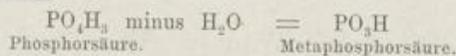
Sie bildet weiße kristallinische, in Wasser leicht lösliche Massen. In wässriger Lösung geht sie beim Erhitzen — oder in der Kälte nach längerem Stehen — unter Wasseraufnahme wieder in Orthophosphorsäure über. Die Alkalisalze der Pyrophosphorsäure werden durch Glühen der sekundären orthophosphorsauren Salze erhalten und heißen Pyrophosphate.



Pharmazeutisch wichtig ist das *Natrium pyrophosphoricum* $\text{P}_2\text{O}_7\text{Na}_4$ wegen seiner Eigenschaft, Eisensalze zu lösen. Es wird aus diesem Grunde zur Bereitung des pyrophosphorsauren Eisenwassers benutzt und zur Entfernung von Eisen-(Tinten)-Flecken aus empfindlichen Zeugstoffen empfohlen.

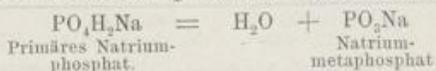
Reaktionen. Die Pyrophosphorsäure gibt in neutraler Lösung mit Silbernitrat einen weißen Niederschlag von Silberpyrophosphat $\text{P}_2\text{O}_7\text{Ag}_4$, der in Salpetersäure und in Ammoniak löslich ist. Sie koaguliert in der Kälte Eiweiß nicht.

Metaphosphorsäure, PO_3H , gewinnt man durch Erhitzen der Ortho- oder Pyrophosphorsäure auf 400°C .



Quantität
Ag₃P₂O₇
Mol₂ P₂O₅
Phosphormolybdän
Ammoniumsalz

Sie entsteht auch durch Auflösen von Phosphorsäureanhydrid P_2O_5 in kaltem Wasser. Beim Erhitzen der wäßrigen Lösung geht sie indessen wieder in Orthophosphorsäure über. — Die Alkalisalze der Metaphosphorsäure, Metaphosphate genannt, entstehen beim Glühen der primären orthophosphorsäuren Salze.



Reaktionen. Metaphosphorsäure gibt in neutraler Lösung mit Silbernitrat einen weißen, gallertartigen Niederschlag, der in Salpetersäure, sowie in Ammoniak löslich ist. — Die freie Säure koaguliert Eiweiß schon in der Kälte.

Acidum phosphoricum glaciale, Eisphosphorsäure, früher officinell, wird durch Erhitzen von Orthophosphorsäure gewonnen und ist ein Gemenge von Pyro- und Metaphosphorsäure. Das Handelspräparat ist meist durch Magnesium- und Calciumverbindungen verunreinigt.

Arsen. $3 \frac{1}{2} - 5 \frac{1}{2}$.

Arsenium. As = 75.

Das Arsen ist in der Natur ziemlich verbreitet; im gediegenen Zustande kommt es vor als Scherbenkobalt oder Fliegenstein, außerdem findet es sich in gebundenem Zustande in sehr vielen Mineralien, von denen als wichtig die nachstehenden erwähnt werden sollen: Arsenikblüte As_2O_3 , Realgar As_2S_2 , Auripigment As_2S_3 , Arseneisen $FeAs_2$; ferner ist es in einer ganzen Reihe von eisen-, kobalt- und nickelhaltigen Mineralien enthalten, z. B. im Speiskobalt und im Fahlerz.

Das Arsen schließt sich an den Phosphor eng an; die natürliche Verwandtschaft dieser beiden Elemente zeigt sich besonders darin, daß alle ihre Verbindungen eine analoge Zusammensetzung besitzen. Es unterscheidet sich von dem Phosphor jedoch dadurch, daß es schon ein wenig nach der Gruppe der Metalle hinneigt. Seine Sauerstoffverbindungen, z. B. das Arsenigsäureanhydrid As_2O_3 , zeigen nur schwach sauren Charakter.

Das metallische Arsen kann durch Reduktion des Arsenigsäureanhydrids mit Kohle erhalten werden. Es ist ein stahlgrauer, spröder, kristallinischer Körper, der, an der Luft erhitzt, zu Arsenigsäureanhydrid As_2O_3 verbrennt. Bei Abschluß der Luft erhitzt, verflüchtigt es sich („sublimiert“) und legt sich, in einem kalten Glasrohr verdichtet, als brauner glänzender „Spiegel“ an die Wandungen. Therapeutische Verwendung findet das metallische Arsen nicht. — In einigen Gegenden wird eine Abkochung des natürlich vorkommenden metallischen Arsens, des Scherbenkobalts, ein Mineral, welches übrigens mit dem Elemente Kobalt nichts als den Namen gemeinsam hat, als „Fliegengift“ benutzt.

Arsen und Wasserstoff.

Wie Stickstoff und Phosphor, so verbindet sich auch das Arsen mit dem Wasserstoff, und zwar ist in der unorganischen Chemie mit Sicherheit nur die nachstehend aufgeführte Verbindung AsH_3 bekannt und genauer untersucht.

Arsenwasserstoff, AsH_3 . Wird im reinen Zustande erhalten durch

*Artenstein
(Kobalt) FeAs
Scherbenkobalt
Kobaltblüte
Eisenkobalt
Levicobalt
Kobaltblüte*

*Speiskobalt
- 57° im Vakuum*

*Das metallische Arsen
kann durch Reduktion
des Arsenigsäureanhydrids
mit Kohle erhalten werden.
Es ist ein stahlgrauer,
spröder, kristallinischer
Körper, der, an der Luft
erhitzt, zu Arsenigsäureanhydrid
 As_2O_3 verbrennt.*

*Bei Abschluß der Luft
erhitzt, verflüchtigt es sich
„sublimiert“ und legt sich
in einem kalten Glasrohr
verdichtet, als brauner
glänzender „Spiegel“ an die
Wandungen.*

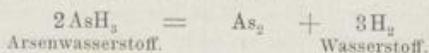
Z
dt
ru
in
wi
Gl
un
de
W
Ar
un
Ge
mö
nu
lis
tre
sto
ers
auf
nitr
stal
Der
viel
arse
schw
z. B.
Die
Zink
feuch
Anw
F

*Der Wasserstoff As₂H₂ wird durch Erhitzen von Arsen und Zink in Gegenwart von HNO₃ aufsteigender Verdünnung
Kittmann, J. Pharm. Chem.*

Zersetzen einer Legierung von metallischem Arsen und Zink mittels verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure.



Es ist ein farbloses Gas von unangenehmem, knoblauchartigem Geruch und sehr giftigen Eigenschaften. Durch Glühhitze wird es zerlegt in metallisches Arsen und in Wasserstoff.



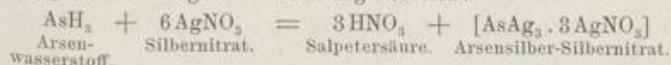
Eine solche Zerlegung geht vor sich, wenn man den Arsenwasserstoff, wie dies in Fig. 20 angedeutet ist, durch eine an einer Stelle zum Glühen erhitzte Glasröhre leitet. Er wird dabei in metallisches Arsen und in Wasserstoff zerlegt. Ersteres verdichtet sich an den kälteren Teilen des Glasrohres als brauner, glänzender „Spiegel“ („Arsenspiegel“); der Wasserstoff entweicht gasförmig. — An der Luft entzündet, verbrennt Arsenwasserstoff mit fahler, blauer Flamme zu Arsenigsäureanhydrid As₂O₃ und Wasser.



Hält man aber in eine solche Arsenwasserstoffflamme einen kalten Gegenstand, z. B. eine kalte Porzellanschale oder einen kalten Porzellanmörser, so erfährt die Flamme dadurch eine so starke Abkühlung, daß nur der Wasserstoff verbrennt, während das Arsen sich in metallischem Zustande in Gestalt glänzender brauner Flecken an dem betreffenden Gegenstand absetzt („Arsenflecken“).

Von besonderer Wichtigkeit ist auch das Verhalten des Arsenwasserstoffgases gegen Silbernitrat. Man hat dabei scharf auseinander zu halten erstlich die Einwirkung auf eine konzentrierte, ferner die Einwirkung auf eine verdünnte Silbernitratlösung.

1. Leitet man Arsenwasserstoff in eine konzentrierte, z. B. 50%ige Silbernitratlösung ein, so entsteht unter Freiwerden von Salpetersäure eine in gelben Kristallen zu erhaltende Verbindung Arsen-silber-Silbernitrat AsAg₃.3AgNO₃. Der Vorgang geht nach folgender Gleichung vor sich:

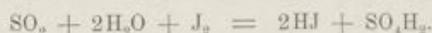


Diese Verbindung löst sich in wenig Wasser unzersetzt auf, auf Zusatz von viel Wasser aber spaltet sie sich unter Aufnahme von Wasser in metallisches Silber, arsenige Säure und Salpetersäure, wobei sich das Silber in feiner Verteilung als schwarzer Niederschlag ausscheidet.



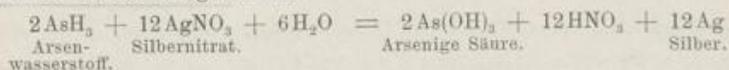
Diese (sog. Gutzeit'sche) Reaktion war von der Ph. Germ. II. in vielen Fällen, z. B. bei den meisten Säuren, zur Prüfung auf Arsenverbindungen benutzt worden. Die Ph. Germ. II. ließ z. B. aus den officinellen Säuren mit Hilfe von arsenfreiem Zink Wasserstoff entwickeln und diesen durch ein mit 50%iger Silbernitratlösung befeuchtetes Filtrierpapier auf einen etwaigen Gehalt an Arsenwasserstoff prüfen. Bei Anwesenheit von Arsenverbindungen werden diese in Arsenwasserstoff übergeführt,

und man erhält nun auf dem präparierten Filtrierpapier einen gelben Fleck. Derselbe ist hervorgerufen durch Bildung der gelben Verbindung $\text{AsAg}_3 \cdot 3\text{AgNO}_3$. Charakteristisch für diese Flecken ist, daß sie blaues Lackmuspapier röten (wegen der gebildeten Salpetersäure), daß sie an den äußeren Rändern braun gefärbt erscheinen, weil naturgemäß dort die relativ größte Menge von Wasser sich befindet, ferner daß sie auf Zusatz von Wasser (oder verdünntem Ammoniak) sich sofort tief schwarz färben, indem durch die vorhin angegebene Reaktion metallisches Silber ausgeschieden wird. — Verwechselt könnten solche Flecken werden mit ähnlich aussehenden, welche durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine gleich konzentrierte Silbernitratlösung entstehen. Diese letzteren reagieren zwar auch sauer, sie werden jedoch durch Zusatz von Wasser nicht sofort schwarz. Da in diesen Fällen der Schwefelwasserstoff meist durch Reduktion von Schwefligsäureanhydrid mittels des naszierenden Wasserstoffs entsteht, so schrieb die Ph. Germ. II. zu diesen Prüfungen stets einen Zusatz von Jod vor. Dieses führt etwa vorhandenes Schwefligsäureanhydrid in Schwefelsäure über.



Da Schwefelsäure in der Kälte durch Wasserstoff nicht zu Schwefelwasserstoff reduziert wird, ist ein Irrtum bei Einhaltung dieser Bedingungen nahezu ausgeschlossen.

2. Läßt man Arsenwasserstoff auf eine verdünnte Lösung von Silbernitrat einwirken, so entsteht schon bei einer Auflösung in dem Verhältnis von 1:4 nicht erst die eben beschriebene gelbe, kristallisierende Verbindung, sondern das Silbernitrat wird sofort zu metallischem Silber reduziert, welches in sehr feiner Verteilung als schwarzer Niederschlag ausfällt.



Fällt man aus einer solchen Lösung mit Salzsäure alles Silber aus, so läßt sich in dem Filtrat das Arsen durch Schwefelwasserstoff als gelbes Schwefelarsen nachweisen.

Für Pharmazeuten ist nun weniger der reine Arsenwasserstoff wichtig, vielmehr sind es Gemische von Arsenwasserstoff und freiem Wasserstoff, die man in der Regel zum Nachweis von Arsenverbindungen benützt. In solchen Gemengen mit Wasserstoff behält der Arsenwasserstoff die eben von ihm angeführten Eigenschaften bei; der freie Wasserstoff ist hier lediglich ein indifferentes Verdünnungsmittel. Bei der Bedeutung, die das Arsen für Pharmazeuten hat, soll der Nachweis desselben durch Ueberführung in Arsenwasserstoff etwas eingehender besprochen werden. Das gebräuchlichste Verfahren ist das von *Marsh* angegebene, der dabei benützte, in Fig. 20 dargestellte Apparat führt allgemein den Namen „*Marshscher Apparat*“.

Das Verfahren nach *Marsh* zur Auffindung von Arsen beruht darauf, daß die Arsenverbindungen in Arsenwasserstoff übergeführt werden, welcher dann an seinen chemischen Eigenschaften erkannt wird. Von besonderer Wichtigkeit ist nun, zu bemerken, daß durch Wasserstoff aus saurer Quelle¹⁾ nur die sauerstoffhaltigen (löslichen) Arsenverbindungen in Arsenwasserstoff übergeführt werden, nicht aber die schwefelhaltigen (unlöslichen). Letztere können jedoch durch Wasserstoff aus alkalischer Quelle in Arsenwasserstoff umgewandelt werden. Während man also Arsenigsäureanhydrid und die anderen sauerstoffhaltigen Arsenverbindungen leicht

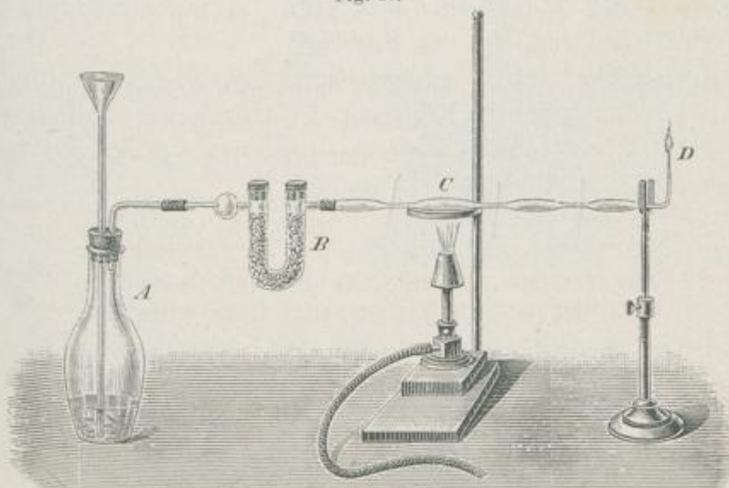
¹⁾ Wasserstoff aus saurer Quelle wird erhalten durch Zusammenbringen von Zink mit einer Säure (HCl oder H_2SO_4); Wasserstoff aus alkalischer Quelle durch Einwirkung von Zink auf eine ätzende Base (NaOH, KOH).

mit Hilfe des *Marshschen* Apparates nachweisen kann, gelingt dies bei den Schwefelverbindungen so ohne weiteres nicht. Diese müssen entweder vorerst durch Erhitzen mit konz. Salpetersäure oder mit Salzsäure und chlorsaurem Kali, oder durch Schmelzen mit Soda und Salpeter in Sauerstoffverbindungen übergeführt werden, oder man muß sie der Einwirkung von Zink und Kali- oder Natronlauge (Wasserstoff aus alkalischer Quelle) aussetzen.

Zum Nachweis des Arsens nach der *Marshschen* Methode beschickt man den Kolben A mit arsenfreiem Zink und reiner verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure. Chemisch reines Zink gibt nur eine träge Gasentwicklung, durch Zusatz einer Spur Platinchlorid kann man die Entwicklung befördern. Sehr empfehlenswert ist übrigens die Anwendung dünner Zinkstangen, welche der Säure mehr Angriffspunkte bieten, daher bessere Wasserstoffentwicklung geben.

Der entwickelte Wasserstoff wird in dem Chlorcalciumrohr B getrocknet und gelangt dann durch das, wie in vorstehender Figur angegeben gebogene, schwer schmelzbare Glasrohr C. Man läßt nun die Gasentwicklung eine gute Weile (15–30 Minuten)

Fig. 20.



vor sich gehen, ohne das austretende Gas zu entzünden. Nachdem man sich durch Auffangen des Gases in einem umgekehrten Probierrohr und Entzünden des Gases in dem letzteren überzeugt hat, daß die Luft aus dem Apparat vollständig verdrängt ist, bedeckt man denselben der Vorsicht halber mit einem Tuch und entzündet das bei D ausströmende Wasserstoffgas. Man hat sich jetzt vor allen Dingen zu vergewissern, ob die angewendeten Reagentien arsenfrei sind. Zu diesem Zwecke hält man einen blanken kalten Porzellangegegenstand in die Flamme: es darf sich auf diesem kein Fleck bilden! Hierauf erhitzt man das Glasrohr an einer der nicht verengten Stellen längere Zeit, bei ganz genauen Ermittlungen 3–6 Stunden, zum Glühen. Es darf sich in dem Rohre keinerlei Färbung zeigen. — Hat man sich so überzeugt, daß die angewendeten Reagentien arsenfrei sind, so bringt man durch das Trichterrohr die zu untersuchende gelöste Substanz¹⁾ in den Kolben. Ist dieselbe arsenhaltig, so sieht man die Wasserstoffflamme eine eigentümliche, fahlblaue Färbung annehmen. — Hält man jetzt in die Flamme einen kalten Porzellangegegenstand, so scheiden sich an demselben die charakteristischen glänzenden, braunen Arsenflecken ab. Erhitzt man das Glasrohr an einer nicht verjüngten Stelle längere Zeit zum Glühen, so setzt sich metallisches Arsen in den verengten, kälteren

¹⁾ Die Lösung darf größere Mengen von Salpetersäure und von freiem Chlor, auch Kaliumchlorat sowie Quecksilberverbindungen nicht enthalten.

Teilen des Rohres als brauner, glänzender Spiegel ab. Dieser Nachweis ist ein sehr feiner und deshalb sehr gebräuchlicher. Indessen krankt er an dem Uebel, daß auch die Antimonverbindungen bei gleicher Behandlung ähnliche Flecken und Spiegel verursachen. Die Unterscheidung der Arsenflecken und -spiegel von den Antimonflecken und -spiegeln soll unter Antimonwasserstoff angegeben werden.

Von besonderer Wichtigkeit für den Nachweis des Arsens ist, daß man sich stets auf das gewissenhafteste davon überzeugt, daß die angewendeten Reagentien wirklich arsenfrei sind. Andererseits bleibt oft die Bildung von Spiegeln und Flecken aus, selbst wenn verhältnismäßig große Mengen Arsen vorliegen. Dies ist unter anderem dann der Fall, wenn das austretende Gasgemisch nicht genügend getrocknet wurde. Es empfiehlt sich daher, nicht zu kurze und stets frisch gefüllte Chlorcalciumröhren anzuwenden.

Arsen und die Halogene.

Von den Verbindungen des Arsens mit den Halogenen, Arsenrichlorid AsCl_3 , Arsentribromid AsBr_3 , Arsenrijodid AsJ_3 , hat nur die Chlorverbindung für uns Interesse.

stark flüchtig

Arsenrichlorid, AsCl_3 , entsteht durch Einwirkung von Chlor auf metallisches Arsen (z. B. beim Behandeln der Arsenflecken mit Chlorwasser). Dargestellt wird es am bequemsten durch Erhitzen von Arsenrioxyd (Arsenigsäureanhydrid) mit starker Salzsäure.



Es ist eine farblose, öartige, an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche sich sehr leicht verflüchtigt und stark giftig ist. Mit wenig Wasser ist sie unzersetzt mischbar, mit viel Wasser zersetzt sie sich in Salzsäure und Arsenigsäureanhydrid (Arsenrioxyd).



Oxyde und Säuren des Arsens.

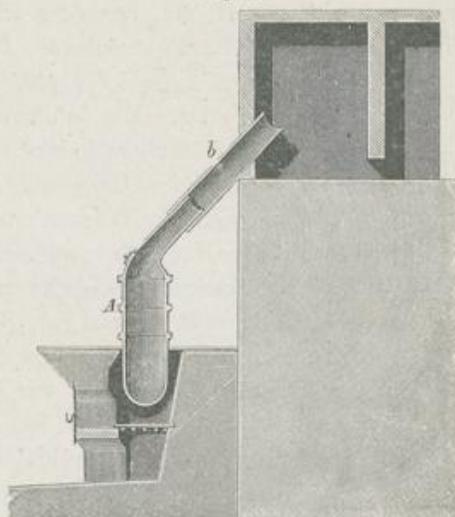
Das Arsen gibt zwei scharf ausgeprägte Oxydationsstufen, denen Säurehydrate entsprechen. Von den letzteren leiten sich, ebenso wie bei der Phosphorsäure, durch Wasserabspaltung anhydridartige Meta- und Pyrosäuren ab.



Arsenrioxyd, As_2O_3 , Arsenigsäureanhydrid, *Acidum arsenicosum*, weißer Arsenik, kommt in der Natur als Arsenblüte vor und wird durch Verbrennen von Scherbenkobalt (gediegenem Arsen) bei Luftzutritt und Verdichten des gebildeten gasförmigen Arsenrioxydes in langen, bis über 200 m ausgedehnten Kanälen, den sog. Giftfängen, dargestellt. In diesen setzt es sich in Form eines aus kleinen Oktaedern bestehenden Pulvers an. Letzteres kommt unter dem Namen Giftmehl in den Handel, ist aber sehr häufig (durch Schwespat) stark verfälscht.

Als Arznei wird daher in der Regel das „Arsenigsäureanhydrid in Stücken“ verwendet. Dasselbe wird aus dem Giftmehl durch vorsichtige Sublimation aus eisernen Retorten (Fig. 21) gewonnen: In der eisernen Retorte A wird das Giftmehl erhitzt; das Arsentrioxyd verflüchtigt sich und gelangt durch das Rohr b in eine Reihe von Kammern, in denen es verdichtet wird und zu einer festen, durchscheinenden, glasartigen Masse erstarrt, welche nach längerer Zeit undurchsichtig und porzellanartig wird. Diese Veränderung ist keine unwesentliche, vielmehr unterscheidet man je nach dem Zustande, in welchem sich das Arsenigsäureanhydrid befindet, eine glasige und eine porzellanartige Modifikation desselben.

Fig. 21.



Die glasige oder amorphe Modifikation, in welcher das Arsenigsäureanhydrid unmittelbar nach der Sublimation erhalten wird, ist die pharmazeutisch geschätztere, weil sie in Wasser leichter löslich ist. Bei längerer Aufbewahrung wird sie undurchsichtig und geht allmählich in die porzellanartige oder kristallinische Modifikation über. Diese besteht aus mikroskopisch kleinen Oktaedern und ist in Wasser schwieriger und weniger löslich, daher bei Pharmazeuten weniger beliebt.

Das Arsenigsäureanhydrid bildet also geruchlose, farblose, entweder durchscheinende glasige, oder undurchsichtige porzellanartige Stücke von widerlich süßlichem, zugleich metallischem Geschmack. In Wasser ist es nur wenig und schwierig löslich. 1 Th. löst sich langsam, aber vollständig in 15 Th. siedendem Wasser auf, beim Erkalten der Lösung fällt der größte Teil wieder aus. — Durch Erhitzen mit Kohle (oder auf Kohle) wird es unter Verbreitung widerlich knoblauchartig riechender Dämpfe zu metallischem Arsen reduziert.

Dieses Verhalten ist zu einem einfachen Nachweis des Arsenigsäureanhydrids benützt worden: Man bringt ein kleines Körnchen Arsenigsäureanhydrid in den engen Teil eines Glasröhrchens, welches die in Fig. 22 gezeichnete Gestalt besitzt, so daß es an die zugeschmolzene Spitze zu liegen kommt, und schiebt gleichfalls in diesen engeren Teil, etwas oberhalb des Körnchens, einen dünnen, länglichen Splitter gut ausgeglühter Holzkohle ein. Hierauf erhitzt man mit einer kleinen Flamme zuerst den Kohlesplitter zum Glühen und nähert die Flamme alsdann dem weißen Körnchen, indem man die vorher wagrecht gehaltene Röhre allmählich in senkrechte Lage bringt. — Das Arsenigsäureanhydrid verflüchtigt sich, passiert das glühende Kohlestückchen und wird von diesem zu metallischem Arsen reduziert, welches sich an den kälteren Teilen des Rohres als brauner, glänzender Arsenspiegel ablagert, wie dies aus beistehender Figur ersichtlich ist. $As_2O_3 + 3C = 3CO + As_2$.

Für den tierischen Organismus ist das Arsenigsäureanhydrid (der Arsenik, wie ihn das Volk nennt) schon in sehr kleinen Mengen ein tödliches Gift. Als Gegenmittel gilt frisch gefälltes Eisenhydroxyd $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$, solange das Gift noch im Magen vorhanden ist.

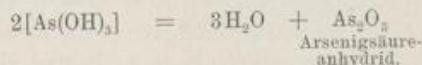
Fig. 22.



Unter dem Namen *Antidotum Arsenici* hatte die Ph. Germ. II. ein, normales Eisenhydroxyd $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ enthaltendes Gegenmittel aufgenommen. Dasselbe wird durch Umsetzen von *Liquor Ferri sulfurici oxydati* und *Magnesia usta* mit Hilfe von Wasser bereitet. Die Wirkung des Mittels beruht auf der Bildung von unlöslichem Ferriarsenit AsO_3Fe . Da aber das normale Eisenhydroxyd $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ ein sehr empfindlicher Körper ist, der schon bei mäßiger Wärme oder bei längerer Aufbewahrung unter Wasserabspaltung in wasserärmere Hydroxyde $\text{Fe}_2\text{O}_5\text{H}_4$ und $\text{Fe}_2\text{O}_4\text{H}_2$ übergeht, welche nicht die wichtige Eigenschaft besitzen, mit arseniger Säure jene unlösliche Verbindung einzugehen, so sind zur Bereitung des Antidotum die anzuwendenden Substanzen vor dem Zusammenmischen mit Wasser zu verdünnen, bei der Bereitung ist jede Erwärmung auszuschließen und das Antidot für jede Verordnung frisch darzustellen.

Prüfung. Wird das Arsenigsäureanhydrid in 10 Th. Ammoniakflüssigkeit unter Erwärmen gelöst, so darf die Lösung nach dem Verdünnen mit 10 Th. Wasser und nach dem Ansäuern mit Salzsäure nicht Gelbfärbung annehmen. (Schwefelarsen, welches in Ammoniakflüssigkeit löslich ist, durch Salzsäure aber wieder ausgefällt wird.) — Beim Erhitzen soll es ohne Rückstand flüchtig sein (Schwerspat, Gips würden glühbeständig hinterbleiben). Ueber die Gehaltsbestimmung s. Maßanalyse.

Arsenige Säure, AsO_3H_3 , Arsenigsäurehydrat, orthoarsenige Säure, ist noch nicht isoliert worden, * aber wahrscheinlich in der wässrigen Lösung des Arsenigsäureanhydrids enthalten. Versucht man, eine solche Lösung einzudampfen, so erhält man niemals das Säurehydrat, sondern stets das Anhydrid As_2O_3 .



Die arsenige Säure AsO_3H_3 ist eine dreibasische Säure, bildet aber vorzugsweise neutrale Salze, wie die Zusammensetzung des arsenigsauren Silbers AsO_3Ag_3 und des arsenigsauren Kupfers $(\text{AsO}_3)_2\text{Cu}_3$ zeigt. Die Salze werden Arsenite genannt.

Die Mehrzahl der arsenigsauren Salze leitet sich aber nicht von der orthoarsenigen Säure AsO_3H_3 ab, sondern von der um 1 Mol. H_2O ärmeren metaarsenigen Säure AsO_2H . Hierher gehören u. a. das arsenigsaure Natrium AsO_2Na und das in der *Fowlerschen Lösung* enthaltene Kaliumarsenit AsO_2K . Die Salze der metaarsenigen Säure heißen „Metaarsenite“.

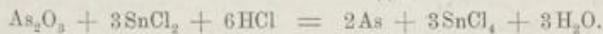
Artenisäure: 1) in Wasser 2) in Glycerin 3) in H₂O + H₂SO₄ (hier in gelbem Niederschlag übersteht, 4) in Glycerin auf 100° C. 5) in Salpetersäure 6) in Salzsäure 7) in Essigsäure 8) in Ammoniak 9) in Kaliumacetat 10) in Natriumacetat 11) in Kaliumacetat 12) in Natriumacetat 13) in Kaliumacetat 14) in Natriumacetat 15) in Kaliumacetat 16) in Natriumacetat 17) in Kaliumacetat 18) in Natriumacetat 19) in Kaliumacetat 20) in Natriumacetat

Arsenige Säure.

Silberarsenit, AsO_3Ag_2 , erhält man als gelben Niederschlag durch Umsetzung der löslichen arsenigsauren Salze mit Silbernitrat. Es ist in Ammoniak sowohl wie in Salpetersäure leicht löslich.

Kupferarsenit, $(AsO_3)_2Cu_3$, wird gewonnen durch Umsetzung von arsenigsauren Salzen mit Kupfersalzen. Es ist ein schön grüner Niederschlag, der früher unter dem Namen Scheeles Grün als Farbe vielfach verwendet wurde. Gegenwärtig ist die Benützung arsenhaltiger Farben zum Bedrucken von Tapeten und Zeugstoffen, zum Färben von Papier und Wachsstöcken etc. gesetzlich verboten.

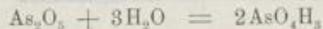
Reaktionen der arsenigen Säure: 1. Silbernitrat gibt mit neutralisierten Lösungen der arsenigen Säure gelben Niederschlag, der in Ammoniak und in Salpetersäure löslich ist. — 2. Schwefelwasserstoff fällt aus Lösungen, welche freie Salzsäure enthalten, gelbes Arsentrisulfid As_2S_3 ; dasselbe ist löslich in Schwefelammonium, kohlensauren und doppelkohlensauren Alkalien und Ammoniumkarbonat, ferner in ätzenden Alkalien und in Aetzammoniak. In Salzsäure ist es unlöslich. — 3. Durch Erwärmen mit Zinnchlorürlösung (s. bei Zinnchlorür) werden alle in saurer Flüssigkeit löslichen Arsenverbindungen zu metallischem Arsen reduziert, welches bei größeren Mengen sich als braunes Pulver abscheidet, bei geringeren Mengen der zu prüfenden Flüssigkeit eine braune Färbung erteilt (Arsennachweis des Arzneibuches), z. B.



4. Erhitzt man ein Körnchen Arsenigsäureanhydrid mit der 3—4fachen Menge wasserfreiem Natriumacetat oder Kaliumacetat, so tritt der widerliche Geruch des Kakodyloxyds (Alkarsins) $AsO(CH_3)_3$ auf.

Arsenpentoxyd, As_2O_5 , Arsenensäureanhydrid, *Acidum arsenicum*. Wird erhalten durch Oxydation von Arsenioxyd mit Salpetersäure, Eindampfen der Lösung und schwaches Glühen. Weiße Massen, in Wasser leicht löslich. Beim starken Glühen zerfällt es in Arsenioxyd und Sauerstoff. $As_2O_5 = As_2O_3 + O_2$.

Arsensäure, AsO_4H_3 , entsteht beim Auflösen ihres Anhydrids As_2O_5 in Wasser



und stellt ein kristallinisches Pulver dar, welches leicht zerfließt. Pharmazeutisch von geringer Bedeutung, wird sie ihrer oxydierenden Eigenschaften wegen in der Technik vielfach angewendet, z. B. bei der Darstellung der Rosanilinfarbstoffe durch das sog. Arsenäureverfahren. Sie ist eine dreibasische Säure und bildet ebenfalls vorzugsweise neutrale Salze. Ihre Salze heißen Arseniate.

Silberarseniat, AsO_4Ag_3 , arsenisaures Silber, wird durch Einwirkung der arsenisauren Salze auf Silbernitrat als rotbraunes Pulver erhalten. Es ist sowohl in Salpetersäure als in Ammoniak löslich.

Pyroarsensäure, $As_2O_5H_4$, entsteht in harten glänzenden Prismen durch Erhitzen der Arsenäure auf etwa 180°.

Metaarsensäure, AsO_5H , wird durch Erhitzen der Pyroarsensäure auf 206° C. in Form einer perlmutterartig glänzenden Masse erhalten.

Beim Lösen in Wasser gehen sowohl Metaarsensäure als auch Pyroarsensäure sofort wieder in die Orthoarsensäure über.

Die Arsenäure und ihre Verbindungen sind etwa von gleicher Giftigkeit wie arsenige Säure.

Arsenäure zerfällt mit Ammoniak in Ammoniumarsenat. $(As_2O_5)_2 + 2NH_3$

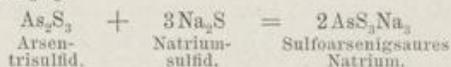
*Arsenic acid
Zinn: Kupfer
Kupferacetat
Kupferacetat
3 Cu (As₂O₅)₂ in
H₂O auf Lösung
nach Lösung*

Verbindungen des Arsens mit Schwefel.

Ebenso wie sich das Arsen mit Sauerstoff vereinigt, so verbindet es sich auch mit Schwefel. Und zwar sind bis jetzt drei Verbindungen des Arsens mit Schwefel bekannt: As_2S_2 Arsendisulfid, As_2S_3 Arsentrisulfid und As_2S_5 Arsenpentasulfid. Diese Schwefelverbindungen sind in Säuren sämtlich unlöslich, dagegen lösen sie sich auf in kohlensauen und in ätzenden Alkalien, sowie in wäßrigen Alkalisulfiden. Mit diesen letzteren geben sie die Salze der Sulfoarsensäuren.

Arsendisulfid, As_2S_2 , Zweifach-Schwefelarsen, kommt natürlich als Realgar, in Schlesien, Sachsen und an anderen Orten vor und ist unter dem Namen Sandarach, Rauschrot und rotes Arsenikglas bekannt. Künstlich wird es erhalten durch Zusammenschmelzen von metallischem Arsen mit Schwefel. Es bildet schön rubinrote Kristalle mit muscheligen Bruche. — Das künstlich dargestellte Produkt ist wegen seines Gehaltes an löslichen Arsenverbindungen stark giftig. — Das Realgar wird noch gegenwärtig bisweilen als Malerfarbe benutzt, ferner findet es Anwendung zu Weißfeuer bei optischen Signalen (24 Tl. Salpeter, 7 Tl. Schwefel, 2 Tl. Realgar). Die Hauptverwendung aber findet es in der Bleischrotfabrikation und, mit Aetzkalk gemengt, in der Gerberei zum Enthaaren der Felle. Auch wird es von den sog. Arsenikessern verzehrt.

Arsentrisulfid, As_2S_3 , Dreifach-Schwefelarsen, wird aus freier Säure enthaltenden Lösungen der arsenigen Säure oder deren Salzen durch Fällen mit Schwefelwasserstoff als zitronengelbes Pulver erhalten. Auch durch Behandeln von sauren Lösungen der Arsensäure oder deren Salzen gewinnt man denselben Körper, aber mit Schwefel gemischt. Es wird nämlich in der Kälte die Arsensäure durch den Schwefelwasserstoff unter Schwefelabscheidung erst zu arseniger Säure reduziert und diese dann als As_2S_3 gefällt. — In der Natur kommt das Arsentrisulfid als Auripigment vor; künstlich kann es erhalten werden durch Sublimation von Schwefel mit Arsen-trioxyd (Acidum arsenicosum). Unter dem Namen Rauschgelb und Königsgelb wird es als Farbe in der Oelmalerei benutzt, außerdem findet es mit Kalk gemengt Anwendung in der Weißgerberei zum Enthaaren der Felle. Das Enthaarungsmittel der Orientalen (Rhusma Turcorum) besteht aus einer Mischung von Auripigment und gelöchtem Kalk. — Das Arsentrisulfid ist in Säuren unlöslich, dagegen löslich in Ammoniak, Ammoniumkarbonat und Alkalisulfiden. Letztere lösen es zu Salzen der sulfoarsenigen Säure AsS_3H_2 .



Die technischen Auripigmentsorten enthalten stets arsenige Säure und sind deshalb stark giftig.

Arsenpentasulfid, As_2S_5 , wird durch Ansäuern von Lösungen der sulfoarsensauren Salze als gelbes Pulver erhalten und stimmt in seinen Eigenschaften mit den beiden vorhergegangenen überein. Durch Fällen saurer Lösungen von Arsensäure mit Schwefelwasserstoff entsteht es nur unter ganz bestimmten Bedingungen, nämlich durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in raschem Strome in schwach salzsaure, auf dem Wasserbade erhitzte Lösungen von Arsensäure.

Die Sulfosäuren des Arsens.

Unter anorganischen Sulfosäuren versteht man schwefelhaltige Verbindungen mit dem Charakter der Säuren, welche sich von den Sauerstoffsäuren in der Weise ableiten lassen, daß man den Sauerstoff derselben

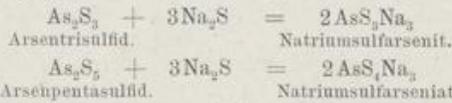
durch Schwefel ersetzt. Nicht alle Elemente jedoch, welche Sauerstoff-
säuren zu bilden vermögen, geben auch analoge Sulfosäuren, vielmehr ist
die Zahl derselben eine beschränkte. Wir werden diese Eigenschaft
neben dem Arsen noch bei dem Antimon, Zinn und beim Kohlenstoff
kennen lernen.

Beim Arsen kennen wir analog den beiden Sauerstoffsäuren: Arsenige Säure
und Arsensäure, auch zwei Sulfosäuren: die sulfoarsenige Säure AsS_3H_3 und die
Sulfoarsensäure AsS_4H_3 .

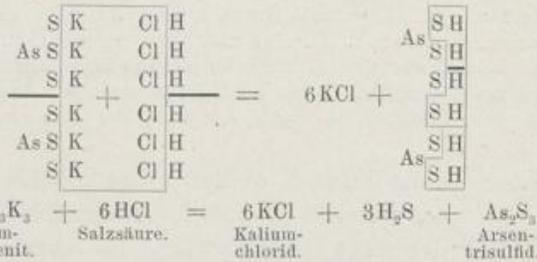
Arsenige Säure AsO_3H_3 ,
Arsensäure AsO_4H_3 ,

Sulfoarsenige Säure AsS_3H_3 ,
Sulfoarsensäure AsS_4H_3 .

Die Sulfosäuren sind im freien Zustande nicht bekannt, dagegen kennt man
wohlcharakterisierte Salze, welche sich von ihnen ableiten lassen. Diejenigen der sulfo-
arsenigen Säure heißen Sulfarsenite, die der Sulfoarsensäure Sulfarseniate. Man
erhält sie durch Auflösen der betreffenden Schwefelverbindungen in wässrigen Lösungen
der Schwefelalkalien, z. B.:



Versucht man, aus den sulfosauren Salzen die freien Säuren durch Zusatz einer
stärkeren Säure abzuscheiden, so zerfallen sie im Momente des Entstehens in Schwefel-
wasserstoff und das zugehörige Sulfid.



Die Sulfosäuren des Arsens sind für den Pharmazeuten mehr in
Hinsicht auf die Reaktion selbst von Interesse, als von praktischer Be-
deutung. Beim Antimon dagegen werden wir auf dieselben noch näher
einzugehen haben.

Reaktionen auf Arsenverbindungen.

Die löslichen Arsenverbindungen werden aus sauren (erwärmten)
Lösungen durch Schwefelwasserstoff als gelbes Arsentrisulfid As_2S_3 oder
Arsenpentasulfid As_2S_5 gefällt, welche in Salzsäure unlöslich, dagegen in
Ammoniakflüssigkeit, Ammoniumkarbonat und auch in Alkalisulfiden lös-
lich sind. — Lösliche Arsenverbindungen werden durch naszierenden
Wasserstoff aus saurer Quelle in Arsenwasserstoff übergeführt.

Die unlöslichen Schwefelverbindungen werden entweder nach der
Oxydation durch Salpetersäure oder Schmelzen mit Soda und Salpeter,
wie die löslichen nachgewiesen, oder durch naszierenden Wasserstoff aus
alkalischer Quelle (Zink und Kalilauge) in Arsenwasserstoff übergeführt.

mit AgNO₃ in verdünnter Lösung, Toluidin, Ammoniak etc. As₂S₃, As₂S₅, As₂S₃, As₂S₅.
As₂S₃ kann man in As in verdünnter Lösung durch AgNO₃ fällen und auch in HCl fällen.

Antimon. *3^{te} Sauerstoff.*
Stibium. Sb = 120.

Der metallische Charakter, den wir schon beim Arsen beobachteten, tritt bei diesem Elemente noch mehr hervor. Das Antimon selbst ist allen seinen physikalischen Eigenschaften nach ein wahres Metall, und seine Sauerstoffverbindungen haben einen schwankenden, mehr basischen als sauren Charakter.

Das Antimon kommt in der Natur hauptsächlich als Grauspießglanzerz Sb_2S_3 oder als Weißspießglanzerz Sb_2O_3 vor. Zur Gewinnung des Antimons wird das Grauspießglanzerz zunächst durch Rösten an der Luft in Antimontrioxyd Sb_2O_3 verwandelt, wobei der Schwefel zu Schwefligsäureanhydrid verbrennt.



Das erhaltene Antimonoxyd wird dann durch Erhitzen mit Kohle zu metallischem Antimon reduziert. Aus dem Weißspießglanzerz, welches natürlich vorkommendes Sb_2O_3 ist, kann das Metall durch direkte Reduktion mit Kohle gewonnen werden. *Sb₂O₃ + 3C = 2Sb + 3CO.*

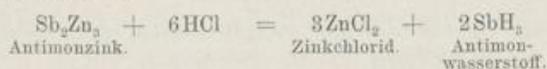
Das hüttenmännisch dargestellte Antimon ist nicht ganz rein, sondern in der Regel durch Arsen, Schwefel, Kupfer und Blei verunreinigt. Durch Schmelzen mit etwas Soda und Salpeter werden diese Verunreinigungen entfernt, indem sie sich zum Teil verflüchtigen, zum Teil in die Schlacke übergehen. Am Boden des Tiegels findet sich nach dem Erkalten das reine Antimon, der Regulus Antimonii der Alchemisten.

Das Antimon ist ein bläulich weißes, kristallinisches, schön glänzendes Metall. Sein spez. Gewicht ist = 6,7. Namentlich in der Kälte ist es spröde und läßt sich dann leicht pulvern. Es schmilzt gegen 430° C. und destilliert in der Weißglühhitze. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit bläulicher Flamme zu Antimontrioxyd Sb_2O_3 . Es ist in Salzsäure unlöslich, dagegen wirken Chlor und Salpetersäure auf dasselbe ein. Wegen seiner großen Härte und leichten Schmelzbarkeit ist es ein Bestandteil wichtiger Legierungen, z. B. des Letternmetalles und des Britanniametalles. (Die Härte des Bleies kann durch Zusatz von Antimon auf das Zwölfwache gesteigert werden). — Die *Pilulae aeternae* des Mittelalters waren aus metallischem Antimon gedrechselt und wurden als Abführmittel gereicht. Hatten sie den Körper passiert, so wurden sie wieder gesammelt und nach dem Reinigen immer wieder von neuem benützt.

Das Antimon besitzt zwei scharf charakterisierte Verbindungsstufen. Seine Verbindungen sind entweder nach der allgemeinen Formel SbX_3 oder SbX_5 zusammengesetzt. Die ersteren, sich vom Antimontrioxyd Sb_2O_3 ableitenden Verbindungen, zeigen in ihrem chemischen Verhalten mehr basischen Charakter, die letzteren, vom Antimonpentoxyd Sb_2O_5 derivierenden, besitzen mehr säureartige Eigenschaften.

Verbindungen, die sich vom Antimontrioxyd Sb_2O_3 herleiten.

Antimonwasserstoff, SbH_3 , entsteht unter analogen Bedingungen wie der Arsenwasserstoff, also durch Zersetzen einer Legierung von Antimon und Zink mittels Säuren.



Es ist ein farbloses, eigentümlich dumpfig riechendes Gas, welches dem Arsenwasserstoff sehr ähnlich ist. Durch starke Abkühlung wurde es in Form von Kristallen erhalten. Entzündet, verbrennt es mit ziemlich weißer Flamme unter Bildung weißer Nebel von Antimontrioxyd Sb_2O_3 . Hält man in eine solche Flamme einen kalten Porzellangegenstand, so bildet sich auf diesem ein schwarzer Fleck von metallischem Antimon, der den Arsenflecken sehr ähnlich ist. In ähnlicher Weise wie der Arsenwasserstoff zerfällt ferner auch der Antimonwasserstoff beim Durchleiten durch eine glühende Glasröhre in freien Wasserstoff und in metallisches Antimon, welches letztere sich an den kälteren Stellen der Glasröhre als dunkler Beschlag (Spiegel) absetzt. — Beim Einleiten von Antimonwasserstoff in verdünnte Silbernitratlösung bildet sich ein schwarzer Niederschlag, welcher aus Antimonsilber $SbAg_3$ besteht. In der von diesem Niederschlag abfiltrierten Flüssigkeit ist kein Antimon enthalten (Unterschied von Arsen).

Gemenge von freiem Wasserstoff mit Antimonwasserstoff werden erhalten durch Reduktion aller Antimonverbindungen durch naszierenden Wasserstoff, und zwar verhalten sich bei diesem Element die Schwefelverbindungen, weil sie in konzentrierten Säuren ziemlich leicht löslich sind, ebenso wie die Sauerstoffverbindungen, können also gleichfalls durch Wasserstoff aus saurer Quelle in Antimonwasserstoff übergeführt werden.

Bei dem so sehr ähnlichen Verhalten des Arsen- und Antimonwasserstoffs ist es natürlich von besonderer Wichtigkeit, charakteristische Unterscheidungen zu kennen, auf Grund deren man Arsen und Antimon so sicher wie möglich auffinden, bezw. identifizieren kann.

Beide liefern, im Marshschen Apparate¹⁾ behandelt, einander sehr ähnliche Flecken oder Spiegel: diese unterscheiden sich aber, bezw. werden erkannt durch nachstehende Reaktionen (siehe S. 124):

Sollen Arsen- und Antimonverbindungen nebeneinander nachgewiesen werden, so macht man am besten Gebrauch von dem verschiedenen Verhalten des Arsen- und Antimonwasserstoffs gegen verdünnte Silbernitratlösung.

Das im Marshschen Apparate erzeugte Gasgemenge wird in verdünnte Silbernitratlösung geleitet. Arsenwasserstoff fällt einen schwarzen Niederschlag von metallischem Silber und geht als arsenige Säure in Lösung. Antimonwasserstoff fällt das

¹⁾ Das Chlorcalciumrohr darf bei Antimonwasserstoff Kalihydratstücke nicht enthalten.

Der Spiegel bildet sich gewöhnlich an kälteren Stellen und, wenn der Stoff nicht vollständig in Lösung ist, bildet er einen schwarzen Fleck.

Silbernitrat als schwarzes Antimonsilber $SbAg_3$, bleibt also im Niederschlage. — Man filtriert von einem eventuell entstandenen Niederschlage ab und wäscht diesen sehr gut aus. War Arsen vorhanden, so entsteht in dem durch Ammoniak genau neutralisierten Filtrat ein gelber Niederschlag von AsO_3Ag_3 . Zum Nachweis des Antimons wird der sorgfältig gewaschene Niederschlag von Antimonsilber $SbAg_3$ mit Weinsäurelösung gekocht und in das Filtrat Schwefelwasserstoff eingeleitet. Ein roter Niederschlag von Sb_2S_3 zeigt die Anwesenheit von Antimon an.

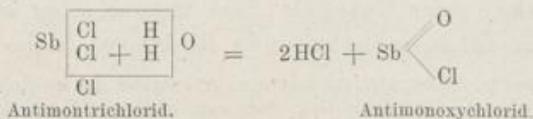
Unterschiede im Verhalten der (auf Porzellan oder im Glasrohr) erhaltenen Flecke oder Spiegel von

Arsen.	Braun, metallisch glänzend.	Leicht löslich in Chlorwasser oder Natrium- hypochlorit. (<i>Liquor Natrii hypochlorosi</i>).	Mit Salpetersäure eingedampft, dann mit Silbernitrat betupft und mit NH_3 genau neutralisiert; gelber oder rotbrauner N. von AsO_3Ag_3 oder AsO_4Ag_3 .	Im H_2S -Strom beim Erwärmen gelbes flüchti- ges As_2S_3 , das von trockenem Salzsäuregas nicht verändert wird.
Antimon.	Schwarz, matt, saftartig.	Darin unlöslich.	Genau wie der Arsenflecken behandelt <u>schwarzer Niederschlag von metall. Silber.</u>	Im H_2S -Strom beim Erwärmen erst orange, dann schwarze, schmelzende Masse (Sb_2S_3); löst sich in trocknem Salz- säuregas und verflüchtigt sich damit.

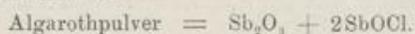
Antimonchlorid, $SbCl_3$, Antimonchlorür, *Butyrum Antimonii*, wird dargestellt durch Auflösen von Antimontrioxyd oder Antimontrisulfid in starker Salzsäure.



Die Lösung wird eingedampft und der Rückstand dann destilliert. Es bildet eine weiche, weiße Masse von fettartigem Habitus, mit stark ätzenden Eigenschaften. — In Salzsäure löst es sich unverändert auf. Durch Zusatz von viel Wasser jedoch fällt ein weißes Pulver, das *Algarothpulver*, aus, welches wesentlich aus Antimonoxychlorid $SbOCl$ besteht. Seine Entstehung erläutert nachstehende Formel:

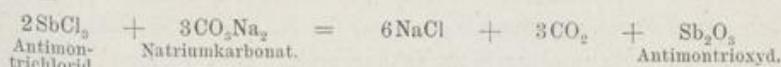


Die Zusammensetzung des Algarothpulvers schwankt indessen in der Praxis deswegen, weil immer wechselnde Mengen von Antimontrioxyd beigemischt sind. Die durchschnittliche Zusammensetzung drückt man daher durch die Formel aus:



Liquor Stibii chlorati ist eine etwa 33%ige Auflösung von Antimontrichlorid in verdünnter Salzsäure. Man erhält sie, indem man das eben besprochene Antimonchlorid (die destillierte Antimonbutter) in 12,5%iger Säure auflöst und mit der gleichen Säure bis zu dem spez. Gewichte 1,35 verdünnt.

Antimontrioxyd, Sb_2O_3 , wird durch Oxydation von metallischem Antimon mit verdünnter Salpetersäure oder durch Fällen von Antimontrichlorid mit Natriumkarbonatlösung und Erhitzen des erhaltenen Niederschlags gewonnen.



Es ist ein weißes Pulver, welches vorzugsweise mit Säuren Salze bildet, also besonders basischen Charakter zeigt. Leicht löslich ist es in Weinsäure. Es reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung zu metallischem Silber und setzt andererseits aus Jodiden Jod nicht in Freiheit.

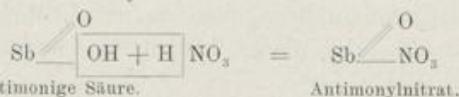
Die Salze leiten sich entweder von dem Orthohydrat SbO_3H_3 (Ortho-antimonige Säure) oder dem Metahydrat SbO_2H (Meta-antimonige Säure) ab.

Vom Orthohydrat z. B.

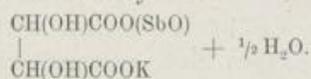


Diese Salze, in welchen das 3wertige Antimonatom 3 Wasserstoffatome der Säure ersetzt hat, werden Antimonsalze genannt.

In den sich vom Metahydrat $SbO.OH$ ableitenden Verbindungen



vertritt der 1wertige Rest $-Sb=O$ (das Radikal Antimonyl) nur 1 Wasserstoffatom der Säure. Diese Salze, welche den 1wertigen Rest $-Sb=O$ enthalten, werden Antimonylsalze genannt; der Brechweinstein z. B. ist weinsaures Antimonylkalium von der Formel



Das Orthohydrat SbO_3H_3 , die Ortho-antimonige Säure, existiert nicht im freien Zustande. Das Metahydrat SbO_2H , die (meta-) antimonige Säure, entsteht beim Fällen von Antimontrichlorid mit Natriumkarbonat in der Kälte, geht aber schon beim Kochen unter Wasserabspaltung in Antimontrioxyd Sb_2O_3 über. Die sauren Eigenschaften dieses Körpers sind nur sehr schwacher Natur.

Vom Antimonpentoxyd Sb_2O_5 sich ableitende Verbindungen.

Antimonpentachlorid, $SbCl_5$, durch Einleiten von Chlor in geschmolzenes Antimontrichlorid erhalten $SbCl_3 + Cl_2 = SbCl_5$ ist eine rauchende, ölige

Flüssigkeit. Mit Wasser versetzt, scheidet sie ein weißes Pulver ab, welches aus Antimonsäure SbO_4H_3 besteht.

Pyroantimonsäure, $\text{Sb}_2\text{O}_7\text{H}_4$, entsteht durch Trocknen der Antimonsäure bei 100° . $2\text{SbO}_4\text{H}_3 = \text{H}_2\text{O} + \text{Sb}_2\text{O}_7\text{H}_4$. Ihr saures Kaliumsalz entsteht durch Schmelzen des Antimons oder aller Antimonverbindungen mit Salpeter. Es hat die Formel $\text{Sb}_2\text{O}_7\text{H}_2\text{K}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ und ist ein wichtiges Reagens auf Natriumverbindungen, da es sich nämlich mit diesen zu unlöslichem saurem pyroantimonsaurem Natrium $\text{Sb}_2\text{O}_7\text{H}_2\text{Na}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ umsetzt. Das Kaliumsalz war früher unter dem Namen *Kali stibicum* officinell. Beim schwachen Glühen gibt die Pyroantimonsäure Wasser ab und verwandelt sich in:

Antimonpentoxyd, Sb_2O_5 , oder Antimonsäureanhydrid, eine gelbliche Masse, die bei stärkerem Erhitzen Sauerstoff abgibt, übrigens wenig wichtig für uns ist.

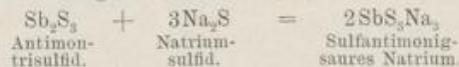
Die der Metaphosphorsäure analog konstituierte Metaantimonsäure SbO_3H ist bekannt, aber für uns wenig wichtig; sie entsteht durch Erhitzen der Antimonsäure oder Pyroantimonsäure auf 200° .

Verbindungen des Antimons mit Schwefel.

Den beiden Sauerstoffverbindungen des Antimons, Sb_2O_3 und Sb_2O_5 , entsprechen zwei Schwefelverbindungen: das Antimontrisulfid Sb_2S_3 und Antimonpentasulfid Sb_2S_5 . Beide sind in verdünnten Säuren unlöslich; durch Schwefelalkalien gehen sie unter Bildung von Sulfosalzen in Lösung und werden aus dieser Lösung durch Säuren wieder abgetrennt. Vergl. S. 121.

Antimontrisulfid, Sb_2S_3 , Dreifach-Schwefelantimon, ist in zwei Modifikationen, als kristallisiertes und amorphes, bekannt.

Die kristallisierte Modifikation kommt unter dem Namen Grauspießglanzerz in der Natur vor und ist als *Stibium sulfuratum nigrum* officinell. Die amorphe Modifikation ist ein rotes Pulver, welches durch Fällung aller nach dem Typus SbX_3 zusammengesetzten Antimonverbindungen aus schwach saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff erhalten wird. Sie ist ein Bestandteil des *Kermes mineralis*. In verdünnten Säuren ist sie unlöslich, in konzentrierten dagegen, z. B. in konzentrierter Salzsäure, löslich. In einfachen Schwefelalkalien löst sich das Antimontrisulfid zu Salzen der sulfo-antimonigen Säure SbS_3H_3 .



Beim Erhitzen schmilzt die rote Modifikation und geht in die schwarze, kristallisierte über.

Stibium sulfuratum nigrum wird aus dem natürlich vorkommenden Grauspießglanzerz durch Saigerung gewonnen. Dieser Prozeß

$\text{Sb} = 125$
 $\text{S} = 32$
 $\text{Sb}_2\text{S}_3 = 250 + 96 = 346$
 $\text{Na}_2\text{S} = 78$
 $3\text{Na}_2\text{S} = 234$
 $2\text{SbS}_3\text{Na}_3 = 692 + 234 = 926$

Sauerstoff wird
 und Antimonerz
 durch Saigerung
 gewonnen.
 (S. 121)
 Antimonerz
 Sb_2S_3 wird mit
 H_2S in verdünnter
 Salzsäure gelöst
 und gelblich
 $2\text{SbS}_3\text{H}_3$

beruht auf der leichten Schmelzbarkeit des Schwefelantimons und wird in der Weise ausgeführt, daß man in geeigneten Oefen die Grauspießglanze erhitzt. Das Schwefelantimon schmilzt, fließt ab und wird gesammelt, während die erdigen Bestandteile der Erze zurückbleiben. In den Handel gelangt das Schwefelantimon in bläulich schwarzen, stark glänzenden, strahlig kristallinischen Massen, welche beim Anstrich bläulichschwarz abfärben, oder als bläulichschwarzes, kristallinisches Pulver, welches gleichfalls bläulichschwarz abfärbt. Die gepulverten Präparate werden durch Mahlen und Schlämmen des ausgesaigerten Schwefelantimons erhalten. Sämtliche im Handel vorkommenden Sorten sind durch Schwefelarsen mehr oder weniger verunreinigt; aus diesem Grunde dürfen dieselben zum innerlichen Gebrauch für Menschen nicht verwendet werden. Dagegen ist ihre Benutzung für die Veterinärpraxis zulässig. Zur Beseitigung des Arsensulfids wird das gepulverte und geschlämmte Antimon-sulfid längere Zeit mit stark verdünnter Ammoniakflüssigkeit digeriert. In der Technik wird das Schwefelantimon zur Herstellung von Reibflächen für schwedische Zündhölzer (3 Tl. amorpher Phosphor, 3 Tl. Schwefelantimon, 1 Tl. arabisches Gummi) und zu pyrotechnischen Zwecken angewendet. Beim Mischen mit Kaliumchlorat (chlorsaurem Kalium) ist die größte Vorsicht zu beobachten und Druck und Reibung sind sorgfältig zu vermeiden. Siehe S. 63 und 71.

Antimon mit Antimonit 2 Tl. in Sulf antimonit

Prüfung. 2 g. gepulvertes Schwefelantimon sollen sich beim Kochen mit 20 ccm Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff mit Hinterlassung eines höchstens 0,02 g (= 1,0%) betragenden Rückstandes auflösen. (Schwefelarsen, welches in Salzsäure nahezu unlöslich ist, aber auch Sand.)

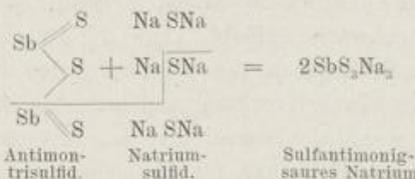
Antimonpentasulfid, Sb_2S_5 , *Stibium sulfuratum aurantiacum*, Goldschwefel.

Zur Darstellung werden 70 Tl. kristallisierte Soda mit 250 Tl. heissem Wasser in einem eisernen Kessel gelöst und der kochenden Lösung unter Umrühren 26 Tl. frisch gebrannter, und mit 80 Tl. Wasser abgelöschter Kalk, ferner 36 Tl. fein gepulvertes schwarzes Schwefelantimon und 7 Tl. Schwefelblumen zugesetzt. Man kocht das Gemisch unter beständigem Umrühren und unter jeweiliger Ersetzung des verdampften Wassers so lange, bis das Schwefelantimon gelöst ist, was man an dem Verschwinden der grauen Färbung erkennt. Sobald dies der Fall ist, läßt man erkalten, filtriert die Flüssigkeit ab, kocht den Rückstand nochmals mit 150 Tl. Wasser aus und konzentriert die vereinigten Filtrate durch Eindampfen bis zum Salzhäutchen. Die nach dem Erkalten erhaltenen Kristalle (des sog. Schlippeschen Salzes) werden auf einem Trichter gesammelt, nach dem Abtropfen mit einer stark verdünnten Natronlauge gewaschen und zwischen Filtrierpapier getrocknet. — 24 Tl. dieser Kristalle werden alsdann in 100 Tl. destilliertem Wasser gelöst, die filtrierte Lösung wird mit 600 Tl. destilliertem Wasser verdünnt und unter Umrühren in ein erkaltetes Gemisch von 9 Tl. Schwefelsäure und 200 Tl. destilliertem Wasser eingegossen. Den entstandenen Niederschlag wäscht man erst durch Dekantieren und hierauf auf einem Filter oder Tuche so lange mit destilliertem Wasser, bis die abtropfende Flüssigkeit Schwefelsäure nicht mehr enthält, preßt ihn dann zwischen Filtrierpapier ab und trocknet ihn an einem dunklen Ort bei etwa 25° C. möglichst schnell und vollkommen, am besten auf porösen Tellern.

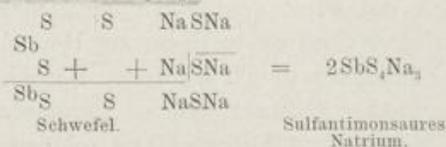
Beim Kochen von Aetzkalk (Calciumhydroxyd) und Soda entstehen unlösliches Calciumcarbonat und Natriumhydroxyd.



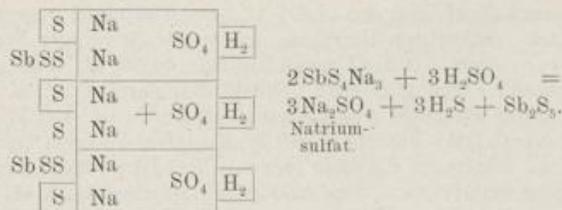
Man könnte daher ebensogut direkt Natronlauge anwenden, der Billigkeit wegen aber wird ein Gemenge von Soda und Aetzkalk vorgezogen. — Wird nun die wäßrige Natronlauge mit Schwefel erhitzt, so bildet sich neben anderen hier nebensächlichen Schwefelverbindungen vorzugsweise Natriumsulfid Na_2S (s. S. 72). Dieses würde das vorhandene Schwefelantimon zu sulfantimonigsaurem Natrium SbS_2Na_3 auflösen:



da aber gleichzeitig ein Ueberschuss von freiem Schwefel vorhanden ist, so bildet sich dadurch, daß dieser gleichfalls in Reaktion tritt, nicht dieses Salz, sondern das sulfantimonsaure Natrium SbS_4Na_3 .



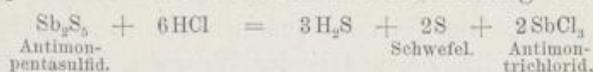
Das sulfantimonsaure Natrium, welches nach seinem Entdecker *Schlippe* den Namen *Schlippesches Salz* erhalten hat und in grossen farblosen Tetraedern von der Zusammensetzung $\text{SbS}_4\text{Na}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ kristallisiert, wird, um es von anhaftender Mutterlauge zu befreien, mit ganz verdünnter Natronlauge gewaschen. — Die im Schwefelantimon fast nie fehlenden Schwefelverbindungen des Arsens werden bei der Darstellung in gleichfalls lösliches sulfarsensaures Natrium AsS_4Na_3 umgewandelt, welches seiner leichten Löslichkeit wegen in den Mutterlaugen bleibt. — Hierauf wird das Schlippesche Salz, da es schon durch die Kohlensäure der Luft sich zersetzt, ohne Aufenthalt in Wasser gelöst und in die, wie angegeben, verdünnte Schwefelsäure eingetragen. Man sollte erwarten, dass bei Einwirkung einer Säure auf das sulfantimonsaure Natrium sich die freie Sulfantimonsäure SbS_4H_3 abscheiden würde; dieselbe aber ist in freiem Zustande bisher nicht bekannt, zerfällt vielmehr im Augenblicke des Entstehens in Antimonpentasulfid (Goldschwefel) und Schwefelwasserstoff.



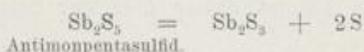
Sobald der erhaltene Niederschlag gehörig ausgewaschen ist, wird er durch Pressen von dem anhaftenden Wasser möglichst befreit und in dünnen Schichten bei einer 30° C. nicht übersteigenden Temperatur an einem dunklen Orte möglichst schnell getrocknet, andernfalls findet durch den Sauerstoff der Luft Oxydation desselben statt und man erhält infolge Bildung von Schwefelsäure ein stark sauer reagierendes Präparat.

Der Goldschwefel ist ein lebhaft rotes, stark abfärbendes, in reinem Zustande geruchloses Pulver, welches in Wasser und stark verdünnten, kalten Säuren unlöslich ist. In konzentrierten Säuren, z. B. in der offizi-

nellen Salzsäure, löst er sich, namentlich beim Erwärmen, leicht unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Schwefel.



Er löst sich ferner in ätzenden Alkalien und in Schwefelalkalien, sowie in der etwa 200fachen Menge Ammoniakflüssigkeit auf. Von Ammoniumkarbonat wird er nicht gelöst. (Unterschied von den Arsensulfiden.) Unter dem Einfluß von Luft und Licht wird er unter Bildung von Antimontrioxyd Sb_2O_3 und Schwefelsäure leicht oxydiert (siehe vorher) und reagiert dann stark sauer. Er ist deshalb möglichst gut ausgetrocknet in gut schließenden Gefäßen, vor Licht geschützt, aufzubewahren. Beim Erhitzen (im Reagenrohr) spaltet er sich in leicht flüchtigen Schwefel, welcher sich an den kälteren Teilen des Glases als gelbes Sublimat absetzt, und in leicht schmelzendes schwarzes Schwefelantimon Sb_2S_3 , welches nach dem Erkalten zu einer schwarzen, strahlig kristallinischen Masse erstarrt.



Prüfung. Wird 1 g Goldschwefel mit 20 ccm Wasser durchgeschüttelt, so soll das Filtrat davon durch Silbernitrat nur schwach opalisierend getrübt, aber nicht gebräunt werden. (Salzsäure = weiße Trübung, Schwefelalkalien = braune Färbung.) — Baryumnitratlösung darf das Filtrat nicht sofort trüben (weiße Trübung von Baryumsulfat zeigt Schwefelsäure an.) — Man läßt 0,5 g Goldschwefel mit 5 ccm einer kalt gesättigten wässrigen Lösung von Ammoniumkarbonat unter wiederholtem Umschütteln zwei Minuten lang bei 50—60° stehen und filtriert alsdann ab. Aus dem Filtrat soll nach dem Uebersättigen mit Salzsäure innerhalb 6 Stunden eine gelbe, flockige Ausscheidung nicht entstehen. Die gelbe Ausscheidung würde aus Arsentrisulfid bestehen. Das Arsen ist im Goldschwefel, wenn überhaupt, dann als Arsensulfid zugegen. Dieses wird von Ammoniumkarbonat gelöst und durch Salzsäure aus dieser Lösung wieder gefällt.

Reaktionen auf Antimonverbindungen.

Schwefelwasserstoff fällt aus sauren Lösungen rotes Schwefelantimon, das in konzentrierter Salzsäure und ebenso in Schwefelalkalien löslich ist. — Die löslichen Antimonsalze geben auf Zusatz von viel Wasser meist weiße Niederschläge, die in Weinsäure löslich sind. (Unterschied von Wismutsalzen.) Ueber den Nachweis im Marshschen Apparat vergl. Antimonwasserstoff und Arsenwasserstoff.

Bor.

Boron. B = 11.

Das Bor kommt in der Natur entweder als freie Borsäure B(OH)_3 oder in Form von Boraten, d. h. borsaurigen Salzen vor. Solche natürlich vorkommende Salze sind z. B. Tinkal oder Borax $\text{B}_4\text{O}_7\text{Na}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$, Borocalcit $\text{B}_4\text{O}_7\text{Ca} + 4\text{H}_2\text{O}$ und Boracit $2\text{Mg}_3\text{B}_8\text{O}_{15} + \text{MgCl}_2$. Die

wichtigsten Fundstätten der Borverbindungen sind: Toskana, die Liparischen Inseln, die asiatische Küste am Marmarameer, Böhmen und Steiermark. Kleine Mengen von Borverbindungen kommen auch im Pflanzenreiche vor, z. B. im Hopfen und in der Weinrebe. Das elementare Bor ist in zwei allotropen Modifikationen, nämlich im amorphen und im kristallisierten Zustande bekannt.

Das amorphe Bor wird durch Reduktion von Bortrioxyd B_2O_3 mit metallischem Magnesium erhalten $B_2O_3 + 3Mg = 3MgO + B_2$; es ist ein grünlich braunes Pulver, welches, an der Luft erhitzt, wieder zu Bortrioxyd B_2O_3 verbrennt. — Das kristallisierte Bor wird durch Schmelzen von Bortrioxyd mit metallischem Aluminium gewonnen. In reinem Zustande bildet es farblose, durchsichtige, quadratische Kristalle von großer Härte und starker Lichtbrechung. Man pflegt dieselben daher als Bor-Diamanten zu bezeichnen. Beim Erhitzen an der Luft ist diese Modifikation im Gegensatze zu der amorphen beständig.

Seinen chemischen Eigenschaften nach ist das Bor unzweifelhaft ein Nichtmetall; seiner Dreiwertigkeit wegen würde es am besten in die Stickstoffgruppe passen, indessen besitzt es mit den Gliedern dieser Gruppe nur wenig Gemeinsames. Es ist daher hier der Stickstoffgruppe angehängt worden.

Verbindungen des Bors.

Borwasserstoff, BH_3 , ist bisher nur mit freiem Wasserstoff gemengt erhalten worden.

Die Halogenderivate des Bors BCl_3 , BBr_3 , BJ_3 entstehen durch direkte Vereinigung von Bor mit den Halogenen; sie entbehren für uns der Wichtigkeit.

Borsäure, $B(OH)_3$, Orthoborsäure, *Acidum boricum*. In einigen vulkanischen Gegenden, namentlich in den Marschen (Maremmen) Toskanas, entströmen dem Erdboden siedend heiße Wasserdämpfe, welche Borsäure mit sich führen. Die austretenden Dampfströme (Soffioni, Fumacchien, Fumarolen genannt) kondensieren sich und bilden kleine teichartige Wasseransammlungen, welche Lagoni heißen. Das etwa 2% Borsäure enthaltende Wasser derselben wird in sehr langen, flachen Bleifannen mit Hilfe der den Soffioni entströmenden Wärme konzentriert, bis Borsäure auszukristallisieren beginnt. Dieselbe wird gesammelt und durch Umkristallisieren gereinigt. Die so gewonnene Borsäure dient meist zur Herstellung von Borax; die für den pharmazeutischen Gebrauch bestimmte wird erst aus diesem Salz gewonnen. Zu diesem Zwecke löst man 10 Tl. Borax in 30 Tl. kochendem Wasser und setzt 11 Tl. reiner officineller Salpetersäure hinzu. Die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Kristalle werden abgepresst und durch nochmaliges Umkristallisieren gereinigt. Fig. 23.

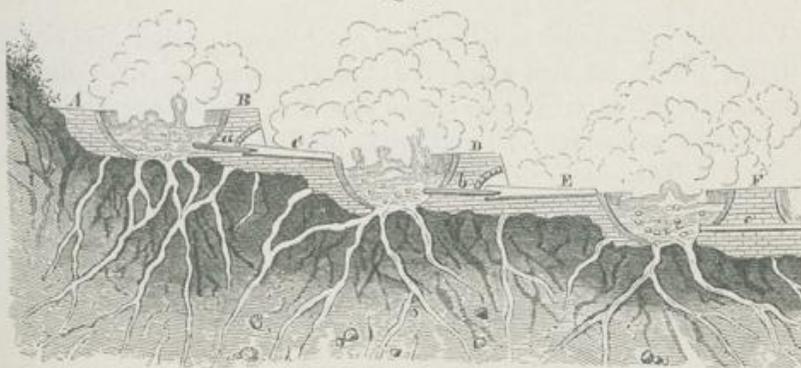
Die Borsäure bildet große, farblose, glänzende Schuppen, die beim Zerreiben zwischen den Fingern fettartig anzufühlen sind. Sie ist in etwa

25 Tl. Wasser gewöhnlicher Temperatur oder in 3 Tl. siedenden Wassers löslich. Ferner löst sie sich in 15 Tl. Alkohol; auch in Glycerin ist sie nicht unbeträchtlich löslich. — Eine gesättigte Lösung der Borsäure in Glycerin von gallertartiger Konsistenz wird mit dem Namen Borsglycerin bezeichnet.

Beim Erhitzen schmilzt die Borsäure unter Wasserabgabe und erstarrt dann beim Erkalten zu einem farblosen Glasflusse = Bortrioxyd B_2O_3 . Mit Wasserdämpfen, sowie auch mit Alkoholdämpfen ist sie flüchtig, am leichtesten flüchtig aber mit den Dämpfen des Methylalkohols. Ersterer Umstand macht es erklärlich, warum die Soffioni Oberitaliens Borsäure mit sich führen.

Charakteristisch für die Borsäure ist der Umstand, daß sie in salzsaurer Lösung den gelben Curcumafarbstoff in Braunrot verwandelt. Versetzt man eine wäßrige Borsäurelösung mit etwas Salzsäure, befeuchtet

Fig. 23.



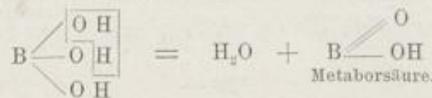
mit dieser Mischung Curcumapapier und läßt es trocknen, so färben sich die befeuchteten Stellen braunrot. Durch Betupfen mit Ammoniakflüssigkeit geht das Braunrot in ein schmutziges Grünschwarz über. Ferner brennen sowohl die Lösung in Methylalkohol oder in Aethylalkohol wie diejenige in Glycerin beim Entzünden mit grünesäumter Flamme. Die letztere Lösung muß dabei durch Erhitzen auf ihre Entzündungstemperatur gebracht werden. Diese Erscheinungen sind dadurch zu erklären, daß sich flüchtige Aether der Borsäure bilden (Borsäure-Methyläther, Borsäure-Aethyläther, Borsäure-Glycerinäther), welche mit grüner Flamme verbrennen. Die Borsäure ist eine verhältnismäßig schwache Säure; sie rötet z. B. den Lackmusfarbstoff nur schwach. Bei Gegenwart von Glycerin tritt aber der saure Charakter der Borsäure so deutlich zu Tage, daß sie z. B. bei Gegenwart von hinreichenden Mengen Glycerin durch ätzende Alkalien (Phenolphthalein als Indikator) maßanalytisch bestimmt werden kann. Die Borsäure verhält sich alsdann wie eine einbasische Säure. — Löst man also 1,0 g Borsäure in etwa 50 ccm Wasser, fügt 50 ccm

Glyzerin und einige Tropfen Phenolphthaleinlösung hinzu, so sind 16,1 ccm Normalnatronlauge bis zum Eintritt der Rotfärbung erforderlich.

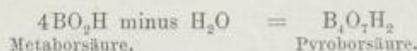
Prüfung. Die 2%ige wässrige Lösung soll weder durch Schwefelwasserstoff (Metalle wie Blei, Kupfer), noch durch Baryumnitrat (Schwefelsäure), noch durch Silbernitrat (Chlor), noch durch Ammoniumoxalat (Calcium), noch, nach dem Uebersättigen mit Ammoniakflüssigkeit, durch Natriumphosphat (Magnesium) verändert werden; 50 ccm einer unter Zusatz von Salzsäure bereiteten wässrigen Lösung (1 = 50) sollen durch Zusatz von 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort gebläut werden (Eisen).

Wohlcharakterisierte, von der normalen Borsäure $B(OH)_3$ sich ableitende Salze sind so gut wie gar nicht (Magnesiumborat ausgenommen) bekannt.

Auf $100^\circ C$. erwärmt, geht die Borsäure unter intramolekularer Wasserabspaltung über in Metaborsäure BO_2H .



Von dieser Säure leiten sich einige gut bekannte Salze, Metaborate, ab, welche jedoch für uns keine Wichtigkeit haben. — Wird die Metaborsäure auf $140^\circ C$. erhitzt, so lagern sich 4 Moleküle unter nochmaligem Wasseraustritt zusammen und man erhält die Pyroborsäure oder Tetra-borsäure $B_4O_7H_2$.



Von dieser Säure leiten sich die bekannteren borsäuren Salze ab, welche durch Neutralisieren der Borsäure mit Basen erhalten werden. Das wichtigste ist:

Natriumpyroborat, $B_4O_7Na_2 + 10H_2O$, *Borax, Natrium boracicum*. Kommt natürlich unter dem Namen Tinkal vor und wird entweder durch Reinigung dieses Naturproduktes oder durch Sättigen der toskanischen Borsäure mit Natriumkarbonat gewonnen. Aus der wässrigen Lösung kristallisiert der Borax mit 10 Mol. H_2O in großen, durchsichtigen, monoklinen Säulen, welche an der Luft etwas verwittern. Durch mehrfaches Umkristallisieren kann er von den ihm anhaftenden Verunreinigungen befreit werden. Er ist in etwa 17 Tl. Wasser gewöhnlicher Temperatur oder in 0,5 Tl. siedenden Wassers löslich. In Glyzerin löst er sich reichlich, in Alkohol dagegen ist er unlöslich.

Die wässrige Lösung schmeckt laugenhaft und bläut rotes Lackmuspapier; selbst nach dem Ansäuern mit Salzsäure bräunt sie Curcumpapier (vergl. S. 131). Der Borax färbt die Weingeistflamme an und färbt sich nicht grün, die Färbung tritt aber sofort hervor, sobald man durch Zusatz von etwas Schwefelsäure die Borsäure in Freiheit setzt. Auf der Oese eines Platindrahtes in eine nicht leuchtende Flamme gebracht, bläut er sich stark auf und färbt die Flamme intensiv gelb (Natriumflamme).

*4H₂BO₃ + Na₂CO₃
Na₂B₄O₇ + 6H₂O
+ 2H₂*

schließlich schmilzt er zu einem farblosen Glase, welches von vielen Metalloxyden charakteristisch gefärbt wird, z. B. von CuO blau, Cr_2O_3 grün, CoO blau, MnO violett.

Prüfung. Die 2%ige wässrige Lösung soll weder durch Schwefelwasserstoff (Metalle wie unter Borsäure), noch durch Ammoniumoxalat (Erden, z. B. Kalk) verändert werden. Beim Ansäuern mit Salpetersäure soll sie nicht aufbrausen (kohlen-saure Salze, z. B. Soda), und diese Lösung darf auf Zusatz von Baryumnitrat (Schwefelsäure) oder Silbernitrat (Chlor) nicht mehr als opalisierend getrübt werden, also nur geringe Mengen dieser Verunreinigungen enthalten. 50 ccm der gleichen wässrigen Lösung sollen nach dem Ansäuern mit einigen Tropfen Salzsäure durch Zusatz von 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort gebläut werden (Eisen).

Die Borsäure und ihre Salze finden medizinische Anwendung ihrer konservierenden (fäulniswidrigen) Eigenschaften wegen. Beispielsweise ist der Borax ein Bestandteil der *Tinctura Rhei aquosa*, um deren Haltbarkeit zu erhöhen. — In der Technik dient die Borsäure zur Herstellung von Straß (zu künstlichen Edelsteinen), zur Fabrikation von Emailen und Glasuren, als Flußmittel zur Gewinnung mancher Metalle. Borax wird von den Klempnern beim Löten als Flußmittel benutzt, weil er, bei Rotglut geschmolzen, Metalloxyde auflöst; in der Papierfabrikation und in der Appretur dient er zum Auflösen von Kasein.

Die Kohlenstoffgruppe.

Zu dieser Gruppe pflegt man den Kohlenstoff und das Silizium zu rechnen. Beide Elemente geben Sauerstoffverbindungen von entschieden saurem Charakter, z. B. CO_2 Kohlensäureanhydrid, SiO_2 Kieselsäureanhydrid. Die Hydrate derselben, die Kohlensäure und die Kieselsäure, sind wahre Säuren, denn ihr Wasserstoff ist leicht durch Metalle vertretbar.

Kohlenstoff.

Carboneum. C = 12.

Der Kohlenstoff ist ein sehr verbreitetes Element und kommt in der Natur in freiem Zustande als Diamant und Graphit vor. Ferner ist er ein wesentlicher Bestandteil aller dem Tier- und Pflanzenreich entstammenden, sog. organischen Substanzen und bildet den Hauptbestandteil der durch langsame Verwesung aus abgestorbenen Pflanzenresten entstandenen fossilen Kohlen: Anthrazit, Steinkohle, Braunkohle, Torf. In Verbindung mit Wasserstoff ist er in den mineralischen Oelen und Pecharten: Petroleum, Ozokerit, Asphalt enthalten. Er bildet ferner als Kohlensäureanhydrid einen zwar geringen, aber regelmäßigen Bestandteil der atmosphärischen Luft (siehe S. 90), und kommt außerdem in der Erdrinde in Form von kohlensauren Salzen, z. B. als Kreide, Marmor, Magnesit, Dolomit vor.

In freiem Zustande tritt der Kohlenstoff in verschiedenen Gestalten

auf, welche sich auf folgende drei allotrope Modifikationen zurückführen lassen: Diamant, Graphit, amorphe Kohle. In allen drei Modifikationen ist er ein sehr beständiger Körper, der beispielsweise selbst bei den heute erreichbaren Hitzegraden von ca. 4000°C . (im elektrischen Flammenbogen) nur mäßig verflüchtigt werden kann. Bei der Verbrennung geben alle drei Modifikationen als Endprodukt Kohlensäureanhydrid.

a) Diamant wird im Ural, in Ostindien, Australien, Südafrika und Brasilien gefunden. Er ist im farblosen Zustande reiner, kristallisierter Kohlenstoff, die gefärbten Exemplare enthalten wahrscheinlich geringe Mengen von Metalloxyden gelöst. Er kristallisiert im regulären System in den Formen des Rhombendodekaeders und ist im reinen Zustande durchsichtig, wasserhell und farblos, doch gibt es auch gelbe, grüne, blaue, rote und schwarze Diamanten. Sein spez. Gewicht ist = 3,5. Die Elektrizität leitet er nicht. Neben dem kristallisierten Bor ist er der härteste unter den bekannten Körpern und fast unerschmelzbar. Im Sauerstoffstrom erhitzt, verbrennt er, aber schwierig, zu Kohlensäureanhydrid CO_2 . Der Diamant zeichnet sich durch ein bedeutendes Lichtbrechungsvermögen aus.

Der Diamant ist seiner Härte und seines Lichtbrechungsvermögens wegen sehr geschätzt. Seinen höchsten Glanz erhält er aber erst durch Schleifen mit Diamantpulver oder „Demantbord“. (Bedeutendste Schleifereien in Amsterdam.) Seine Klarheit und Farblosigkeit heißen sein „Wasser“, sein Farbenspiel sein „Feuer“. Die besten Exemplare werden zu Schmucksachen verarbeitet, die minderwertigen und der Abfall zu Glaserdiamanten und zu Demantbord, die schwarzen auch vielfach zum Durchbohren von Felsen in eigens konstruierten Bohrern angewendet.

Die Versuche, den Diamant künstlich herzustellen, haben bisher zu befriedigenden Ergebnissen nicht geführt. Durch Auflösen von Kohlenstoff in geschmolzenem Eisen und Erstarrenlassen unter Druck hat Moissan zwar Kristallflittern von den physikalischen Eigenschaften des Diamants erhalten, doch waren diese sehr winzig, schwarz und ausserdem enthielten sie noch erhebliche Mengen von Silizium.

b) Graphit, Reissblei, *Plumbago*, bildet weiche, grauschwarze, kristallinische Massen, welche stark abfärben. Er kommt in Böhmen, Bayern, Spanien, Sibirien, Cumberland und anderwärts vor. Sein spec. Gewicht ist = 2,4. Er leitet die Elektrizität sehr gut und wird deshalb in der Galvanoplastik angewendet, um Matrizen leitend zu machen. Er ist noch feuerbeständiger als der Diamant, verbrennt selbst in reinem Sauerstoff außerordentlich schwierig und gilt bei Temperaturen von 2000°C . als unerschmelzbar. Aus diesen Gründen verwendet man ihn zur Darstellung von Tiegeln, welche hohe Temperaturen auszuhalten haben (Graphittiegel, Passauer Tiegel); mit Ton gemischt dient er zur Fabrikation von Bleistiften. Erwähnt sei noch seine Anwendung als Ofenschwärze und zum Ueberziehen von gewissen (Blancards Eisen-) Pillen. Künstlich entsteht er beim Schmelzen von Gusseisen mit Kohle und erteilt ersterem das bekannte graue glänzende Aussehen. Technisch wird Graphit zur Zeit dargestellt (an den Niagarafällen) durch Zersetzen von Siliziumkarbid (Carborundum) SiC mittels hoher Hitze (4000°), wodurch Silizium verflüchtigt wird, der Kohlenstoff aber als Graphit zurückbleibt. Durch ein Gemisch von Chromsäure und Schwefelsäure wird Graphit leicht zu Kohlensäure verbrannt.

c) Amorpher Kohlenstoff hinterbleibt in mehr oder weniger reinem Zustande (als „Kohle“) bei der Erhitzung vieler organischen Substanzen (Holz, Zucker, Stärke u. a.) bei Luftabschluss. Die Kohle enthält in der Regel noch Wasserstoff, Schwefel und Stickstoff und außer diesen mineralische Substanzen. Die letzteren bleiben beim Verbrennen der Kohle als Asche zurück. Das spez. Gewicht ist im Durchschnitt = 1,6. Im allgemeinen ist der amorphe Kohlenstoff, namentlich in porösem Zustande, ein schlechter Leiter der Elektrizität; dichte kompakte Kohlensorten, z. B. die sog. Retortenkohle, leiten die Elektrizität dagegen vorzüglich und finden daher Anwendung im Bunsenschen Element und bei Erzeugung des elektrischen Bogenlichtes. Je nach der Darstellungsmethode und der Art des gewählten Ausgangsmaterials unterscheidet man

spez. Gew.
3,5

spez. Gew.
2,4

spez. Gew.
1,6

spez. Gew.
1,6

spez. Gew.
1,6

verschiedene Arten von amorpher Kohle, von denen als für uns wichtig Ruß, Koks, Holzkohle und Tierkohle besprochen werden sollen.

Ruß, *Fuligo*, ist der reinste amorphe Kohlenstoff. Er bildet ein zartes schwarzes Pulver, welches weitverbreitete Anwendung findet. Die feinsten Sorten werden durch Verbrennen von Kampfer oder Sesamöl gewonnen und dienen namentlich zur Darstellung von (chinesischer) Tusche. — Die geringeren erhält man durch Verbrennen billigerer kohlenstoffhaltiger Materialien, z. B. den gemeinen Kienruß durch Verbrennen von Kienholz. Große Mengen werden auch durch Brennen von Naphthalin und Teer in den Rußbrennereien fabriziert. Die rohen Sorten werden durch nochmaliges Brennen (Feinbrennen) von anhaftenden Verunreinigungen (Kohlenwasserstoffen) befreit und dadurch verbessert. Anwendung in bedeutenden Mengen zu Buchdrucker-schwärze, Lacken, Stiefelwichse und als Anstrichfarbe.

Koks sind kleinblasige, graue, metallglänzende Massen, welche durch Erhitzen von Steinkohlen bei Luftabschluss (in Retorten) erhalten werden. Sie brennen schwieriger an wie Steinkohlen und erfordern zum Weiterbrennen auch größeren „Zug“ als diese. Dafür geben sie auch stärkere Hitze und verbrennen ohne Rauch. Eine bedeutende Rolle spielen die Koks beim Hüttenbetrieb, bei dem man sie zum Reduzieren der Erze benützt. Sie haben hier manche Vorzüge vor den Steinkohlen, z. B. enthalten sie keinen Schwefel, können also auch die Kessel und Oefen nicht durch Bildung von Schwefelverbindungen schädigen. — Die bei der Leuchtgasfabrikation erhaltenen Koks eignen sich nicht zum Reduzieren der Erze, sie werden als Brennmaterial verbraucht.

Als Gaskohle oder Retortenkohle bezeichnet man den in den Gasretorten sich ablagernden graphitartigen Belag.

Holzkohle wird durch Verkohlung von Hölzern jeder Art in Meilern oder Retorten dargestellt. Die in Meilern erhaltene ist die geschätztere, weil lockerere und porösere. Für die vorzüglichste gilt die Kohle des Lindenholzes, indessen liefern auch andere weiche Holzarten ebenso brauchbare Kohle. Holzkohle, welche für pharmazeutische Zwecke benutzt wird, muß durch Auswaschen mit Salzsäure möglichst von Aschebestandteilen befreit und schließlich nochmals gut ausgeglüht werden. — Die Holzkohle hat die Eigenschaft, besonders wenn sie vorher frisch ausgeglüht wurde, Gase, sowie färbende, riechende und schmeckende Substanzen an ihrer Oberfläche zu verdichten. Sie wird daher vielfach zum Entfärben benutzt. Indessen kann man sie bei Substanzen, deren Geruch und Geschmack man erhalten will, z. B. Likören, Parfums etc., nicht anwenden. Von Wichtigkeit sind auch die antiseptischen Eigenschaften der Kohle, die ihren Gebrauch als Zahnpulver veranlaßt haben. Die Hauptanwendung findet die Holzkohle zur Herstellung von schwarzem Schiesspulver.

Tierkohle wird dargestellt durch Erhitzen von Blut oder von entfetteten Knochen bei Luftabschluss. Sie enthält fein verteilten Kohlenstoff und, wenn sie aus Knochen gewonnen wurde, ausserdem noch große Mengen (bis 80%) Calciumphosphat, ferner Stickstoffverbindungen. Der zum pharmazeutischen Gebrauch bestimmten Tierkohle entzieht man das Calciumphosphat mit Salzsäure, wäscht sie sehr gut aus und glüht sie vor dem Gebrauche nochmals bei Luftabschluß. Die Tierkohle ist ganz besonders ausgezeichnet durch das Vermögen, färbende und riechende Substanzen aufzunehmen. Sie wird in sehr großen Mengen zur Entfärbung der Zuckersäfte bei der Fabrikation des Zuckers aus Runkelrüben benutzt. Geringere Sorten werden als *Spodium nigrum*, *Ebur ustum* zur Bereitung der Schuhwichse ebenfalls in großen Quantitäten verbraucht.

Fossile Kohlen. Im Anschluß an die eben erwähnten amorphen Kohlearten sollen hier noch Besprechung finden die sog. fossilen Kohlen, deren Haupt- und wichtigster Bestandteil gleichfalls amorpher Kohlenstoff ist. Ihrem Alter nach rangieren sie, mit dem jüngsten Gliede angefangen, in folgender Reihenfolge: Torf, Braunkohle, Steinkohle, Anthrazit.

Torf ist das Produkt freiwilliger Zersetzung von Vegetabilien. Vorzugsweise sind es sumpfbeflechte Pflanzen, namentlich *Hypnum*- und *Sphagnum*-Arten, welche die Torfbildung veranlassen. (*Sphagnum* das Torfmoos.) Der Torf gehört der gegenwärtigen Periode an, und noch heutzutage findet unter günstigen Bedingungen Torfbildung statt.

Man benutzt den Torf als Brennmaterial oder unterwirft ihn der Destillation zur

Holzkohle:
verarbeitet auf
ihre Bestandteile
Säure!

Tierkohle:
Entfärbung

Gewinnung von Kohlenwasserstoffen, z. B. Paraffin; ferner ist er an Stelle von Stroh zu „Streu“ empfohlen worden (Torfstreu).

Braunkohlen sind wie der Torf durch natürliche Veränderung von Vegetabilien (Holz) entstanden, gehören aber einer weit früheren Periode an als dieser. Sie werden in verschiedenem Zustande in Deutschland ziemlich verbreitet gefunden. Gewöhnlich ist die Struktur der Pflanzenfaser noch deutlich erkennbar, bisweilen aber ist eine solche Differenzierung nicht mehr nachzuweisen. Eine geschätzte Braunkohlenart ist der „Jaget“, „Gagat“ oder „Jet“, aus welchem die bekannten und beliebten Jetschmuckgegenstände fabriziert werden.

Die Braunkohlen sind ein geschätztes Brennmaterial (auch als Briketts). Große Mengen werden der trockenen Destillation unterworfen behufs Gewinnung von Paraffin, Solaröl, Photogen; auch Bernsteinsäure wird unter den Produkten dieser Destillation gewonnen. (Bedeutende Anlagen dieser Art in der Gegend von Halle.)

Steinkohlen gehören zu den wichtigsten Naturprodukten, die bisher in der Erdrinde gefunden wurden. Sie sind die Reste einer längst vergangenen Vegetationsperiode und entstammen vorzugsweise Pflanzen aus der Klasse der Baumfarne, deren Stämme, in mächtigen Schichten übereinander gelagert, sich im Verlaufe der Zeit allmählich zu dem umgewandelt haben, was wir Steinkohle nennen. Die Steinkohlen sind älter als die Braunkohlen, daher in ihrer Zersetzung weiter vorgeschritten. Nur ausnahmsweise läßt sich bei ihnen eine gewisse Struktur nachweisen. Die bekanntesten und wichtigsten Lager in Deutschland sind diejenigen in Sachsen, Saarbrücken, Schlesien, Westfalen. England besitzt gleichfalls bedeutende Steinkohlenlager.

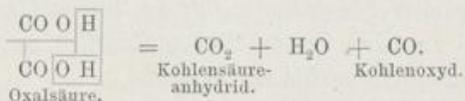
Anthrazit ist die älteste fossile Kohlenart und beinahe reiner Kohlenstoff (bis zu 98%). Er bildet glänzende, schwarze Massen von glänzendem, muschelartigem Bruche. In Deutschland wird er an einigen Stellen in Schlesien gefunden.

Nach dem bisher befolgten Gange dieses Leitfadens sollten jetzt eigentlich die Verbindungen des Kohlenstoffs abgehandelt werden. Indessen ihre Anzahl ist eine außerordentlich große, und ihr Studium ein nach mancher Richtung hin schwierigeres als dasjenige der Verbindungen der anderen Elemente. — Es ist daher Brauch geworden, die Verbindungen des Kohlenstoffs erst nach dem Studium der übrigen Elemente als besonderes Kapitel unter dem Namen „organische Chemie“ zu besprechen. — Früher allerdings, als man überhaupt eine Scheidung der Chemie in anorganische und organische machen zu müssen glaubte, waren zu diesem Vorgehen andere Gründe maßgebend, welche in der Einleitung zu dem Kapitel der organischen Chemie Erwähnung finden sollen. Aber auch gegenwärtig noch wird diese Einteilung, obgleich theoretische Gründe dazu nicht mehr vorhanden sind, und zwar aus praktischen Gründen, beibehalten, weil es sich erfahrungsgemäß empfiehlt, zuvor das relativ einfachere Studium der übrigen Elemente vorangehen zu lassen und erst dann, mit diesen Vorkenntnissen ausgerüstet, an dasjenige der immerhin etwas komplizierteren Kohlenstoffverbindungen heranzutreten.

Einige einfach konstituierte Verbindungen des Kohlenstoffs müssen wir jedoch schon jetzt in den Kreis unserer Betrachtungen ziehen, weil ohne ihre Kenntnis das Verständnis mancher Verbindungen der im folgenden zu behandelnden Elemente ein mangelhaftes sein würde. Es sind namentlich: das Kohlenoxyd CO , das Kohlendioxyd CO_2 , die Kohlensäure

CO_2H_2 , der Schwefelkohlenstoff CS_2 und die Cyanwasserstoff-
säure HCN .

Kohlenoxyd, CO . Entsteht durch unvollständige Verbrennung von Kohle bei ungenügendem Luftzutritt, ferner durch Einwirkung glühenden Kohlenstoffs auf Kohlensäureanhydrid. 1) $\text{C} + \text{O} = \text{CO}$. 2) $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$. Es entsteht daher immer in mit Steinkohlen geheizten Oefen, wenn bei dem Verbrennungsprozeß durch vorzeitiges Schließen der Ofenklappe der Luftzutritt gehemmt wird. In diesem Falle wird nämlich die als Verbrennungsprodukt auftretende Kohlensäure von den vorhandenen glühenden Kohlen nach Reaktion 2 zu Kohlenoxyd reduziert. Rein kann es erhalten werden durch Erhitzen von Oxalsäure mit konzentrierter Schwefelsäure. Die Oxalsäure zerfällt dabei in Kohlenoxyd, Kohlensäureanhydrid und Wasser.

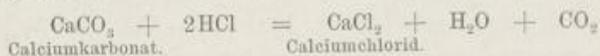


Zur Entfernung des Kohlensäureanhydrids leitet man das Gasgemisch vor dem Auffangen durch eine Lösung von Aetznatron oder Aetzkali. — Das Kohlenoxyd ist ein farbloses, geruchloses Gas, welches, an der Luft entzündet, mit bläulicher Flamme zu Kohlensäureanhydrid CO_2 verbrennt. In chemischer Hinsicht ist es ein Reduktionsmittel, indem es die Neigung hat, unter Aufnahme von Sauerstoff in CO_2 überzugehen. Eingeatmet wirkt es intensiv giftig, indem es den Sauerstoff des Blutes verdrängt und mit dem Hämoglobin eine Verbindung eingeht (Kohlenoxydhämoglobin). Gegenmittel: Einatmung frischer Luft.

Das Kohlenoxyd ist der andere jener beiden Körper (Stickoxyd hatten wir als ersten kennen gelernt), dessen chemische Zusammensetzung wir auf Grund der von uns angenommenen Wertigkeit der Elementaratome nicht erklären können. In der Verbindung $=\text{C}=\text{O}$ hat der Kohlenstoff zwei nicht gesättigte Affinitäten. — Wir rechnen daher das Kohlenoxyd zu den ungesättigten Verbindungen; vergl. S. 19 und 99.

Kohlendioxyd, CO_2 , Kohlensäureanhydrid, ist in der Luft zu durchschnittlich 0,04 Volumprozent enthalten. Ferner findet es sich in vielen Mineralquellen (Säuerlingen) und in geringeren Mengen in allen Quellwassern aufgelöst; an manchen Orten entströmt es direkt der Erde, z. B. in der Eifel und in der Hundsgrotte bei Neapel. Natürliche Ausströmungen des Kohlensäuregases heißen „Mofetten“. In Form von kohlensauren Salzen ist es in der Erdrinde weit verbreitet und bildet als Calciumkarbonat (Marmor, Kreide, Kalkstein) und als Magnesiumkarbonat (Magnesit) ganze Gebirgszüge. Es entsteht bei jeder vollständigen Verbrennung von Kohlenstoff und kohlenstoffhaltigen Verbindungen und ist ein Produkt des tierischen und pflanzlichen Stoffwechsels (wird ausgeatmet). S. S. 91.

In der Technik wird es meist dargestellt durch Verbrennen von Koks; im Laboratorium erhält man es am bequemsten durch Zersetzen von kohlen-sauren Salzen mit Säuren (Marmor oder Kreide + Salzsäure, oder Magnesit + Schwefelsäure).



Das Kohlendioxyd ist ein farbloses Gas von säuerlichem Geruch und Geschmack; sein spez. Gewicht, auf Luft bezogen, ist = 1,529. 1 Liter wiegt bei 0° C. und 760 mm Druck = 1,9712 g. Durch starken Druck und Temperaturerniedrigung wird das Gas verflüssigt zu „flüssiger Kohlensäure“. (Oberhalb + 31° C. findet aber eine Verflüssigung bei noch so großer Steigerung des Druckes nicht mehr statt.) Die flüssige Kohlensäure erzeugt beim Verdampfen so große Temperaturerniedrigung, daß der unverdampft zurückbleibende Rest schließlich zu fester Kohlensäure, einer weißen, schneeartigen Masse erstarrt.

Durch Verdampfung flüssigen oder festen Kohlensäureanhydrids wird eine bedeutende Temperaturerniedrigung hervorgebracht. Durch Einwirkung fester Kohlensäure kann beispielsweise Quecksilber in festen, hämmerbaren Zustand übergeführt werden. — Die flüssige Kohlensäure wird ihrer hohen Dampfspannung (hohen Dampftension) wegen auch als motorische Kraftquelle benützt (z. B. in Torpedos, Bierdruckapparaten etc.).

In Wasser ist das Kohlensäuregas ziemlich löslich; es ist in allen Quellwassern in gelöster Form enthalten und erteilt diesen den erfrischenden und belebenden Geschmack. An Kohlensäure besonders reiche Quellen heißen Sauerlinge. — Durch Temperaturerniedrigung und unter Druck wird die Löslichkeit des Kohlensäuregases in Wasser gesteigert. Unter gewöhnlichem Drucke löst beispielsweise Wasser von 14° C. sein gleiches Volumen von Kohlensäuregas und bei 0° C. löst es 1,79 Vol. — 1 Vol. Wasser von 14° C. löst bei 2 Atmosphären Druck 2 Vol., bei 3 Atmosphären Druck 3 Vol. Kohlensäuregas u. s. w. — Bei Aufhebung oder Verminderung des Druckes entweicht der unter höherem Drucke absorbierte Anteil des Gases unter Aufbrausen, worauf das Schäumen unserer kohlen-säurehaltigen Getränke, des Champagners, des Bieres, der Limonaden und des Selters- und Sodawassers, zurückzuführen ist. Durch Erhitzen kann sämtliche in einer Flüssigkeit gelöste freie Kohlensäure ausgetrieben werden.

Das Kohlensäureanhydrid erhält im Sprachgebrauch sehr häufig den Namen Kohlensäure. Tatsächlich ist diese Bezeichnung unrichtig. Es ist ein Oxyd des Kohlenstoffs und schon deswegen keine Säure, weil es überhaupt keinen Wasserstoff besitzt. In trockenem Zustande zeigt es auch weder saure noch basische Reaktion, wirkt z. B. auf Lackmus nicht ein. Erst von Kohlensäure in wässriger Lösung wird blaues Lackmuspapier gerötet (beim Trocknen tritt wieder die blaue Färbung ein); dies

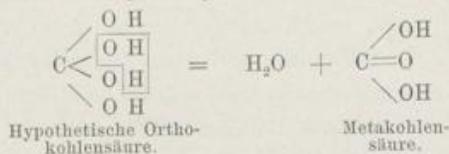
Verhalten ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die wäßrige Lösung das Kohlensäurehydrat CO_2H_2 enthält.

Das Kohlensäureanhydrid unterhält weder die Verbrennung noch die Atmung; ein entzündeter Körper verlöscht in dieser Gasart, Menschen und Tiere ersticken. Es hat dies seinen Grund nicht in spezifisch giftigen Eigenschaften des Kohlensäureanhydrids selbst, sondern darin, daß der zum Verbrennen, zum Lebensprozeß notwendige Sauerstoff fehlt.

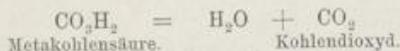
Reaktion. Das Kohlensäureanhydrid wird daran erkannt, daß es, in klares Kalk- oder Barytwasser eingeleitet, einen weißen Niederschlag von Calciumkarbonat bezw. Baryumkarbonat erzeugt.

Kohlensäurehydrat, CO_2H_2 , *Acidum carbonicum*. Wenn, wie in der Einleitung gesagt wurde, Säuren durch Sättigung der Metalloide mit der Hydroxylgruppe — OH entstehen, so müßte die normale Säure des Kohlenstoffs die Formel $\text{C}(\text{OH})_4$ oder CO_4H_4 besitzen. Diese Säure, die Orthokohlensäure, ist in freiem Zustande noch nicht dargestellt, indessen sind in der organischen Chemie Verbindungen bekannt, welche sich unzweifelhaft von diesem Körper ableiten. Derivate dieser Säure aus der unorganischen Chemie sind nicht bekannt.

Die gewöhnlichen kohlensauren Verbindungen leiten sich her von der Metakohlensäure CO_2H_2 , welche man sich aus der Orthokohlensäure CO_4H_4 durch intramolekulare Abspaltung von Wasser entstanden denken kann.



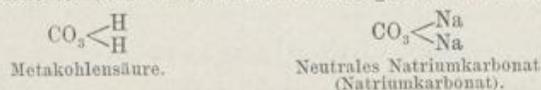
Auch die Metakohlensäure ist in freiem Zustande noch nicht dargestellt worden. Es wird aber gegenwärtig angenommen, daß sie in der wäßrigen Lösung des Kohlensäureanhydrids enthalten sei. Bei allen Versuchen, die freie Säure zu gewinnen, spaltet sie sich in das Anhydrid und Wasser.



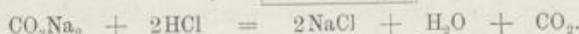
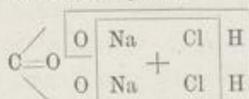
Die Kohlensäure bildet eine große Anzahl von Salzen, welche Karbonate genannt werden, und zwar ist sie eine zweibasische Säure; beide Wasserstoffatome sind durch Metall vertretbar. — Wie alle mehrbasischen Säuren gibt sie durch nur teilweise Ersetzung des Wasserstoffs mit Metall saure Salze. Dieselben heißen saure kohlensaure oder doppelkohlensaure Salze, auch Bikarbonate.



Durch Vertretung beider Wasserstoffatome mittels Metall werden die neutralen Salze erhalten, welche schlechthin auch Karbonate genannt werden.



Versucht man durch Einwirkung einer stärkeren Säure das Kohlensäurehydrat aus einem seiner Salze in Freiheit zu setzen, so zerfällt dasselbe im Momente des Entstehens in Wasser und Kohlensäureanhydrid.



Auf dieses Verhalten des Kohlensäurehydrates sind zurückzuführen: die Darstellung des Kohlensäureanhydrides aus kohlensauren Salzen durch Einwirkung von Säuren, ferner die Bereitung der Saturationen und der Gebrauch der Brausepulver.

Den eben besprochenen Sauerstoffverbindungen des Kohlenstoffs entsprechen analoge Schwefelverbindungen, welche zum Teil auch bekannt sind.

Kohlenstoffdisulfid, CS_2 , Schwefelkohlenstoff, *Carboneum sulfuratum*. Dieser Körper entsteht, analog dem Kohlendioxyd CO_2 , durch direkte Vereinigung von Kohlenstoff und Schwefel. Man gewinnt ihn, indem man Schwefeldämpfe über glühende Kohlen leitet. Der so erhaltene rohe Schwefelkohlenstoff enthält neben Schwefel noch Wasser, Schwefelwasserstoff und Kohlenwasserstoffe, und besitzt einen sehr widerlichen Geruch. Zur Entfernung der Verunreinigungen wird er über Kalk, Chlorkalk und Bleisalzen mittels Wasserdampf destilliert.

In reinem Zustande bildet er eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von eigentümlichem, nicht unangenehmem Geruch. Spez. Gewicht 1,272, Siedepunkt 46°C . Entzündet verbrennt der Schwefelkohlenstoff mit blauer Flamme zu Kohlensäureanhydrid und Schwefligsäureanhydrid $\text{CS}_2 + 3\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{SO}_2$. Schwefelkohlenstoffdämpfe sind sehr leicht entzündlich, und Gemische von Luft und Schwefelkohlenstoffdämpfen explodieren mit furchtbarer Gewalt. Aus diesem Grunde gehört der Schwefelkohlenstoff zu denjenigen Körpern, bei deren Handhabung die dringendste Vorsicht geboten ist.

Der Schwefelkohlenstoff ist ein vorzügliches Lösungsmittel für Jod, Schwefel, gelben Phosphor, Fette, Oele, Kautschuk, Harze und erfährt daher in der Technik eine weitverbreitete Anwendung, z. B. zur Extraktion von Fetten und Oelen aus Knochen und Samen. Eingeatmet wirkt er entschieden schädlich; für kleinere Tiere ist er ein tödliches Gift und wird daher seit einigen Jahren anscheinend mit Erfolg zum Vertilgen der Reblaus (*Phylloxera devastatrix*) benützt, entweder in freiem Zustande oder in Form von xanthogensaurem Kalium, welches sich im Erdboden allmählich in Schwefelkohlenstoff umsetzt.

Das xanthogensaure Kalium $\text{CS}_2\text{K} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ entsteht, wenn man eine Lösung von 10 Th. festem Aetzkali in 30 Th. Alkohol mit 15 Th. Schwefelkohlenstoff mischt, als gelber, schön kristallisierter Körper von durchdringendem Geruch.

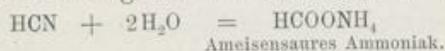
Cyanwasserstoffsäure, CNH , Blausäure, *Acidum hydrocyanicum*, *Acidum cyanatum*. Ihren Namen hat diese Säure daher er-

halten, weil man sie auffasste als eine Verbindung von Wasserstoff mit der Cyangruppe (Radikal) $-\text{C}\equiv\text{N}$. Die Formel für die Cyanwasserstoffsäure ist daher $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$. Bisweilen aber wird sie, weil man für das Radikal $-\text{C}\equiv\text{N}$ auch das Symbol Cy setzt, auch HCy geschrieben.

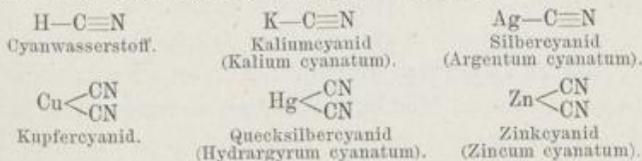
Die Blausäure kommt in den bitteren Mandeln in Form eines Glykosides¹⁾, des Amygdalins, vor. Dieses zerfällt unter dem Einflusse von verdünnten Säuren oder Fermenten (ein solches ist die in den bitteren Mandeln gleichfalls enthaltene eiweißartige Substanz, „das Emulsin“) in Zucker, Bittermandelöl (Benzaldehyd) und Blausäure. Es ist dies der Vorgang, der sich bei Darstellung der *Aqua Amygdalarum amararum* abspielt. Das in den bitteren Mandeln enthaltene Amygdalin wird beim Einmischen des Mandelpulvers mit Wasser von dem gleichfalls anwesenden fermentartigen Emulsin, wie oben angegeben, zerlegt. Bei der Destillation gehen Blausäure und das Bittermandelöl als flüchtige Substanzen mit den Wasserdämpfen über, während der Rückstand im wesentlichen aus ausgelaugter Zellulose besteht, welche unter dem Namen „Mandelkleie“, *Furfur Amygdalarum*, Verwendung findet.

Die Aqua Amygdalarum amararum ist also im wesentlichen eine Auflösung von ätherischem Bittermandelöl und Blausäure und soll von letzterer 0,1% enthalten. — Eine verdünnte wäßrige Lösung der Blausäure wird erhalten durch Destillation von gelbem Blutlaugensalz (Ferrocyankalium, Kalium ferrocyanatum) mit verdünnter Schwefelsäure. Ueber die Darstellung von Cyaniden aus dem Luftstickstoff vergl. unter Calciumkarbid.

Die wasserfreie Blausäure ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit mit dem charakteristischen Geruche nach bitteren Mandeln, welche sich leicht zersetzt und furchtbar giftige Eigenschaften besitzt. (Gegengmittel: frische Luft, Uebergießen des Kopfes mit kaltem Wasser und innerlich Chlorwasser, im Notfalle Chlorkalk.) Wäßrige Lösungen zersetzen sich leicht unter Bildung von Ameisensaurem Ammoniak.



Die Cyanwasserstoffsäure besitzt nur ein einziges Wasserstoffatom, ist daher eine einbasische Säure. Ihre Salze heißen Cyanide (abweichend von der pharmazeutischen Nomenklatur). Sie entstehen durch Ersetzung des Wasserstoffes der Säure mit Metall.



¹⁾ Glykoside sind organische Verbindungen, welche unter dem Einflusse eines Fermentes oder beim Erwärmen mit verdünnten Säuren in Zucker und gewisse andere Substanzen zerfallen.

Reaktionen. Die Blausäure gibt mit Silbernitrat einen weißen Niederschlag von Silbercyanid AgCN , der in Salpetersäure unlöslich, in Ammoniak dagegen löslich ist. Silbercyanid zersetzt sich beim Erhitzen in Cyan, welches mit purpurvioletter Flamme verbrennt, und in metallisches Silber, welches zurückbleibt. (Unterschied von dem sehr ähnlichen Silberchlorid AgCl , welches unzersetzt schmilzt.) — Versetzt man eine blausäurehaltige Flüssigkeit mit einigen Tropfen Eisenoxydulsalzlösung (*Ferum sulfuricum*) und ein wenig Eisenoxydsalzlösung (*Liquor Ferri sesquichlorati*), hierauf mit einem Ueberschuß von Aetzkalilauge, so entsteht nach dem Ansäuern der Flüssigkeit mit Salzsäure ein blauer Niederschlag von Berliner Blau. — Dampft man eine neutrale (event. mit Ammoniak neutralisierte) blausäurehaltige Flüssigkeit mit einigen Tropfen gelben Schwefelammoniums auf dem Wasserbade zur Trockne, so gibt der filtrierte wäßrige Auszug des Rückstandes mit einem Tropfen Eisenchlorid (*Liquor Ferri sesquichlorati*) eine intensiv rote Färbung, welche auf der Bildung von Schwefelcyaneisen (Rhodaneisen) beruht.

Karbide. Mit einigen Elementen (Metallen und Nichtmetallen) vereinigt sich der Kohlenstoff zu Verbindungen, welche Karbide genannt werden, z. B. Calciumkarbid CaC_2 . Diese Karbide werden erhalten durch Zusammenschmelzen von Kohle und den betreffenden Elementen oder ihren Oxyden bei hohen Temperaturen (im elektrischen Ofen erzeugt man Temperaturen von $3500\text{--}4000^\circ\text{C}$). Einige dieser Karbide haben praktische Bedeutung. Sie werden bei den betreffenden anderen Elementen abgehandelt werden.

Silizium.

Silicium. Si = 28,4. *Verf.*

Das Silizium (der Kieselstoff) ist in der Natur außerordentlich weit verbreitet; zwar nicht in freiem Zustande, aber in Form von Kieselsäure oder kieselsauren Salzen ist es fast in jedem Ackerboden enthalten und bildet einen wesentlichen oder zufälligen Bestandteil fast aller Mineralien. Von den wichtigsten Verbindungen, in denen es vorkommt, seien folgende angeführt: Quarz, Bergkristall (Amethyst und Rauchtöps sind gefärbte Bergkristalle), Feuerstein, Achat, sämtlich SiO_2 , ferner in Verbindung mit Tonerde im Ton, Lehm, in der Porzellanerde, im Feldspat, Granit und in vielen anderen Mineralien.

Das freie Silizium wird erhalten durch Erhitzen von Siliziumfluorid SiF_4 mit metallischem Natrium: $\text{SiF}_4 + 4\text{Na} = 4\text{NaF} + \text{Si}$. Es existiert in zwei allotropen Modifikationen, als amorphes und kristallisiertes Silizium. Die amorphe Modifikation verbrennt beim Erhitzen an der Luft zu Siliziumdioxid, die kristallisierte wird bei der gleichen Operation nicht verändert. Von den Verbindungen des Siliziums sollen als für uns wichtig nur einige sauerstoffhaltige erwähnt werden:

Siliziumdioxid, SiO_2 , Kieselsäureanhydrid. Kommt in der Natur vor als Bergkristall, Quarz, Quarzsand, Kiesel, und kann künstlich durch Verbrennen von amorphem Silizium oder durch Glühen der Kieselsäuren erhalten werden.

Das künstlich dargestellte Siliziumdioxid ist ein weißes Pulver, welches in Wasser und in Säuren unlöslich ist. Nur Fluorwasserstoffsäure (Flußsäure HF) löst es auf und bildet damit das gasförmige „Siliziumfluorid“ SiF_4 . Hierauf beruht die Anwendung der Flußsäure zum Ätzen von Glas. Von ätzenden Alkalien wird es beim Kochen unter Bildung kieselaurer Salze gelöst; die kristallisierten Modifikationen der Kieselsäure werden jedoch bei der gleichen Behandlung nicht angegriffen. — Dagegen werden alle kieselartigen Verbindungen durch Schmelzen mit kohlen-sauren oder ätzenden Alkalien in lösliche Salze der Kieselsäuren verwandelt („aufgeschlossen“). Aus Kieselsäureanhydrid SiO_2 besteht auch die sog. Infusorienerde (der Kieselgur), welche durch die Kieselpanzer abgestorbener Diatomeen gebildet wird.

Neuerdings ist es gelungen, Kieselsäure (Quarz) im Knallgasgebläse zu schmelzen und aus dem geschmolzenen Quarz (kleine Gefäße herzustellen, welche von hoher Widerstandsfähigkeit gegen Chemikalien und gegen Temperatureinflüsse sind. Nur für analytisch-chemische Zwecke benützt.

Orthokieselsäure, SiO_4H_4 , ist wie die Orthokohlensäure nicht bekannt, wohl aber kennt man einige Salze von ihr. Ihr inneres Anhydrid, die Metakieselsäure SiO_3H_2 , wird als gallertartige Masse durch Versetzen eines kiesel-sauren Salzes (z. B. Wasserglas) mit einer stärkeren Säure (HCl , H_2SO_4) erhalten. Frisch gefällt ist sie in Wasser löslich, verwandelt sich aber nach längerem Stehen oder rascher beim Erhitzen der wäßrigen Lösung unter Wasserabspaltung in eine weniger lösliche Modifikation. Die Metakieselsäure ist eine zweibasische Säure; sie bildet aber vorzugsweise neutrale Salze. Dieselben werden schlechthin als Silikate bezeichnet.

Von wichtigen Salzen der Metakieselsäure seien erwähnt das Kalium-, Natrium- und Bleisilikat. Erstere beiden werden erhalten durch Schmelzen von Kieselsäureanhydrid mit Kaliumkarbonat bzw. Natriumkarbonat; ihre Lösungen sind unter dem Namen Kaliwasserglas SiO_3K_2 und Natronwasserglas SiO_3Na_2 auch in der Pharmazie bekannt. Das Bleisilikat SiO_3Pb wird durch Schmelzen von Bleioxyd mit Kieselsäureanhydrid erhalten und ist ein wesentlicher Bestandteil des zu optischen Zwecken benutzten Flintglases. Durch Glühen der Metakieselsäure wird das Kieselsäureanhydrid SiO_2 erhalten. $\text{SiO}_3\text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2$.

Die in der Natur vorkommenden Silikate leiten sich nur in geringer Anzahl von der Ortho- und Metakieselsäure her; die meisten derivieren von den komplizierter zusammengesetzten Polykieselsäuren, welche durch Austritt von einem oder mehreren Molekülen Wasser aus mehreren

Molekülen Kieselsäure entstanden gedacht werden können. Im Vorübergehen seien einige derselben angeführt: $\text{Si}_2\text{O}_5\text{H}_2$ (aus $2\text{SiO}_4\text{H}_4$ minus $3\text{H}_2\text{O}$ entstanden), $\text{Si}_2\text{O}_7\text{H}_6$ (aus $2\text{SiO}_4\text{H}_4$ minus H_2O entstanden), $\text{Si}_3\text{O}_8\text{H}_4$ u. s. w.

Die natürlich vorkommenden Silikate, ebenso: Bergkristall, Quarz, Feuerstein u. s. w., finden in der Technik ausgedehnte Anwendung zur Darstellung von Glas, Porzellan, Steingut, Schmuckgegenständen. Natron- und Kaliwasserglas dienen als Füllmaterial in der Seifensiederei und werden in der Chirurgie zur Darstellung von sog. Wasserglasverbänden benützt. Bekannt ist ferner ihre Anwendung zum Kitten von Porzellan- und Glasgegenständen.

Siliziumkarbid, SiC . Ist in reinem Zustande durch direkte Vereinigung der Dämpfe von elementarem Silizium und von Kohlenstoff dargestellt worden. Im reinen Zustande farblose, sehr harte, gegen die meisten Agentien sehr widerstandsfähige Kristalle.

Karborundum ist unreines Siliziumkarbid. Es wird durch Zusammenschmelzen von Kieselsäure und Kohle im elektrischen Ofen dargestellt, $\text{SiO}_2 + 3\text{C} = 2\text{CO} + \text{SiC}$ und bildet braune Kristalle, welche an Härte nur noch vom Diamanten übertroffen werden. Man wendet sie an zum Bearbeiten (Schleifen, Bohren) von Stahl, Glas u. dergl. Dient als Ausgangsmaterial zur Herstellung von künstlichem Graphit, s. S. 134.

II. Die Metalle.

7. Arnold, Supplement. 1. Chemie 7. 206 u. f.

Wie schon beim Eingange des Kapitels über die Metalloide erwähnt wurde, läßt sich weder theoretisch noch praktisch eine scharfe Grenze zwischen den Metallen und Nichtmetallen ziehen. Daher kommt es, daß von einigen Chemikern gewisse Elemente, welche in der Mitte zwischen diesen beiden Klassen stehen, also gleichsam die Verbindungsglieder zwischen ihnen bilden, zu den Metallen gerechnet werden, während sie von anderen unter die Nichtmetalle gezählt werden. Dies gilt besonders von Antimon, Wismut, Bor, Zinn. — Trotzdem aber hat sich bis jetzt die Klassifizierung der Elemente in Metalle und Nichtmetalle, weil sie sich als praktisch bewährte, in ziemlich allen Lehrbüchern erhalten.

Physikalisch sind die Metalle charakterisiert durch eine gewisse Härte, durch ihren Glanz und durch ihre Undurchsichtigkeit. Sie sind ferner gute Leiter der Wärme und der Elektrizität. Chemisch kennzeichnen sie sich dadurch, daß sie Sauerstoffverbindungen (Oxyde) von vorzugsweise basischem Charakter geben. Ihr spez. Gewicht ist ein sehr wechselndes und bewegt sich in sehr großen Zwischenräumen. So ist z. B. das leichteste Metall das Lithium (spez. Gewicht 0,59), das schwerste das Osmium (spez. Gewicht 21,4).

Leichtmetalle. Diejenigen Metalle, deren spez. Gewicht weniger als 5 beträgt, werden leichte genannt. Es gehören hierzu Kalium, Natrium, Lithium, Calcium, Strontium, Baryum, Magnesium, *Aluminium*

*Kristalle: hexagonal
regulär -
Si: hexagonal
S: quadrat*

*Hg ist fast ein einziges
flüssiges Metall.
Alle Metalle sind
schmelzbar:
Hg bei - 40°
Li: 63°*

*Na: 98°
K: 123°
Ca: 1800°
Fe: 1770°
Ni: 1450°
Cr: 2120°*

*Bismut: 268°
Alle Metalle lassen
sich im Sauerstoff
verbrennen. Die
Leichtigkeit entspricht
der Löslichkeit.*

Chemisch charakterisieren die Leichtmetalle sich dadurch, daß sie sich außerordentlich leicht, schon beim Stehen an der Luft, mit Sauerstoff verbinden — sie müssen daher unter Petroleum aufbewahrt werden —, und daß sie das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur mit besonderer Energie zersetzen. Ihre Oxyde und Hydroxyde sind im allgemeinen in Wasser leicht löslich und haben stark basische Eigenschaften. Mit Schwefel vereinigen sie sich zu in Wasser löslichen Sulfiden.

Schwermetalle. Das spez. Gewicht der Schwermetalle ist höher als 5. Sie verbinden sich nicht so leicht mit dem Sauerstoff und zersetzen das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht. Ihre Sauerstoffverbindungen (Oxyde) sind in Wasser schwer löslich oder unlöslich und besitzen weniger stark basischen Charakter. Mit Schwefel vereinigen sie sich zu in Wasser unlöslichen Sulfiden.

Nach ihrem Verhalten gegen Sauerstoff teilt man die Metalle ein in edle und unedle. Edle Metalle sind solche, welche sich nicht direkt mit Sauerstoff verbinden, deren auf Umwegen dargestellte Oxyde bei günstiger Gelegenheit, z. B. beim Erhitzen, ihren Sauerstoff wieder abzugeben suchen. Es werden dazu gerechnet: Quecksilber, Silber, Gold, Platin. Auf dem Verhalten ihrer Oxyde beim Erhitzen beruht die Darstellung des Sauerstoffs beispielsweise aus Quecksilberoxyd und Silberoxyd.

Die unedlen Metalle, wie Eisen, Kupfer, Blei u. s. w., vereinigen sich leicht direkt mit dem Sauerstoff; ihre Oxyde sind auch in höheren Temperaturen beständig.

Allgemeine, wichtige Eigenschaften der Metalle sind ihre Geschmeidigkeit und Zähigkeit. Die meisten, wie Gold, Silber, Kupfer, Zinn, lassen sich zu dünnen Blättchen ausschlagen und zu dünnem Draht ausziehen; nur einige, wie Wismut, sind spröde und können deshalb gepulvert werden.

Alle Metalle können durch Hitze geschmolzen werden; viele schon bei relativ niedrigen Temperaturen, wie Blei, Zinn, Wismut, einige erst bei den höchsten bis jetzt erreichbaren, z. B. Platin erst im Knallgasgebläse.

Hervorzuheben ist ferner die Eigenschaft der Metalle, sich in flüssigem Zustande miteinander zu Legierungen vereinigen zu lassen. Die Natur der Legierungen ist noch nicht völlig aufgeklärt. So viel aber steht fest, daß sie nicht in allen Fällen bloße mechanische Mischungen, sondern sehr oft chemische Verbindungen darstellen. Letzteres ist beispielsweise für die Legierungen des Silbers mit Blei nachgewiesen. Legierungen des Quecksilbers mit anderen Metallen heißen Amalgame. So ist z. B. das bekannte Zinnamalgam eine Legierung von Zinn mit Quecksilber. — Aus den Amalgamen kann das Quecksilber durch bloßes Erhitzen abgetrennt werden. Darauf gründen sich die Verfahren zur Gewinnung

einiger Metalle (Silber, Gold) durch Ausziehen mit Quecksilber, ferner die sog. Feuervergoldung.

Die Gruppe der Alkalimetalle.

Zu den Alkalimetallen werden gerechnet die Elemente Kalium, Natrium und Lithium. Dieselben zeigen sowohl im elementaren Zustande als auch in ihren Verbindungen manche Uebereinstimmung.

Die freien Metalle werden schon durch den Sauerstoff der Luft leicht oxydiert, sie zersetzen Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Energie und müssen daher unter Petroleum aufbewahrt werden. *haben für Alkalibevorgung*

Ihre Oxyde und Hydroxyde sind in Wasser leicht löslich, die wäßrigen Lösungen derselben besitzen stark basische, laugenhafte Eigenschaften. *für Verfabung flüchtig*

Die Karbonate, Sulfate und Phosphate charakterisieren sich durch ihre relativ leichte Löslichkeit in Wasser.

Kalium.

Kalium. K = 39,15.

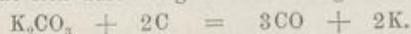
Handl. 2. 286. Reptat.

F. W. Schmidt 2. 68

Das Kalium kommt in der Natur in freiem Zustande nicht vor, in Form von Verbindungen dagegen ist es weit verbreitet. So findet es sich an Kieselsäure gebunden im Feldspat Si_3O_8AlK und im Glimmer. Durch Verwitterung dieser Gesteine gelangen die Kaliumverbindungen in die Ackerkrume und werden aus dieser von den Pflanzen aufgenommen, in deren Asche sie nachgewiesen werden können. Deshalb ist das Kalium besonders ein Bestandteil der Landpflanzen. Gewisse Pflanzen, z. B. Buchen, Zuckerrüben, Zichorie, Tabak, sind sehr reich an Kaliumverbindungen. Von den natürlich vorkommenden Kaliumverbindungen sind besonders wichtig die folgenden, namentlich in Staßfurt sich findenden: Sylvin KCl , Karnallit $KCl \cdot MgCl_2 + 6H_2O$; außerdem ist das Kalium noch in Form von Kaliumchlorid KCl im Meerwasser enthalten. *ausgew.*

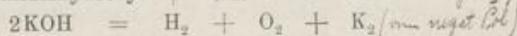
*Schmit: K₂SO₄ + MgSO₄ + 6H₂O
Karnit: K₂SO₄ + MgSO₄ + 6H₂O*

Das metallische Kalium wurde im Jahre 1807 von Davy durch Zersetzung von Aetzkali mittels des elektrischen Stromes erhalten. Später und bis in die letzte Zeit wurde es fabrikmäßig in der Weise gewonnen, daß man Weinstein (*Tartarus depuratus*) verkohlte und den kohligen Rückstand, der im wesentlichen ein inniges Gemenge von Kaliumkarbonat und fein verteilter Kohle ist, aus schmiedeeisernen Gefäßen (gebrauchten Quecksilberflaschen) bei Weißglut destillierte. Die dabei stattfindende Umsetzung läßt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



Das gebildete Kalium entwich dampfförmig und wurde unter Steinöl (*Petroleum*) verdichtet. Um es zu reinigen, wurde es, mit Steinöl befeuchtet, nochmals rektifiziert. Die Darstellung ist nicht ganz ungefährlich, da sich oftmals leicht explodierende Körper bilden. *ausgew. Kaliumchlorid (KCl) 6.*

Gegenwärtig wird das metallische Kalium nach dem Castnerschen Verfahren durch Elektrolyse von Kaliumhydroxyd: *aus Kaliumhydroxyd oder Kaliumcyanid*



dargestellt.

Das Kalium ist ein silberweißes Metall, bei gewöhnlicher Temperatur ist es wachweich und läßt sich leicht schneiden, bei 0° C. ist es spröde, bei 62,5° C. schmilzt es. Es kann in einer sauerstofffreien Atmosphäre *erhalten*

destilliert werden und bildet dann grünliche Dämpfe. An der Luft oxydiert es sich außerordentlich schnell, so daß dieses Metall im allgemeinen stets mit einer Schicht von Oxyd bezw. Karbonat (entstanden aus dem Oxyd durch Aufnahme von CO_2 aus der Luft) bedeckt ist; nur ganz frische Schnittflächen haben Metallglanz. Wird Kalium auf Wasser geworfen, so zersetzt es dasselbe mit großer Energie, der freigewordene Wasserstoff entzündet sich und brennt, da stets etwas Kalium verdampft, mit violetter Flamme; s. S. 33. *Gay-Lussac, 1, 86, bei 670° all'ignina, Strumpf feinfarb.*

Bei dem Experimentieren mit Kalium ist die allergrößte Vorsicht anzuempfehlen, da dieses Metall noch mehr wie das Natrium zu Explosionen neigt; durch umhergespritzte Kaliumstückchen erzeugte Wunden heilen außerordentlich schwierig; auch das Einatmen von Kaliumdämpfen, die sich bei solchen Operationen stets entwickeln, ist schädlich und kann unangenehme Affektionen der Atmungsorgane im Gefolge haben. — Aufbewahrung unter Petroleum.

Die Salze des Kaliums lassen sich sämtlich vom Kaliumoxyd K_2O ableiten; in ihnen tritt das Kalium durchweg als einwertiges Element auf.

Kaliumoxyd, K_2O , wird angeblich erhalten durch Erhitzen von metallischem Kalium in trockener Luft und bildet eine graue kristallinische Masse, die sich in Wasser zu Kaliumhydroxyd auflöst. $\text{K}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{KOH}$.

Kaliumhydroxyd, KOH , *Kalium hydricum* oder *causticum*, Aetzkali.

Zur Darstellung dieses Präparates werden 2 Tl. Pottasche in 12 Tl. Wasser gelöst. Man läßt einige Tage absetzen, gießt die klare Flüssigkeit durch ein leinenes Kolatorium, erhitzt sie zum Sieden und trägt nun allmählich einen Brei aus 1 Tl. frischgebranntem Aetzkalk und 4 Tl. Wasser ein. Das Kochen wird so lange fortgesetzt, bis eine abfiltrirte Probe mit Säuren nicht mehr aufbraust. Der dabei stattfindende Vorgang ist folgender: Das Kaliumkarbonat (die Pottasche) und der Aetzkalk wirken in der Weise aufeinander ein, daß sich unlösliches Calciumkarbonat und lösliches Kaliumhydroxyd bilden.



Kaliumkarbonat. Calciumhydroxyd.

Man läßt nun einige Tage bei möglichstem Luftabschluß absetzen, zieht die klare Flüssigkeit ab und dampft sie ein. Das Eindampfen kann anfangs in eisernen Gefäßen geschehen, muß aber, weil eine konzentrierte Kaliumhydroxydlösung Eisen aufnimmt, schließlich in silbernen Gefäßen zu Ende geführt werden. Um die letzten, sehr hartnäckig anhaftenden Spuren Wasser zu entfernen, wird das trockne Salz bis zum Schmelzen erhitzt (in silbernen Kesseln) und das zum pharmazeutischen Gebrauche bestimmte meist in silberne oder versilberte Lapisformen ausgegossen. Es kommt dann als „Kalium causticum fusum in baculis“ in Form runder Stangen in den Handel und bildet weiße, sehr hygroskopische, die tierische Haut stark ätzende Massen. —

Das gewöhnliche Kalium causticum des Handels wird aus roher Pottasche und rohem Aetzkalk dargestellt und enthält die in diesen Rohprodukten enthaltenen Verunreinigungen, im wesentlichen Kaliumchlorid,

Kaliumsulfat und Kaliumnitrat. Für die meisten technischen Zwecke ist ein solches Präparat vollkommen ausreichend; zum Medizinal- und analytischen Gebrauche jedoch darf nur ein fast reines Kalihydrat angewendet werden. Man kann es erhalten, indem man reine Pottasche und reinen Aetzkalk (*Calcaria usta e marmore*) zur Darstellung benützt. Bequemer jedoch läßt sich dieses reinere Präparat auf folgende Weise erlangen: Man löst käufliches Aetzkali in möglichst wasserfreiem Alkohol, läßt einige Zeit absetzen, gießt die klare Flüssigkeit ab, destilliert die Hauptmenge des Alkohols ab, bringt den Rückstand zur Trockne und schmilzt ihn. Man erhält so ein fast reines Aetzkali, da die Verunreinigungen sich in Alkohol nicht lösen (*Kali causticum alkohole depuratum*).

Sehr erhebliche Mengen von Kaliumhydroxyd werden gegenwärtig durch Elektrolyse von Kaliumchlorid gewonnen:

1. $\text{KCl} = \text{Cl} + \text{K}$.
2. $\text{K}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H} + 2\text{KOH}$.

Prüfung. Werden 2 ccm der mit verdünnter Schwefelsäure hergestellten Lösung (1 = 20) mit 2 ccm konz. Schwefelsäure gemischt und mit 1 ccm Ferrosulfatlösung überschichtet, so soll sich keine braune Zone bilden (Salpetersäure). — Ein zu hoher Gehalt an Kaliumchlorid wird in der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung durch Silbernitrat, ein zu hoher Gehalt an Kaliumsulfat in der auf gleiche Weise angesäuerten Lösung durch Baryumnitrat nachgewiesen. Geringe Mengen dieser Verunreinigungen sind gestattet. Ueber die Gehaltsbestimmung s. Maßanalyse.

Kocht man eine Lösung von 1 g Kaliumhydroxyd in 10 ccm Wasser mit 15 ccm Kalkwasser und filtriert, so soll das Filtrat, in überschüssige Salpetersäure gegossen, Gasblasen von Kohlensäure nicht entwickeln, d. h. das Kaliumhydroxyd soll nur eine begrenzte Menge und zwar 4,16—4,65% Kaliumkarbonat enthalten, wie unter stöchiometrischen Beispielen näher ausgeführt ist. Siehe dort. 1559.

Das Aetzkali ist ein sehr empfindlicher Körper; er zieht aus der Luft begierig Feuchtigkeit und Kohlensäure an und verwandelt sich durch letztere allmählich in Kaliumkarbonat. Man muß das Aetzkali daher in sehr gut verschlossenen Gefäßen aufbewahren. Zweckmäßig ist es, die Stopfen der Gefäße mit Paraffin zu überziehen. Soll Aetzkali geschmolzen werden, so erfolgt dies in Gefäßen aus Eisen, zweckmäßiger noch in solchen aus Silber.

Liquor Kali caustici des Arzneibuchs, gewöhnlich Aetzkalilauge oder Kalilauge genannt, ist eine 15%ige Lösung von Aetzkali in destilliertem Wasser, welche zweckmäßig durch Auflösen des geschmolzenen Präparates dargestellt wird. Das spez. Gewicht der Lösung soll 1,138—1,140 betragen. Die Prüfung erfolgt genau so, wie es oben für das feste Kaliumhydrat angegeben wurde. Auch dieses Präparat ist sorgfältig aufzubewahren, umsomehr, als durch Hineinfallen von Staub leicht eine Verunreinigung mit Ammoniak verursacht wird. Man entfernt diese eventuell durch Aufkochen der Kalilauge.

Das Aetzkali findet in der Technik ausgedehnte Verwendung; insbesondere dient es zur Darstellung der weichen oder Kaliseifen.

In chemischer Beziehung ist es eine starke Base. Es bläut rotes Lackmuspapier und bildet mit allen Säuren wohlcharakterisierte Salze. Die wäßrige Lösung hat stark ätzende Eigenschaften, zerstört die Haut,

Zellulose etc. und kann daher im konzentrierten Zustande nicht durch Papier, wohl aber durch Asbest oder Glaswolle filtriert werden. Uebrigens greift konzentrierte Kalilauge bei längerer Einwirkung selbst Glas an.

Kaliumchlorid, KCl , Chlorkalium, *Kalium chloratum*, kommt in der Natur als Sylvin und, mit Magnesiumchlorid verbunden, im Karnallit ($KCl \cdot MgCl_2 + 6H_2O$) vor. Im reinen Zustande wird es dargestellt durch Neutralisieren von reinem Kaliumkarbonat mit reiner Salzsäure. Es stellt in trockenem Zustande ein weißes, hygroskopisches, in Wasser leicht lösliches Pulver oder würfelförmige Kristalle dar, findet aber in der Medizin nur selten Verwendung. Man verwechsle es nicht mit chlorsaurem Kali, d. i. „Kaliumchlorat“, s. S. 61.

Kaliumbromid und Kaliumjodid sind bereits bei Brom S. 65 und Jod S. 67 besprochen worden.

Kaliumsulfat, K_2SO_4 , *Kalium sulfuricum*, schwefelsaures Kali, kommt in einigen Mineralwässern, z. B. denen von Karlsbad, vor und wird in reinem Zustande erhalten durch Neutralisieren von Kaliumkarbonat mit verdünnter Schwefelsäure. Es bildet harte, weiße Kristalle, die in 10 Tl. kaltem oder 4 Tl. siedendem Wasser löslich sind und kein Kristallwasser enthalten. Das käufliche Salz wird als Nebenprodukt bei vielen chemischen Prozessen gewonnen und enthält stets geringe Mengen von Calcium- und Natriumverbindungen; die letzteren sind durch die gelbe Flammenreaktion zu erkennen.

Prüfung. Die 5%ige wäßrige Lösung reagiere neutral (Unterschied von dem sauren Kaliumsulfat). — Sie werde weder durch Schwefelwasserstoff (Dunkelfärbung = Blei oder Kupfer), noch durch Ammonoxalat (weißer N. = Kalk), noch durch Silbernitrat (Chlorkalium), noch durch Natriumphosphat (Magnesiumsalze) verändert. — 20 ccm der 5%igen Lösung sollen durch Zusatz von 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort verändert werden (sofortige Blaufärbung = Eisen).

Außer diesem neutralen Kaliumsulfat existiert noch ein saures Kaliumsulfat $KHSO_4$, Kaliumbisulfat, *Kalium bisulfuricum*. Man erhält es durch Einwirkung überschüssiger Schwefelsäure auf die meisten Kaliumverbindungen, z. B. Kaliumkarbonat, Kaliumchlorid u. a. Es reagiert stark sauer und gibt beim Glühen Schwefelsäureanhydrid SO_3 ab.

Kaliumnitrat, KNO_3 , *Kalium nitricum*, Salpeter, kommt fast überall, aber nur in geringen Mengen, im Ackerboden vor. Es entsteht immer, wenn stickstoffhaltige organische Substanzen bei Gegenwart von Kaliumkarbonat verwesend. Die Darstellung des Kalisalpers geschah früher fast ausschließlich in den sog. Salpeterplantagen, welche vorzugsweise in den warmen Gegenden, wo der Fäulnisprozeß viel schneller als in kalten Zonen verläuft, angelegt wurden:

A. Plantagensalpeter. Stickstoffhaltige tierische Abfälle, wie Blut, Fleisch, Horn, Haare u. a., werden mit Mergel, Bauschutt, Holzasche und anderen kalihaltigen Stoffen gemischt zu großen Haufen aufgeschüttet und von Zeit zu Zeit mit Urin oder Mistjauche angefeuchtet. Infolge der Verwesung der stickstoffhaltigen tierischen Ab-

$K_2CO_3 + HCl =$
 $2KCl + H_2O + CO_2$

$K_2CO_3 + H_2SO_4 =$
 $2KHSO_4 + H_2O + CO_2$

fälle bei Gegenwart von Kaliverbindungen bildet sich unter diesen Umständen, wahrscheinlich unter Mitwirkung von Mikroorganismen (*Bacillus nitrificans*) allmählich Salpeter. Nach 2–3 Jahren wird die obere, besonders salpeterreiche Schicht dieser Haufen entfernt und mit Wasser ausgelaugt. Die Lauge, welche neben Kaliumnitrat noch die Nitrate des Calciums und des Magnesiums enthält, wird mit Kaliumkarbonat versetzt, bis diese Verunreinigungen in Form von Karbonaten ausgefällt sind. Aus der Salpeterlösung erhält man durch Eindampfen den „Rohsalpeter“, welcher meist eine bräunliche Farbe besitzt und mit Kaliumchlorid, Natriumsulfat und Natriumnitrat verunreinigt ist. Zum pharmazeutischen Gebrauche darf nur ein ganz reiner Salpeter verwendet werden. Man erhält ihn aus dem Rohprodukt durch mehrfache gestörte Kristallisation aus heißem Wasser (Raffinieren).

B. Konversionsalpeter. Große Mengen Kalisalpeter werden gegenwärtig in Deutschland durch Umsetzen (d. i. Konversion) von Natriumnitrat mit Kaliumchlorid dargestellt.



Man mischt siedend heiße Lösungen von 85 Tl. Natriumnitrat und 74,5 Tl. Kaliumchlorid und dampft die Mischung ein, bis sie das spez. Gewicht 1,50 hat. Das sich nunmehr in der Hitze in würfelförmigen Kristallen zuerst ausscheidende Natriumchlorid wird mechanisch entfernt, hierauf die Lösung wieder auf das spez. Gewicht 1,50 eingedampft. Beim Erkalten kristallisiert alsdann Kaliumnitrat heraus.

Der reine Salpeter gelangt in den Handel entweder in Form großer, säulenartiger Kristalle oder als schneeweißes, zartes Kristallmehl. Letzteres backt, falls es nicht ganz rein, sondern mit Natronsalpeter verunreinigt ist, zu großen Klumpen zusammen.

Er löst sich in etwa 4 Tl. kaltem Wasser und weniger als 0,5 Tl. siedendem Wasser, in Alkohol ist er unlöslich. Die wässrige Lösung gibt, mit einem Ueberschuß von Weinsäure versetzt, einen weißen, kristallinischen Niederschlag von saurem weinsaurem Kalium und nimmt beim Vermischen mit konzentrierter Schwefelsäure und Ferrosulfatlösung eine braunschwarze Färbung (durch die vorhandene Salpetersäure bewirkt) an. Kaliumnitrat schmilzt bei etwa 350°; bei höherer Temperatur zerfällt es in Kaliumnitrit und Sauerstoff.

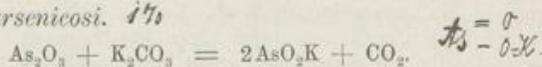
Prüfung. Die 5%ige wässrige Lösung sei neutral und werde weder durch Schwefelwasserstoff (Metalle, z. B. Kupfer), noch, nach Zusatz von Ammoniakflüssigkeit, durch Ammoniumoxalat (Calciumsalze) oder durch Natriumphosphat (Magnesiumsalze), noch durch Baryumnitrat (weiße Trübung oder N. von Sulfaten herührend), noch durch Silbernitrat (weißer N. Chloride) verändert. — 20 ccm der 5%igen Lösung sollen durch 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht verändert werden (Blaufärbung = Eisen). — Gibt man in ein mit Schwefelsäure ausgespültes Probierrohr 1 ccm konz. Schwefelsäure und streut 0,1 g Kaliumnitrat darauf, so soll die Säure hierdurch nicht gefärbt werden. (Grünfärbung zeigt chloresaures Kalium an.)

Der Salpeter findet in der Technik ausgedehnte Anwendung. Die Hauptmenge wird zur Darstellung des (nicht rauchfreien) schwarzen Schießpulvers, welches aus Salpeter, ^{25%}Kohle ^{13%} und Schwefel ^{11,2%} besteht, verbraucht. Die Versuche, den billigeren Natronsalpeter zur Schießpulverfabrikation zu benutzen, scheiterten bisher daran, daß dieser letztere Körper leicht Feuchtigkeit anzieht.

Kaliumnitrit, KNO_2 , *Kalium nitrosum*, salpetrigsaures Kalium, erhält man durch Schmelzen des Kaliumnitrats, am besten unter

Zusatz eines leicht oxydierbaren Metalls, z. B. Blei oder Zink. Die Schmelze wird mit Alkohol ausgezogen, welcher nur das Kaliumnitrit löst. Mit Säuren gibt dieses Salz, wie alle Nitrite, freies Salpetrigsäureanhydrid N_2O_3 . Das Kaliumnitrit ist übrigens stets in den bisweilen noch als Handverkaufsartikel vorrätigen Salpeterkügelchen, *Kalium nitricum rotulatum*, enthalten.

Kaliummetarsenit, $KAsO_2$, *Kalium arsenicosum*, arsenigsaures Kalium, kann erhalten werden durch Sättigen von Arsenigsäureanhydrid mit einer Kaliumkarbonatlösung. Es bildet den wirksamen Bestandteil des *Liquor Kalii arsenicosi*. 47%



Kaliumsilikat, K_2SiO_3 , *Kalium silicicum*, wird durch Schmelzen von Kieselsäureanhydrid (Quarz, Feuerstein etc.) mit Kaliumkarbonat erhalten. Die wäßrige Lösung heißt Kaliwasserglas. Ihre Anwendung zum Kitten und zu Verbänden etc. beruht darauf, daß durch die Kohlensäure der Luft unter Bildung von Kaliumkarbonat allmählich wieder freie Kieselsäure abgeschieden wird, welche nach und nach in eine in Wasser unlösliche Modifikation übergeht. $K_4O_3 + K_2O = K_2O_2 + CO_2$

Kaliumkarbonat, K_2CO_3 , kohlensaures Kalium, Pottasche, bildet den Hauptbestandteil der Asche aller Landpflanzen und wurde früher ausschließlicly durch Auslaugen derselben mit Wasser gewonnen. Besonders reich an Kaliumkarbonat ist die Asche des Buchenholzes, der Zuckerrüben, des Tabaks und der Weintrester. Je nach dem Reinheitsgrade werden verschiedene Sorten von Pottasche unterschieden.

Kalium carbonicum crudum, rohe Pottasche. Die Gewinnung derselben aus Holzasche ist natürlich nur in solchen Gegenden lohnend, in denen das Holz einen niedrigen Wert hat, also z. B. in Mähren, Ungarn, Illyrien, Rußland, Nordamerika u. s. w.

Die geschätzteste Pottasche war früher die aus Illyrien stammende. Sie wird dort in der Weise gewonnen, daß man Holzasche, namentlich Buchenasche, mit Wasser bis zur Erschöpfung auslaugt und die roh filtrierte Lauge durch Eindampfen konzentriert. Die weniger leicht löslichen Salze, wie Kaliumsulfat, Kaliumphosphat, läßt man auskristallisieren und dampft die an Kaliumkarbonat verhältnismäßig reichen Mutterlauge bis zur Trockne ein. Der Rückstand wird zur Zerstörung der beigemengten organischen Substanzen in Flammöfen erhitzt, bis er eine annähernd ungefärbte weiße Masse darstellt. — Die so gewonnene rohe Pottasche, *Cinere clavellati*, wird noch warm in Fässer abgefüllt und als illyrische Pottasche in den Handel gebracht. Sie bildet weiße, oder grünlichweiße (von einem Gehalt an Mangan herührend) zusammengesinterte Massen, welche stellenweise durch beigemengte Kohle etwas grau gefärbt sind. Sie enthält durchschnittlich etwa 80% Kaliumkarbonat, außerdem noch Natriumkarbonat, Kaliumchlorid, Kaliumsulfat und geringe Mengen Kieselsäure.

Gegenwärtig ist jedoch die Produktion von Pottasche nicht ausschließlicly mehr auf die Gewinnung aus den Holzaschen angewiesen. Man hat vielmehr gelernt, das Kaliumkarbonat, und zwar in erheblich reinerem Zustande, als Nebenprodukt einiger Industrien und endlich auch aus den in reichlicherer Menge vorkommenden mineralischen Kaliumsalzen zu gewinnen.

Pottasche aus Schlempekohle. Bei der Gewinnung des Zuckers aus Zucker-

rüben, scheidet sich der konzentrierte Zuckersaft in zwei Teile, einen kristallisierenden, die Moscovade, welcher aus Rohrzucker besteht, und einen nicht kristallisierenden, die Melasse, welche neben Zucker namentlich die anorganischen Salze (Kaliumsalze) der Rüben enthält. Durch Gärung der Melasse gewinnt man aus dem in ihr enthaltenen Zucker Alkohol (Melassespiritus). Der nach dem Gärungs- und Destillationsprozeß hinterbleibende Rückstand, die Schlempe, ist reich an Kaliumverbindungen und wird gewöhnlich auf Pottasche verarbeitet. Zu diesem Zwecke bringt man sie zur Trockne. Durch Glühen des Rückstandes erhält man die sog. Schlempekohle, der man durch Auslaugen mit Wasser die Pottasche entzieht. Die so gewonnene Pottasche enthält bis zu 95% Kaliumkarbonat.

3) Pottasche aus Schafwollschweiß. Die Schafwolle gibt an Wasser neben einem eigentümlichen Fette (Wollfett, in reinem Zustande Lanolin genannt) erhebliche Mengen von Kaliumverbindungen ab. Da die Wolle vor ihrer Verarbeitung von dem Fett unter allen Umständen durch einen Waschprozeß befreit werden muß, so bildet sie eine Quelle zur Gewinnung nicht unbedeutender Mengen von Pottasche. Die Waschwässer der Wollwäschereien werden zur Trockne verdampft. Der Rückstand liefert beim Glühen Leuchtgas und Pottasche.

4) Mineralische Pottasche. Durch die Bemühungen von Vorster und Grüneberg ist es gelungen, nach einem dem Leblancschen Sodaprozeß nachgebildeten Verfahren das in Staßfurt in reichen Lagern vorkommende Kaliumchlorid in Pottasche umzuwandeln: Das Kaliumchlorid wird durch Einwirkung von Schwefelsäure zunächst in Kaliumsulfat übergeführt. Dieses wird alsdann durch Glühen mit Calciumkarbonat (Kreide) und Kohle in Kaliumkarbonat verwandelt, welches durch Auslaugen der Schmelze gewonnen wird, s. Soda. Das auf diese Weise gewonnene Produkt ist verhältnismäßig rein und enthält bis zu 95% Kaliumkarbonat.

5) Elektrolytische Pottasche. Große Mengen von Pottasche werden zur Zeit auch auf elektrolytischem Wege gewonnen. Durch Elektrolyse von Kaliumchlorid gewinnt man zunächst Kaliumhydroxyd (s. S. 31). Die Lösung des letzteren wird durch Neutralisation mit Kohlensäure in Kaliumkarbonat übergeführt und dieses zur Trockne gebracht.

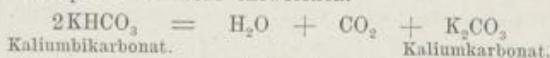
Die rohe Pottasche des Arzneibuches bildet ein weißes, trockenes, körniges Pulver oder weiße Salzmassen, welche in gleichviel Wasser fast vollkommen löslich sind. Die Lösung reagiert stark alkalisch. Die 5%ige Lösung gibt auf Zusatz eines Ueberschusses von Weinsäure unter Aufbrausen einen weißen, kristallinischen Niederschlag von saurem weinsaurem Kalium. An Kaliumkarbonat soll die rohe Pottasche mindestens 90% enthalten. Ueber die maßanalytische Bestimmung s. Maßanalyse.

Den Anforderungen des Arzneibuches wird eine aus Holzäsche gewonnene Pottasche im Durchschnitt überhaupt nicht genügen. Die aus Schafwollschweiß und Schlempekohle dargestellte dürfte in den meisten Fällen, die mineralische und elektrolytische Pottasche dagegen werden stets probehaltig sein.

Kalium carbonicum purum, reines Kaliumkarbonat, neutrales kohlen-saures Kali. Aus der rohen Pottasche läßt sich durch Umkristallisieren reines Kaliumkarbonat nicht gewinnen; die verunreinigenden Salze (Kaliumchlorid, Kaliumsulfat und Natriumkarbonat) begleiten das Kaliumkarbonat hartnäckig und lassen sich wohl etwas vermindern, aber nie ganz entfernen. So wurde früher ein Kalium carbonicum depuratum genanntes Präparat gewonnen, indem man rohe Pottasche mit zur völligen Auflösung unzureichenden Mengen Wasser

behandelte und die Lösungen nach dem Absetzen und Filtrieren eindampfte; dasselbe enthielt jene Verunreinigungen in geringerem Maße, konnte auf diesem Wege aber nicht völlig von ihnen befreit werden. — Sehr leicht dagegen gelingt die Darstellung eines reinen Kaliumkarbonats durch Glühen von reinem Kaliumbikarbonat.

Darstellung. In einer Porzellanschale oder in einem blanken eisernen Kessel wird reines Kaliumbikarbonat in dünner Schicht ausgebreitet und unter Umrühren erhitzt, bis Wasserdämpfe nicht mehr entweichen.



Diese Methode ist darum sehr vorteilhaft, weil Kaliumbikarbonat ausgezeichnet kristallisiert, daher leicht in reinem Zustande erhalten werden kann.

Bevor sich diese Darstellungsweise einbürgerte, wurde das Kaliumkarbonat aus Weinstein gewonnen. Ein Gemisch von 2 Tl. Weinstein und 1 Tl. Kalisalpeter wurde zu einem Haufen aufgeschüttet und entzündet. Der kohlige Rückstand wurde mit Wasser ausgezogen, die Lösung lieferte beim Eindampfen Kaliumkarbonat, welches man mit dem Namen *Kalium carbonicum e Tartaro* zu bezeichnen pflegte. Indessen enthalten so dargestellte Präparate stets etwas Cyankalium, welches sich durch Einwirkung der ausgeschiedenen Kohle auf die Salpetersäure des Kaliumnitrates bei Gegenwart von Kaliumkarbonat bildete.

Das reine Kaliumkarbonat ist ein weißes, hygroskopisches Salz, welches sich in einem gleichen Teil Wasser zu einer klaren, alkalisch reagierenden Flüssigkeit auflöst. In Alkohol oder Aether ist es unlöslich. In 100 Tl. soll es mindestens 95 Tl. reines Kaliumkarbonat enthalten. Die wässrige Lösung gibt beim Zusatz eines Ueberschusses von Weinsäure einen weißen, kristallinischen Niederschlag von saurem weinsaurem Kalium.

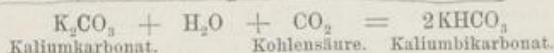
Prüfung. Eine kleine Probe des Salzes auf Platindraht in eine nicht leuchtende Flamme gebracht, soll derselben sofort eine violette Färbung erteilen, die Flamme darf höchstens vorübergehend gelb gefärbt erscheinen (Natriumkarbonat). — Die 5%ige wässrige Lösung soll durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden (Braunfärbung = Kupfer oder Blei, Schwarzfärbung = Eisen). — Wird 1 ccm der 5%igen Lösung in 10 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalsilbernitratlösung gegossen, so muß ein gelblichweißer Niederschlag von Silberkarbonat entstehen, der sich bei gelindem Erhitzen nicht dunkler färben soll (unterschweifligsaure Salze; dieselben geben beim Erwärmen mit Silbernitrat braunschwarzes Schwefelsilber Ag_2S). — Mit wenig Ferrosulfat- und Eisenchloridlösung gemischt und gelinde erwärmt, hierauf mit Salzsäure übersättigt, soll Blaufärbung nicht entstehen (Cyankalium, welches unter diesen Bedingungen Berlinerblau bildet). — 2 ccm einer mit verdünnter Schwefelsäure hergestellten Lösung des Salzes sollen, nach Vermischen mit 2 ccm konz. Schwefelsäure und Ueberschichtung mit 1 ccm Ferrosulfatlösung eine gefärbte Zone nicht geben (Kaliumnitrat). — Die 5%ige Lösung mit Essigsäure übersättigt, soll weder durch Schwefelwasserstoffwasser (weißer N. = Zink) noch durch Baryumnitratlösung (weißer N. = Schwefelsäure) verändert, die mit verdünnter Salpetersäure übersättigte 5%ige Lösung durch Silbernitratlösung nach 2 Minuten nicht mehr als opalisierend getrübt werden (Chlor). — 20 ccm der wässrigen, mit Salzsäure übersättigten Lösung (1 = 20) sollen durch 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht verändert werden (Blaufärbung = Eisen; Rotfärbung = Kupfer). Ueber die Gehaltsbestimmung s. Maßanalyse.

Die Pottasche findet in der Technik ausgedehnte Verwendung, z. B. zur Darstellung von Kaliumhydrat bzw. Kalilauge, ferner als Ausgangsmaterial für die verschiedensten Kaliumverbindungen, z. B. gelbes Blut-

laugensalz. Große Mengen dienen in der Glasfabrikation zur Herstellung des schwer schmelzbaren (Kali-)Glases.

Liquor Kalii carbonici. Eine filtrirte Lösung von 11 Tl. reinem Kaliumkarbonat in 20 Tl. Wasser wird erforderlichenfalls durch Verdünnen mit Wasser auf das spez. Gewicht von 1,330—1,334 gebracht. 3 Tl. der Lösung enthalten 1 Tl. Kaliumkarbonat. Eine farblose, klare Flüssigkeit, die auf Reinheit, wie unter Kalium carbonicum purum angegeben, zu prüfen ist.

Kaliumbikarbonat, KHCO_3 , Kalium bicarbonicum, saures kohlenensaures Kalium, wird durch Einleiten von reiner Kohlensäure in eine mässig konzentrierte Lösung von Kaliumkarbonat erhalten.



Das gebildete Kaliumbikarbonat fällt, da es in Wasser weniger löslich ist wie das Kaliumkarbonat, als kristallinisches Pulver aus, welches durch Umkristallisieren gereinigt wird. Das Kaliumbikarbonat bildet farblose, luftbeständige, nicht hygroskopische Kristalle, welche sich in etwa 4 Tl. Wasser langsam auflösen. Die Lösung reagiert schwach alkalisch. In Alkohol ist das Salz fast unlöslich. Wird es mit Säuren zusammengebracht, so erfolgt Kohlensäureentwicklung unter stürmischem Aufbrausen. — Ein Ueberschuß von Weinsäure erzeugt in der wässrigen Lösung unter Aufbrausen einen weißen, kristallinischen Niederschlag von saurem weinsaurem Kalium. Die wässrige Lösung gibt beim Erhitzen bis zum Sieden Kohlensäure ab, indem das Kaliumkarbonat in Kaliumsesquikarbonat $\text{CO}_3\text{K}_2 + 2\text{CO}_3\text{HK} + \text{aq.}$ übergeht. Es sind daher Lösungen von Kaliumbikarbonat stets bei mittlerer Temperatur anzufertigen. Beim Glühen verwandelt es sich unter Abgabe von Wasser und Kohlensäure in Kaliumkarbonat (s. oben).



Prüfung. Die 5%ige wässrige Lösung soll, mit Essigsäure übersättigt, weder durch Baryumnitratlösung (weißer N. = Schwefelsäure) noch durch Schwefelwasserstoffwasser (weißer N. = Zink, dunkler N. = Kupfer, Blei) verändert und nach Uebersättigen mit Salpetersäure durch Silbernitratlösung nicht mehr als opalisierend getrübt werden (Chloride, die in Spuren zugelassen sind). — 20 cem der 5%igen wässrigen Lösung sollen nach dem Uebersättigen mit Salzsäure durch 0,5 cem Kaliumferrocyanidlösung nicht verändert werden (Blaufärbung = Eisen, Rotfärbung = Kupfer). — 100 Tl. Kaliumbikarbonat sollen, ohne sich zu schwärzen (organische Substanzen), beim Glühen 69 Tl. Rückstand hinterlassen; die Theorie verlangt 69,03 Tl.

F. Stodd analyt. Reaktionen auf Kaliumverbindungen.
Chemie S. 45

Alle Kaliumverbindungen färben, auf einem Platindraht in die nicht leuchtende Flamme gebracht, diese violett. Bei gleichzeitiger Gegenwart von Natrium betrachtet man die Flammenfärbung durch ein (blaues) Kobaltglas. Die gelbe Natriumflamme wird absorbiert, während die Kaliumflamme rötlich durchleuchtet. — Ferner geben alle Kaliumverbindungen, mit Weinsäure im Ueberschuß versetzt, einen in Wasser schwer löslichen Niederschlag. Diese Lösungen sind mit Salinnacetat zu versetzen, hat die Prüfung auf Kaliumbikarbonat.

*Flammenfärbung
nach oben löst
gelblich bei
Lösung gelb!*

*Kaliumhydrogensulfid KHS. mit verdünnter Essig. Bitterkeit von KOH mit H₂S.
 beim Erhitzen des Lös. es färbt manne Krystalle (braun gelblich) der Formel KHS + H₂O.*

Natrium.

155

Wismuthsulfat gibt beim Erhitzen ein weißes Pulver v. Wismuthkaliumtrisulfat.

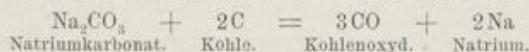
lichen weißen kristallinischen Niederschlag von saurem weinsaurem Kalium $C_4H_4O_6K_2$
 (Kalium bitartaricum oder Tartarus depuratus). Zum Gelingen dieser
 Reaktion ist aber unbedingt ein Ueberschuß von Weinsäure erforderlich,
 da das neutrale weinsaure Kalium (Kalium tartaricum) in Wasser außer-
 ordentlich leicht löslich ist. — ³Platinchlorid erzeugt in nicht zu verdünnten,
 neutralen oder sauren Lösungen einen gelben kristallisierten Nieder-
 schlag von Kaliumplatinchlorid K_2PtCl_6 , der in heißem Wasser leicht, in
 kaltem schwer, in Alkohol oder Aether aber nicht löslich ist. *Best. Lösung. mit HCl versetzen.*

*4) Natriumpikrat fällt gelblich kristall. Kaliumpicrat $C_{12}H_5NO_7K$.
 Natriumpikrat. färbt sich gelblich. *Bläuen in ammoniakalischer Lösung. (204) auf bei diesen verfahren**

Natrium. Na = 23,05.

Das Natrium ist in der Natur weit verbreitet. Es bildet als Koch- *Salzsulfat*
 salz NaCl einen wesentlichen Bestandteil des Meerwassers und kommt *in Kristallen*
 in mächtigen Lagern, die wahrscheinlich durch Austrocknen von Meeren
 entstanden sind, als Steinsalz vor. Außerdem ist es in vielen Silikaten *(Natr. Silikat in*
 und in dem auf Island vorkommenden Kryolith $AlF_3 \cdot 3NaF$ enthalten. *Mineralien)*

Das metallische Natrium wurde auf gleiche Weise wie das
 Kalium von Davy zuerst erhalten und wurde bis vor kurzem analog dem
 Kalium durch Glühen eines innigen Gemisches von Natriumkarbonat mit
 Kohle in eisernen Gefäßen (Quecksilberflaschen) gewonnen. *Flammenfärbung*
hier ist.



Neuerdings wird es nach folgenden Methoden in großem Umfange dargestellt:

1. Nach Castner: Durch Erhitzen von Kohlenstoffeisen mit Aetznatron
 $3NaOH + FeC_2 = Fe + CO + CO_2 + 3H + 3Na$
2. Nach Netto: Durch Einwirkung glühender Kohle auf geschmolzenes Aetz-
 natron
 $4NaOH + 2C = CO + 2H_2 + CO_2Na_2 + 2Na$
3. Elektrolytisch durch Elektrolyse von Natriumhydroxyd
 $2NaOH = H_2 + O_2 + Na_2$

Es ist in seinen physikalischen Eigenschaften dem Kalium sehr ähn-
 lich, schmilzt bei 97,5° C. und verwandelt sich bei Rotglut in einer sauer-
 stofffreien Atmosphäre in einen farblosen Dampf. Wasser wird durch
 Natrium gleichfalls schon in der Kälte zersetzt; der freiwerdende Wasser-
 stoff entzündet sich aber nur dann, wenn man die Bewegung des Na-
 triumstückchens (welche Abkühlung bedingt) hemmt. Die Flamme des
 Wasserstoffs erscheint durch flüchtige Natriumverbindungen gelb gefärbt.

Vergl. S. 54. *Ölflammen. weislich, weißlich kristall. spez. Gew. 1,97*

Das Natrium findet ausgedehnte Verwendung in der synthetischen
 Chemie; außerdem wird es verwendet zur Herstellung von Natriumsuper-
 oxyd. Aufbewahrung: Vorsichtig unter Steinöl.

Die Salze des Natriums lassen sich von dem Oxyd Na_2O ableiten; in ihnen allen fungiert das Natriumatom einwertig.

Natriumoxyd, Na_2O , wird angeblich durch Erhitzen von metallischem Natrium mit Natriumhydroxyd im Wasserstoffstrome erhalten: $\text{Na} + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{O} + \text{H}$. Durch Wasseraufnahme geht es in Natriumhydroxyd über: $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH}$. Indessen ist es nicht ganz sicher, ob die so erhaltene Substanz auch wirklich Natriumoxyd ist.

Natriumhydroxyd, NaOH , *Natrium hydricum* oder *causticum*, Aetznatron, wird, wie beim Aetzkali genauer angegeben ist, auf analoge Weise durch Kochen einer Lösung von Natriumkarbonat mit Aetzkalk erhalten. Es wird ferner in bedeutenden Mengen bei der Sodafabrikation als Nebenprodukt gewonnen. Endlich gewinnt man gegenwärtig große Mengen durch elektrolytische Zersetzung des Kochsalzes (s. S. 40). Ganz reines Natriumhydroxyd (*Natrium hydricum e Natrio*) erhält man durch Eintragen von metallischem Natrium in Wasser. In seinen Eigenschaften steht es dem Aetzkali sehr nahe, und beide Präparate werden in der chemischen Analyse im allgemeinen promiscue angewendet (s. S. 148).

Das Arzneibuch hat als *Liquor Natri caustici* eine Lösung von Aetznatron in Wasser aufgenommen, welche bei einem spez. Gewicht von 1,168—1,172 etwa 15% Natriumhydroxyd enthält. Die Untersuchung auf Reinheit geschieht, wie unter Kali causticum angegeben.

Natriumsuperoxyd, *Natrium hyperoxydatum*, Na_2O_2 , wird durch Verbrennen von metallischem Natrium im Luftstrome dargestellt und bildet ein hellgelbes Pulver. Es gibt die Hälfte seines Sauerstoffs sehr leicht ab, wirkt daher oxydierend. Es entzündet schon bei bloßer Berührung viele organische Verbindungen, ferner Phosphor u. dergl. und ist mit größter Vorsicht, etwa wie Kaliumchlorat (s. S. 62) zu behandeln. Es wird zur Zeit fabrikmäßig hergestellt. Es findet in der Technik als Bleichmittel (wie Wasserstoffsperoxyd) und Oxydationsmittel Verwendung.

Natriumchlorid, NaCl , *Natrium chloratum*, Chlornatrium, Kochsalz, ist in der Natur sehr verbreitet und zu 2 bis 3% im Meerwasser enthalten. Es findet sich ferner in mächtigen Lagern (bei Staßfurt, Wieliczka und Cordova) als Steinsalz, *Sal gemmae*, und ist in Auflösung enthalten in den aus solchen Lagern austretenden Quellen oder Salzsolen (z. B. Salzkammergut, Reichenhall, Halle).

Gewinnung. 1. In den sog. Salzgärten aus dem Meerwasser. Dieses Verfahren läßt sich mit Vorteil nur an den in warmen Gegenden gelegenen Meeresküsten ausführen. Man läßt zur Zeit der Flut Meerwasser in breite, flache Bassins (Salzgärten) abfließen und überläßt es dort der freiwilligen Verdunstung. Das so erhaltene Produkt ist das sog. Seesalz, *Sal marinum*. — 2. Steinsalz wird, namentlich wenn es sehr rein vorkommt, entweder hüttenmännisch abgebaut oder durch einen Auslaugungsprozeß gewonnen. Man bohrt zu letzterem Zwecke in die Steinsalzlager große Löcher und füllt sie mit Wasser. Wenn das Wasser sich nach einiger Zeit mit Salz gesättigt hat, wird es ausgepumpt und durch Gradiieren das Kochsalz gewonnen. Durch Gradiieren wird auch das Kochsalz aus den Salzsolen dargestellt.

3. Die Salzsolen enthalten meist nicht so viel Kochsalz, daß dessen Gewinnung durch direktes Abdampfen (mittels) Feuerung lohnend wäre. Man konzentriert daher die Solen vor dem Abdampfen in den Gradiierwerken.

*Amorphes Superoxyd
(s. S. 62)
verw. hier 11.
gekocht, zerlegt
nicht.*

*11. 11.
11. 11.*

gesch
der
hind
und
folgt
fließ
Grad
auf

Natr
unre

filtri
Salz
fällt
dure
erha
sich
gesä
rauc

lige

beste

Pulv

Was

merk

Was

salz

Koch

unen

salz

char

nitra

Salp

freier

weder

N. =

Schw

von A

durch

Lösun

durch

Größ

Letztere bestehen aus hohen Gestellen (Fig. 24), in welchen Reisigbündel D aufgeschichtet sind. Mittels eines Pumpwerkes wird die Sole in den Kasten A oberhalb der Reisigwände hinaufgehoben und sickert langsam durch die Reiser nach unten hindurch. — Da der Wind zu den Gradierwerken von allen Seiten freien Zutritt hat, und die Sole auf diese Weise der Luft eine sehr große Oberfläche darbietet, so erfolgt erhebliche Verdunstung des Wassers, und die in den unteren Kasten K abfließende Sole ist konzentrierter als die oben zugeführte. Nötigenfalls wird das Gradieren wiederholt; schließlich werden die konzentrierten Solen durch Abdampfen auf freiem Feuer zur Kristallisation gebracht.

Das Kochsalz des Handels ist nie ganz rein, sondern enthält stets Natriumsulfat und Magnesiumchlorid. Ein mit letzterem erheblich verunreinigtes Kochsalz ist feucht anzufühlen und klumpt leicht zusammen.

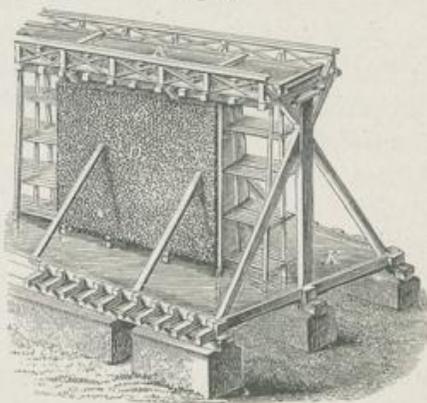
Ganz reines Kochsalz stellt man am bequemsten dar, indem man in filtrierte gesättigte Kochsalzlösung gasförmige Salzsäure leitet. Das in Salzsäure schwer lösliche Kochsalz fällt als feines Pulver aus und wird durch Umkristallisieren völlig rein erhalten. Kleine Mengen stellt man sich auch dar durch Fällen einer gesättigten Kochsalzlösung mit reiner rauchender Salzsäure.

Das reine Kochsalz bildet würfelige Kristalle oder ein aus solchen bestehendes trocknes, kristallinisches Pulver. Es löst sich in 2,7 Tl. Wasser mittlerer Temperatur; bemerkenswert ist es, daß heißes Wasser nicht erheblich mehr Kochsalz löst als kaltes. In Alkohol ist es unlöslich. Der Geschmack des Kochsalzes ist der bekannte salzige, der uns dasselbe als ein geradezu unentbehrliches Genußmittel erscheinen läßt. Eine kleine Menge Kochsalz in die nichtleuchtende Flamme eingeführt, erteilt derselben eine charakteristische gelbe Färbung. Die wäßrige Lösung gibt mit Silbernitrat einen weißen, käsigen Niederschlag von Silberchlorid AgCl , der in Salpetersäure unlöslich, in Ammoniakflüssigkeit aber löslich ist.

Prüfung. Die 5%ige wäßrige Lösung sei neutral. (Saure Reaktion kann von freier Salzsäure, alkalische von Natriumkarbonat herrühren.) — Sie werde weder durch Schwefelwasserstoffwasser (schwarzer N. = Kupfer, Blei, weißer N. = Zink), noch durch Baryumnitrat (Schwefelsäure), noch durch verdünnte Schwefelsäure (weißer N. = Strontium- oder Baryumsalze), noch nach Zusatz von Ammoniakflüssigkeit durch Ammoniumoxalat (Calciumverbindungen) oder durch Natriumphosphat (Magnesiumsalze) verändert. — 20 ccm der 5%igen Lösung sollen durch 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht gebläut werden (Eisen durch Bildung von Berlinerblau).

Das Kochsalz ist ein für das Leben ganz unentbehrlicher Körper. Große Quantitäten werden als würzende Zugabe zu Speisen, d. h. als Ge-

Fig. 24.



nußmittel verbraucht. Die gänzliche Entziehung des Kochsalzes übt auf den tierischen Organismus einen schädigenden Einfluß aus. Tiere, welchen man lange Zeit Kochsalz vorenthalten hatte, stürzten sich, wenn es ihnen alsdann wieder gereicht wurde, mit förmlicher Gier auf dasselbe und vertilgten es in außergewöhnlichen Mengen (Salzhunger der Tiere). Uebrigens wird fast die Gesamtmenge des dem Organismus zugeführten Kochsalzes durch den Urin wieder abgeschieden (cf. Wasser S. 52). — In der Technik findet es gleichfalls ausgedehnte Verwendung, z. B. zur Gewinnung von Soda und Salzsäure und zum Aussalzen der Seifen und Farbstoffe. Für technische Zwecke wird denaturiertes Kochsalz zu niedrigerem Preise verkauft, desgleichen zum Gebrauch für Tiere. Physiologische Kochsalzlösung enthält 0,6% Kochsalz.

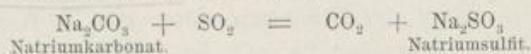
Natriumbromid, NaBr, *Natrium bromatum*, Bromnatrium, wird dem Bromkalium analog (s. dieses S. 65) entweder durch Auflösen von Brom in heißer Natronlauge und Glühen des trocknen Rückstandes mit Kohle, oder durch Umsetzung einer Eisenbromürbromidlösung (Fe_3Br_8) mit Natriumbikarbonat erhalten. Bei mittlerer Temperatur kristallisiert es in schiefen rhombischen Säulen mit 2 Mol. H_2O ; aus heißen Lösungen erhält man es wasserfrei in würfelförmigen Kristallen.

Nach dem Arzneibuche soll es ein weißes, an trockner Luft beständiges, kristallinisches Pulver sein, das sich in 1,2 Tl. Wasser oder 5 Tl. Weingeist löst. Mittels eines Platindrahtes in eine nicht leuchtende Flamme gebracht, erteilt es dieser eine intensiv gelbe Färbung. Durch ein blaues (Kobalt-) Glas betrachtet, soll die Flamme nur vorübergehend rotviolett erscheinen. (Die violette Kaliumflamme wird von dem blauen Glase durchgelassen, die gelbe Natriumflamme aber zurückgehalten; es ist also hier auf einen zu hohen Gehalt an Kaliumbromid Rücksicht genommen.) Wird die wäßrige Lösung mit wenig Chlorwasser und etwas Chloroform geschüttelt, so färbt sich das letztere rotbraun durch das in Freiheit gesetzte Brom.

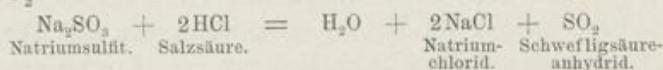
Prüfung. Wird zerriebenes Natriumbromid auf einer weißen Porzellanfläche ausgebreitet und mit verdünnter Schwefelsäure befeuchtet, so soll es sich nicht sofort gelb färben (Natriumbromat; nach einiger Zeit entsteht auch bei einem ganz reinen Präparat Gelbfärbung infolge der Oxydation durch die Luft). — Natriumbromid auf feuchtes, rotes Lackmuspapier gebracht, soll dieses an den Berührungstellen nicht sofort violettblau färben (Natriumkarbonat). — Die 5%ige Lösung soll weder durch Schwefelwasserstoffwasser (dunkle Färbung = Kupfer, Blei), noch durch Baryumnitratlösung (weißer N. = Schwefelsäure), noch durch verdünnte Schwefelsäure (Gelbfärbung = bromsaures Natrium NaBrO_3 ; weißer N. = Baryumsalze, weil das Bromnatrium bisweilen auch aus Baryumbromid und Natriumsulfat dargestellt wird) verändert werden. — 20 ccm der 5%igen, mit etwas Salzsäure angesäuerten Lösung sollen durch 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht gebläut werden (Eisen durch Bildung von Berlinerblau). — Ueber die Gehaltbestimmung s. Maßanalyse.

Na₂SO₃ + 7H₂O Natriumsulfid, Na_2SO_3 , *Natrium sulfurosum*, schwefligsaures Natrium, wird durch Neutralisieren einer konzentrierten Natriumkarbonat-

lösung mit Schwefligsäureanhydrid erhalten und bildet farblose Prismen, welche 7 Mol. Kristallwasser enthalten.

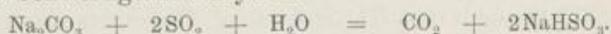


Dieses Salz entwickelt auf Zusatz von Säuren Schwefligsäureanhydrid SO_2 .



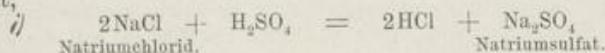
Aus diesem Grunde ist es von dem Arzneibuche als bequemer Ersatz der schwefligen Säure unter die Reagentien aufgenommen worden. — Wegen seiner antiseptischen Eigenschaften wird das Salz unter dem Namen „Konservesalz“ oder „Meatpreserve“ als Konservierungsmittel für gehacktes rohes Fleisch verwendet. Dieser Zusatz ist indessen auf Grund des Fleischbeschaugesetzes verboten worden. Das Salz findet u. a. auch Anwendung in der Photographie.

Natriumbisulfit, *Natrium bisulfurosum*, saures schwefligsaures Natrium, NaHSO_3 . Zur Darstellung übersättigt man eine Lösung von 1 Tl. kristallisiertem Natriumkarbonat in 2 Tl. warmem Wasser mit Schwefligsäureanhydrid.

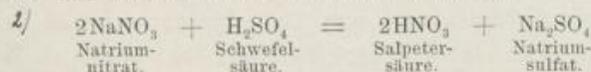


Beim Erkalten kristallisiert das Salz in kleinen glänzenden Prismen. In den Handel gelangt es (meist in konzentrierter Lösung) unter dem Namen „Leukogen“ zum Bleichen der Wolle. Das trockene Salz wird in der Photographie benützt.

Natriumsulfat, Na_2SO_4 , *Natrium sulfuricum*, schwefelsaures Natrium, Glaubersalz (*Sal mirabile Glauberi*). Dieses Salz wird im großen durch Erhitzen von Natriumchlorid mit Schwefelsäure dargestellt,



und in der Großtechnik bei vielen Operationen als Zwischen- oder Nebenprodukt gewonnen, z. B. bei der Sodafabrikation nach dem *Leblancschen* Verfahren aus Kochsalz und Schwefelsäure, bei der Darstellung der Salpetersäure aus Natriumnitrat und Schwefelsäure.



Kleinere Mengen eines ganz reinen Präparates stellt man zweckmäßig durch Sättigung von reinem Natriumkarbonat mit verdünnter reiner Schwefelsäure dar.

Läßt man eine Lösung von Natriumsulfat bei gewöhnlicher Temperatur verdampfen, so scheiden sich aus ihr große, durchsichtige Prismen von der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ ab; es ist das im Handel gewöhnlich unter dem Namen Glaubersalz vorkommende Präparat.

F. W. Schmidt
1891.

2) Kochsalz aus NaCl , H_2SO_4 in H_2O lösen
erhalten Na_2SO_4 + H_2O

2) $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$

3) $\text{Ag}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaCl} = 2\text{AgCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ (zum Bleichen in Lufttrocknung) bei niedriger Temperatur.

4 33°C. lösen
100g H₂O
327g Na₂SO₄
+ 10 H₂O

Dieses Salz zeigt in Bezug auf seine Löslichkeit in Wasser ein interessantes Verhalten: Das Maximum seiner Löslichkeit in Wasser liegt nämlich bei 33° C. Bei dieser Temperatur lösen 100 Tl. Wasser = 327 Tl. des mit 10H₂O kristallisierenden Salzes. Unterhalb wie oberhalb dieser Temperatur nimmt die Löslichkeit bedeutend ab. So lösen 100 Tl. Wasser bei 30° C. nur 200 Tl., bei 50° C. nur 263 Tl. dieses Salzes. Eine bei 33° C. gesättigte Lösung von Natriumsulfat nennt man eine übersättigte. Sie zeigt beim bloßen Stehen keine Neigung zum Kristallisieren. Bringt man in dieselbe aber einen festen Körper hinein, rührt man also z. B. mit einem Glasstabe um oder trägt einen Glaubersalzkristall ein, so erstarrt die Flüssigkeit plötzlich zu einem aus kleinen Glaubersalzkriställchen bestehenden dicken Brei. — Bei 10° C. kristallisiert bisweilen aus solchen übersättigten Lösungen ein Salz von der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$.

Das von dem Arzneibuche aufgenommene Präparat ist das unter gewöhnlichen Verhältnissen erhaltene Salz von der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$. Es bildet große farblose Kristalle von salzigem, kühlendem Geschmack, die an der Luft leicht verwittern. Beim Erwärmen schmelzen sie in ihrem Kristallwasser. Sie lösen sich in 3 Tl. kaltem oder 0,3 Tl. Wasser von 33° C. oder 0,4 Tl. siedendem Wasser (s. vorher) auf; in Weingeist sind sie unlöslich. Eine Probe des Salzes färbt die nicht leuchtende Flamme gelb; in der wässrigen Lösung erzeugt Baryumnitrat einen weißen, in Säuren unlöslichen Niederschlag von Baryumsulfat.

Prüfung. Wird 1 g vorher entwässertes und zerriebenes Natriumsulfat mit 3 cem Zinnchlorürlösung geschüttelt, so soll im Laufe einer Stunde Braunfärbung nicht eintreten (Arsen, welches aus der zur Bereitung benützten Schwefelsäure stammen könnte). — Die 5%ige Lösung sei neutral (saure Reaktion = freie Schwefelsäure, alkalische = Natriumkarbonat) und werde weder durch Schwefelwasserstoffwasser (dunkle Färbung = Kupfer, Blei) noch nach Zusatz von Ammoniakflüssigkeit durch Natriumphosphatlösung verändert (weißer N. = Magnesiumsalze, z. B. Bittersalz). Auf Zusatz von Silbernitratlösung soll die 5%ige wässrige Lösung innerhalb 5 Minuten eine Veränderung nicht erleiden (weiße Trübung = Chloride, besonders Natriumchlorid). — 20 cem der 5%igen Lösung sollen durch Zusatz von 0,5 cem Kaliumferrocyanidlösung nicht verändert werden (Blaufärbung = Eisen, Rotfärbung = Kupfer).

Da das kristallisierte Natriumsulfat an der Luft sehr leicht verwittert, d. h. sein Kristallwasser zum Teil abgibt, so ist es in gut verschlossenen Gefäßen an einem kühlen Standorte, am besten im Keller aufzubewahren.

Natrium sulfuricum siccum. Gröblich zerstoßenes Natriumsulfat (von großen Kristallen herrührend, nicht von dem fein kristallisierten Glaubersalz) wird einer 25° C. nicht übersteigenden Temperatur ausgesetzt, bis es mit weißem Pulver bedeckt erscheint und dann bei 40—50° C. getrocknet, bis es etwa die Hälfte seines Gewichtes an Wasser verloren hat. Alsdann schlage man es durch ein Sieb.

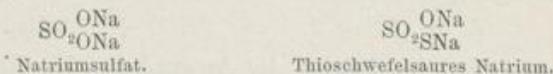
Dieses Präparat entspricht etwa der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$; da es aus der Luft leicht wieder Feuchtigkeit anzieht, so ist es sorgfältig verschlossen aufzubewahren. Es ist zu verwenden, wenn *Natrium sulfuricum* zu Pulvermischungen verschrieben wird.

Natriumbisulfat, NaHSO_4 , *Natrium bisulfuricum*, saures Natriumsulfat, wird erhalten durch Einwirkung von überschüssiger Schwefelsäure auf das neutrale Salz,



Es unterscheidet sich von dem neutralen Salz durch seine saure Reaktion. Medizinische Verwendung hat dieser Körper bisher nicht gefunden.

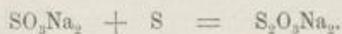
Natriumthiosulfat, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Natriumhyposulfit, *Natrium thiosulfuricum* oder *subsulfurosum*, unterschwefligsaures Natrium. Dieses Salz läßt sich, wie schon bei der gleichnamigen Säure (s. S. 87) ausgeführt wurde, auffassen entweder als Natriumsulfat, in welchem 1 Atom O durch 1 Atom S ersetzt ist (daher auch der Name Natriumthiosulfat),



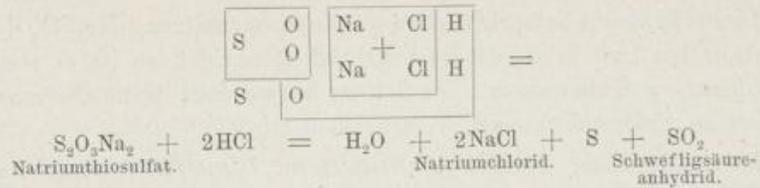
oder als schwefligsaures Natrium, zu welchem 1 Atom S addiert ist. (Von dieser Auffassung leitet sich der Name unterschwefligsaures Natrium her.)



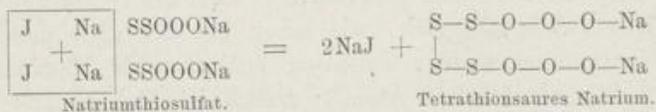
Für die letztere Auffassung spricht namentlich die Bildungsweise dieses Salzes. Man erhält es durch Kochen der wäßrigen Lösung des Natriumsulfits mit Schwefel.



Fabrikmäßig gewinnt man das Natriumthiosulfat durch freiwillige Oxydation der beim *Leblancs*chen Prozeß abfallenden, Calciumsulfid und Calciumoxyd enthaltenden Sodarückstände an der Luft bei Gegenwart von Natriumsalzen (Natriumkarbonat oder Natriumsulfat). Das gebildete Natriumthiosulfat wird mit Wasser ausgelaugt und zur Kristallisation gebracht. Es kristallisiert aus wäßriger Lösung mit 5 Mol. Wasser sehr leicht in reinem Zustande und bildet säulenförmige, durchsichtige, etwas feucht anzufühlende Kristalle, die in Wasser leicht löslich sind. Sie sind dem Verwittern nicht ausgesetzt. Mit Säuren behandelt gibt das Natriumthiosulfat, wie alle Salze der Thioschwefelsäure, nicht die freie Thioschwefelsäure, wie man erwarten sollte, sondern die letztere zerfällt im Momente des Entstehens in Schwefligsäureanhydrid, Schwefel und Wasser.



Auf diesen Zerfall der Thioschwefelsäure sind denn auch die chemischen Eigenschaften des Natriumthiosulfates zurückzuführen. Es ist ein energisches Reduktionsmittel (wie SO_2) und führt z. B. die Halogene Chlor, Brom, Jod in ihre Wasserstoffverbindungen über. Besonders wichtig ist namentlich das Verhalten des Natriumthiosulfates freiem Jod gegenüber. Letzteres wird durch dasselbe unter Bildung von Natriumjodid und tetrathionsaurem Natrium entfärbt, z. B.



Zusammengezogen würde also die Gleichung lauten:



Auf dieser Reaktion beruht die Anwendung des Natriumthiosulfates in der Jodometrie, eine Untersuchungsmethode, die wir in dem Kapitel „Maßanalyse“ näher kennen lernen werden, sowie zur Entfernung von Jodflecken von der Haut und aus Geweben etc. Als wichtig hervorzuheben ist ferner die Eigenschaft des Natriumthiosulfates, Chlorsilber, Bromsilber, Jodsilber und Cyansilber aufzulösen unter Bildung löslicher Doppelsalze, z. B. $\text{S}_2\text{O}_3\text{AgNa}$. (Anwendung i. d. Photographie als Fixiermittel).

Im Arzneibuch dient das Natriumthiosulfat nur zur Darstellung des *Liquor Natrii thiosulfurici* und des *Unguentum Kalii jodati*. In der Therapie wird es, abgesehen von der Homöopathie, kaum verwendet. Um so größer ist aber seine Anwendung in der Technik. Der Pharmazeut benützt es, um Jodflecken zu entfärben, in der Photographie dient es zum Entfernen des nicht reduzierten Chlor-, Brom- und Jodsilbers (Fixiernatron), in der Bleicherei wird es unter dem Namen „Antichlor“ benützt, um das den Geweben anhaftende Chlor vermöge seiner reduzierenden Eigenschaften unschädlich zu machen, d. h. in Chlorwasserstoff, d. i. Salzsäure, überzuführen.

NaNO₃ entfärbt auch
als Na₂S₂O₃.
Natriumnitrat, NaNO_3 , *Natrium nitricum*, Natronsalpeter, Chilesalpeter, kubischer Salpeter. Dieses Salz wird aus dem an der Grenze zwischen Peru und Chile vorkommenden rohen Chilesalpeter durch mehrfache Kristallisation in reinem Zustande erhalten. Es bildet durchsichtige, farblose Rhomboeder, die in 1,2 Tl. Wasser, auch in 50 Tl. Weingeist löslich und mehr als der Kalisalpeter gegen Feuchtigkeit empfindlich sind. Es ist ein heftiges Blutgift; es erzeugt im Blute Methämoglobin.

Prüfung. Die 5%ige wässrige Lösung soll durch Schwefelwasserstoff nicht gefärbt werden (Metallverbindungen, wie Arsen, Kupfer etc.). — Nach Zusatz von Ammoniakflüssigkeit soll weder durch Ammoniumoxalat (Calciumverbindungen), noch durch Natriumphosphat (Magnesiumverbindungen) eine Trübung entstehen. — Die 5%ige Lösung soll weder durch Silbernitratlösung (Natriumchlorid), noch durch Baryumnitratlösung (Natriumsulfat) innerhalb 5 Minuten verändert werden. — 5 ccm derselben Lösung mit verdünnter Schwefelsäure und Jodzinkstärkelösung versetzt, sollen nicht sofort blau gefärbt werden (Natriumnitrit), auch soll die wässrige Lösung, mit wenigen Tropfen Chlorwasser versetzt und mit Chloroform geschüttelt, letzteres nicht violett färben (Natriumjodid). — 20 ccm der gleichen Lösung sollen durch 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht verändert werden (Blaufärbung = Eisen, Rotfärbung = Kupfer).

Der Chilesalpeter findet in der Technik ausgedehnte Verwendung zur Darstellung von Salpetersäure und Schwefelsäure und von Kalisalpeter (s. S. 150). Sehr große Quantitäten werden auch als Düngematerial verbraucht. Zur Fabrikation von Schießpulver eignet er sich seiner hygroskopischen Eigenschaften wegen nicht.

Natriumnitrit, *Natrium nitrosum*, NaNO_2 , salpetrigsaures Natrium. Wird analog dem Kaliumnitrit (s. S. 150) durch Schmelzen von Natriumnitrat mit Blei und Ausziehen der Schmelze mit Wasser dargestellt: $\text{NaNO}_3 + \text{Pb} = \text{NaNO}_2 + \text{PbO}$. Das Salz kommt in Form von Kristallen und als Stäbchen in den Handel. In Wasser leicht löslich unter Temperaturerniedrigung. Die wässrige Lösung läßt auf Zusatz von Säuren (HCl, H_2SO_4) Salpetrigsäureanhydrid entweichen. Anwendung als Arzneimittel, ferner als Reagens, in der Farbstoffpraxis zum „Diazotieren“.

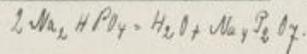
Natriumphosphat, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$, *Natrium phosphoricum*, phosphorsaures Natrium. Von den drei möglichen Salzen der Phosphorsäure (s. S. 111), $(\text{PO}_4\text{H}_2\text{Na})$, PO_4HNa_2 , (PO_4Na_3) , hat das Arzneibuch das Dinatriumorthophosphat PO_4HNa_2 aufgenommen. Dasselbe ist das beständigste unter den Natriumsalzen der Phosphorsäure und kristallisiert bei gewöhnlicher Temperatur mit 12 Mol. H_2O . Kleinere Mengen können durch Neutralisieren von Natriumkarbonat mit Phosphorsäure erhalten werden. Fabrikmäßig wird das Salz aus den Knochen wie folgt dargestellt:

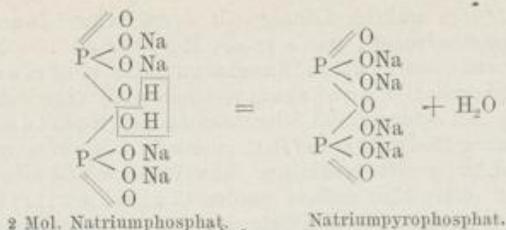
Knochenasche, welche im wesentlichen aus tertiärem Calciumphosphat $(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3$ besteht, wird mit Wasser angerührt und unter Zusatz von $\frac{2}{3}$ ihres Gewichtes konz. Schwefelsäure erhitzt. Die Lösung, welche neben freier Schwefelsäure Phosphorsäure und primäres Calciumphosphat enthält, wird



von dem abgeschiedenen Calciumsulfat (Gips) durch Filtration getrennt. Nach einigen Tagen neutralisiert man in der Siedehitze das saure Filtrat mit Natriumkarbonat, wobei der Kalk als Calciumkarbonat ausfällt, während Natriumphosphat und Natriumsulfat in Lösung bleiben. Beim Verdampfen der Lösung scheidet sich zuerst das Natriumphosphat aus, welches durch mehrfaches Umkristallisieren gereinigt wird.

Das Natriumphosphat kristallisiert mit 12 Mol. H_2O in großen durchsichtigen Prismen, die an der Luft leicht verwittern, und ist in 5—6 Tl. Wasser löslich. Beim Erhitzen schmilzt es gegen 40° , verliert dann sein Kristallwasser und geht bei 300°C . unter extramolekularer Wasserabspaltung in Natriumpyrophosphat $\text{P}_2\text{O}_7\text{Na}_4$ über. (Aufg. in 60 min. Fehle mit H_2O / 10 min beim reinen Fällungspunkt!)





Die wässrige Lösung reagiert schwach alkalisch und gibt mit Silbernitrat einen gelben Niederschlag von Silberphosphat PO_4Ag_3 , der in Salpetersäure, sowie in Ammoniak leicht löslich ist.

Prüfung. Die 5%ige wässrige Lösung soll durch Schwefelwasserstoff nicht gefärbt werden (Metallverbindungen, z. B. Blei, Kupfer, ferner Arsen); mit Salpetersäure angesäuert darf sie nicht aufbrausen (Natriumkarbonat) und alsdann durch Baryumnitrat (Natriumsulfat), oder durch Silbernitrat nach 3 Minuten nicht mehr als opalisierend getrübt werden. Letztere Reaktion wird die Gegenwart von Natriumchlorid anzeigen, da Silberphosphat durch den Zusatz von Salpetersäure in Lösung bleibt. — Wird 1 g vorher entwässertes und zerriebenes Natriumphosphat mit 3 ccm Zinnchlorürlösung geschüttelt, so soll im Laufe einer Stunde eine Färbung nicht eintreten (Braunfärbung = metallisches Arsen, aus der zur Bereitung benützten Schwefelsäure stammend).

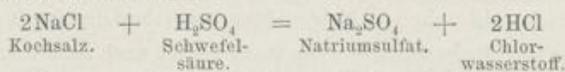
Natriumkarbonat, Na_2CO_3 , *Natrium carbonicum*, kohlen-saures Natrium, Soda. Dieses wichtige Salz kommt vielfach, z. B. in einigen Mineralwassern, natürlich vor. In manchen Gegenden, z. B. in Ungarn und Aegypten, wittert es stellenweise aus dem Erdboden aus; es findet sich ferner in den sog. Natronseen Aegyptens; außerdem ist es in der Asche sämtlicher am Meeresstrande und im Meere wachsenden Pflanzen, namentlich in den zu der Gattung *Salsola* und *Salicornia* gehörenden Arten enthalten. (Die Binnengewächse enthalten meist Kaliumverbindungen, s. S. 146.) Aus der Asche dieser Strandpflanzen, welche an der Küste der Normandie Varech, in Spanien Barilla, in England Kelp hieß, wurde bis zum Jahre 1793 die Soda im wesentlichen durch einen Auslaugungsprozeß gewonnen. Die Menge Soda jedoch, welche so produziert und konsumiert wurde, war, wie leicht begreiflich, des beschränkten Rohmaterials wegen eine verhältnismäßig geringe, und in allen Fällen, wo es irgend anging, wurde statt der Soda die damals wohlfeilere Pottasche in Anwendung gezogen, z. B. bei der Fabrikation der Seife und des Glases. — Während der ersten französischen Revolution trat in dem holzarmen Frankreich infolge stockender Zufuhr vom Auslande ein fühlbarer Mangel an Pottasche ein; die französische Regierung erließ daher einen Aufruf an die französischen Chemiker, zu versuchen, Soda auf künstliche Weise aus leicht beschaffbarem Material darzustellen, um Frankreich so vom Auslande unabhängig zu machen.

Schon im Jahre 1794 wurde der seitens der Regierung hierzu eingesetzten Kommission unter anderen von einem Sodafabrikanten *Löblanc* ein Verfahren zur Darstellung von Soda aus Kochsalz vorgelegt, welches

$\text{O} = \text{O}$
 $-\text{O Na}$
 $-\text{O Na}$

sich als zweckmäßig erwies und bald allgemeine Annahme erlangte. *Leblanc* selbst endete schließlich in einem Armenhause, wo er, wahnsinnig geworden, sich selbst entleibte.

1. *Leblancsoda*. Die Darstellung der Soda nach dem *Leblancschen* Verfahren ist verhältnismäßig einfach: Kochsalz (NaCl) wird durch Einwirkung von Schwefelsäure in Natriumsulfat verwandelt.



Das trockene Natriumsulfat wird alsdann mit Kohle und Calciumkarbonat (Kreide, Kalkstein) gemengt und in Flammöfen geschmolzen, wobei folgende zwei Reaktionen stattfinden: Die Kohle reduziert das Natriumsulfat zu Natriumsulfid, indem sie selbst zu Kohlensäure verbrennt,



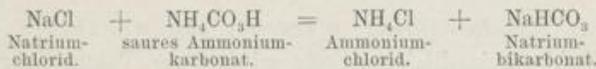
und das so gebildete Natriumsulfid setzt sich mit dem vorhandenen Calciumkarbonat zu Calciumsulfid und Natriumkarbonat um.



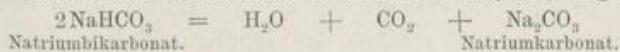
Die aus den Flammöfen kommende „Sodaschmelze“ besteht im wesentlichen aus Soda und einer unlöslichen Verbindung von Calciumsulfid mit Calciumoxyd, außerdem enthält sie noch geringe Mengen anderer Schwefelsalze. Die Schmelze wird nun zerkleinert und mit kaltem Wasser ausgelaugt. (Bei Anwendung von warmem Wasser bilden sich durch Wechselwirkung des Calciumoxydes und Natriumkarbonates nicht unbedeutende Mengen Aetzatron.) Dabei wird nur das Natriumkarbonat gelöst, während die in Wasser unlösliche Verbindung von Calciumoxyd mit Calciumsulfid CaO.CaS — der Sodarückstand — zurückbleibt. Die aus der Natriumkarbonatlösung auskristallisierende Soda wird, um Transportkosten zu sparen, meist sofort zur Trockne gebracht und kommt als calcinierte Soda in den Handel.

Als Nebenprodukte werden bei dem *Leblancschen* Sodaprozeß gewonnen: Salzsäure, welche durch Einwirkung der Schwefelsäure auf das Kochsalz entsteht und in hohen Kokstürmen oder in einem System von *Wulffschen* Flaschen oder Krügen kondensiert wird; ferner thioschwefelsäure (unterschwefligsäure) Salze, welche sich durch freiwillige Oxydation des Sodarückstandes an der Luft bilden (s. S. 161). In einigen Fabriken gewinnt man auch freien Schwefel aus den Sodarückständen wieder und verarbeitet die Calciumverbindungen und die Salzsäure auf Chlorkalk.

2. *Ammoniak soda*. Besonders lästig bei dem *Leblancschen* Sodaprozeß war früher¹⁾ das Auftreten der vielen Nebenprodukte. Die Versuche, die letzteren zu vermeiden, sind schließlich von Erfolg gekrönt worden, und gegenwärtig ist der *Leblancsche* Sodaprozeß durch das sog. *Ammoniak sodaverfahren*, welches besonders von dem Belgier *Solvay* ausgebildet wurde, nahezu verdrängt. Letzteres beruht darauf, daß eine konzentrierte Natriumchloridlösung sich mit saurem Ammoniumkarbonat bei gesteigertem Druck unter Bildung von Ammoniumchlorid zu saurem Natriumkarbonat umsetzt.



Das in Wasser schwer lösliche saure kohlen-saure Natrium fällt als Kristallmehl aus und wird durch Glühen in neutrales Natriumkarbonat (Soda) umgewandelt.



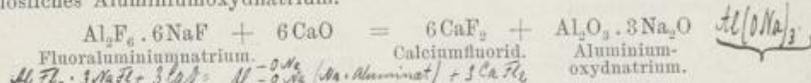
¹⁾ Gegenwärtig bleibt die *Leblancsoda* gerade durch Verwertung ihrer Nebenprodukte (Salzsäure, Chlorkalk) konkurrenzfähig gegenüber der *Ammoniak soda*.

Calciumoxyd
CaO
CaO + CaS
CaO + CaS
CaO + CaS
Solvay
Solvay
Solvay
Solvay
Solvay
Solvay

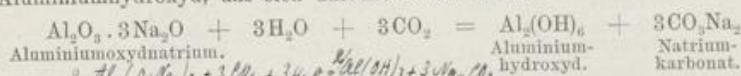
In der Praxis gewinnt man die Kohlensäure durch Glühen von Kalkstein (Calciumkarbonat), also auf billige Weise, und verwandelt das gebildete Ammoniumchlorid durch Erhitzen mit Calciumkarbonat (Kalkstein, Kreide) wieder in Ammoniumkarbonat, so daß theoretisch wenigstens die nämliche Menge Ammoniumkarbonat unbegrenzte Quantitäten Kochsalz in Soda überzuführen vermag.

Versuch. Man versetze 200 ccm einer gesättigten Kochsalzlösung mit 30 ccm Liquor Ammonii caustici duplex und leite Kohlensäure im Ueberschuß ein. Nach einiger Zeit scheidet sich ein aus Natriumbikarbonat bestehender Niederschlag aus.

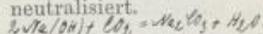
3. Kryolithsoda. Bedeutende Mengen Soda werden auch noch aus dem Kryolith, einem auf Grönland in mächtigen Lagern vorkommenden, aus Fluoraluminium und Fluornatrium $Al_2F_6 \cdot 6NaF$ bestehenden Mineral gewonnen. Der gemahlene Kryolith wird mit Aetzkalk geglüht. Es bilden sich hierbei unlösliches Calciumfluorid und leichtlösliches Aluminiumoxydnatrium.



Die Schmelze wird gepocht, mit Wasser ausgelaut und in die Lösung Kohlendioxid eingeleitet, wodurch sich Natriumkarbonat bildet, das in Lösung bleibt, und Aluminiumhydroxyd, das sich unlöslich abscheidet.



4. Elektrolytische Soda. In großen Mengen wird Soda gegenwärtig auch dadurch gewonnen, daß man Lösungen von Kochsalz der Elektrolyse unterwirft und die hierbei erhaltene Natronlauge mit Kohlensäure neutralisiert.



Durch wiederholtes Umkristallisieren des Rohproduktes wird das reine Natriumkarbonat gewonnen; es kristallisiert bei gewöhnlicher Temperatur mit 10 Mol. Wasser ($Na_2CO_3 + 10H_2O$) in großen farblosen, durchsichtigen Kristallen, die an der Luft leicht verwittern. Es löst sich in 1,6 Tl. kaltem oder 0,2 Tl. siedendem Wasser, in Alkohol ist es unlöslich. Die wäßrige Lösung schmeckt salzig bitter, laugenhaft und reagiert stark alkalisch; auf Zusatz von Säuren zu derselben entweicht Kohlensäure unter Aufbrausen.

Prüfung. Das reine kristallisierte Natriumkarbonat soll 37%, also die theoretische Zahl wasserfreies Natriumkarbonat Na_2CO_3 enthalten. — Die 5%ige wäßrige Lösung soll durch Schwefelwasserstoffwasser (dunkler, schwarzer N. = Kupfer, Blei, Eisen), oder nach dem Ansäuern mit Essigsäure durch Schwefelwasserstoff (Kupfer schwarz, Zink weiß), oder durch Baryumnitrat (Schwefelsäure) nicht verändert werden. — Die mit Salpetersäure angesäuerte Lösung darf auf Zusatz von Silbernitrat nach Verlauf von 10 Minuten nur schwach opaleszieren (Chloride). — Mit Natronlauge erwärmt, soll das Salz Ammoniakgeruch nicht entwickeln (ammoniakhaltige Soda, aus dem Ammoniakverfahren herstammend). Ueber die Gehaltsbestimmung s. Malanalyse.

Natrium carbonicum siccum, entwässertes Natriumkarbonat. Reine kristallisierte Soda wird einer Temperatur von nicht über 25° C. ausgesetzt, bis sie oberflächlich verwittert ist. Dann läßt man sie bei 40—50° C. stehen, bis sie die Hälfte ihres Gewichtes an Wasser verloren hat, und schlägt das erhaltene Pulver durch ein Sieb. Das Präparat besitzt die ungefähre Zusammensetzung $Na_2CO_3 + 2H_2O$. Es zieht aus der Luft leicht Feuchtigkeit an und ist daher wohl ver-

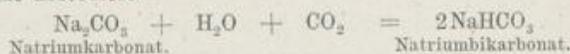
geschlossen aufzubewahren. Dieses Präparat ist zu verwenden, wenn Natrium carbonicum zu Pulvermischungen verordnet ist.

Natrium carbonicum crudum, Soda, ist dem reinen Präparat sehr ähnlich, kommt aber meist in bedeutend größeren Kristallen als dieses in den Handel. Es soll mindestens 32% wasserfreies Natriumkarbonat Na_2CO_3 enthalten. Im übrigen hat es dieselben Eigenschaften wie das vorhergehende reine Natriumkarbonat, ist aber durch wechselnde Mengen von Natriumchlorid, Natriumsulfat, Eisenverbindungen, bisweilen auch durch Arsen verunreinigt. Es wird gegenwärtig in besonderen (örtlichen) Fabriken durch Auflösen von calcinierter Soda in Wasser und Kristallisierenlassen dargestellt.

Die Soda findet im Haushalt und in fast allen chemischen Industriezweigen ausgedehnte Verwendung. Namentlich wird sie bei der Seifenfabrikation zur Darstellung von Aetznatron und bei der Glasfabrikation in großen Quantitäten verbraucht.

Primäres Natriumkarbonat, NaHCO_3 , *Natrium bicarbonicum*, saures kohlensaures oder doppeltkohlensaures Natron.

Darstellung. Man erhält das officinelle Präparat, indem man weite Gefäße mit einer konzentrierten Lösung von reinem Natriumkarbonat beschickt und in diese reines Kohlensäuregas bis zur Sättigung einleitet. Letzteres wird unter Bildung von saurem Natriumkarbonat absorbiert.



Das in Wasser schwerer lösliche Natriumbikarbonat setzt sich krustenförmig an den Wandungen der Gefäße ab; es wird durch Abspülen mit destilliertem Wasser von dem anhaftenden Natriumkarbonat befreit und bei Lufttemperatur, am besten im Kohlensäurestrom, getrocknet.

Es bildet weiße, luftbeständige kristallinische Massen, bezw. Krusten von schwach alkalischem Geschmack und ist in 12 Tl. Wasser löslich; in Weingeist ist es unlöslich. Beim Erhitzen verwandelt es sich unter Abgabe von Kohlensäure und Wasser in Natriumkarbonat. Auch in wässriger Lösung gibt es beim Erhitzen Kohlensäure ab und geht in Natriumsesquikarbonat (anderthalbfach kohlensaures Natrium, s. unten) über. Daraus ergibt sich die Regel, daß Lösungen von Natriumbikarbonat stets auf kaltem Wege zu bereiten sind. Es ist ferner darauf hinzuweisen, daß zur Darstellung des Pulvers stets die lufttrockenen Kristalle zu verwenden sind; künstliche Erwärmung des Natriumbikarbonates ist zu vermeiden, weil sie Verluste an Kohlensäure zur Folge hat.

Prüfung. Eine kleine Probe, in eine nichtleuchtende Flamme eingeführt, soll dieser gelbe Färbung erteilen. Durch ein Kobaltglas betrachtet soll die Flamme höchstens vorübergehend rötlich gefärbt erscheinen (Kaliumverbindungen). — 1 g Natriumbikarbonat, im Probierröhrchen erhitzt, soll Ammoniakgeruch nicht entwickeln (etwa gegenwärtiges Ammoniak würde zeigen, daß das Präparat nach dem Solvay'schen Sodaverfahren hergestellt wurde, s. S. 165). — 100 Tl. des zuvor über Schwefelsäure getrockneten Salzes sollen nach dem Glühen nicht mehr als 63,8 Tl. Rückstand hinterlassen. (Ein größerer Rückstand würde auf Verunreinigung durch wasserfreies

Natriumkarbonat hinweisen, welches beim Glühen Kohlensäure nicht verliert.) — Die wäßrige, mit Essigsäure übersättigte Lösung des Natriumbikarbonates (1 = 50) soll durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert (Braunfärbung = Blei oder Kupfer, weiße Trübung = Zink) und durch Baryumnitratlösung nach 2 Minuten höchstens schwach opalisierend getrübt werden (Spuren von Natriumsulfat). — Die mit überschüssiger Salpetersäure hergestellte Lösung (1 = 50) soll klar sein, auf Zusatz von Silbernitratlösung nach 10 Minuten nicht mehr als eine weißliche Opaleszenz zeigen (Spuren von Chloriden); durch Eisenchloridlösung soll sie nicht rot gefärbt werden (Rhodanverbindungen). — Die bei 15° C. unter Vermeidung starken Schüttelns erhaltene Lösung von 1 g Natriumbikarbonat in 20 ccm Wasser soll auf Zusatz von 3 Tropfen Phenolphthaleinlösung nicht sofort gerötet werden; jedenfalls soll eine entstehende schwache Rötung auf Zusatz von 0,2 ccm Normalsalzsäure verschwinden (Natriumbikarbonat rötet Phenolphthalein nicht, Natriumkarbonat rötet es). 1% Na_2CO_3 ist gestattet.

Natrium bicarbonicum anglicum, Bullrichs Salz. Unter diesem Namen kommt im Handel ein Präparat vor, welches die Proben des Arzneibuches niemals aushält, gleichwohl aber in vielen Apotheken vorrätig gehalten werden muß. Man gewinnt es, indem man in Gäräumen von Brennereien oder Brauereien etc. Gemische von trockner und kristallisierter Soda, in dünnen Schichten ausgebreitet, aufstellt. Die bei dem Gärungsprozeß sich entwickelnde Kohlensäure wird von dem Natriumkarbonat aufgenommen und verwandelt dieses allmählich in anderthalbfach kohlenstoffsaures Natrium der Zusammensetzung $\text{C}_3\text{O}_8\text{Na}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$, d. h. eine Verbindung von Natriumbikarbonat mit Natriumkarbonat $2(\text{CO}_3\text{HNa}) + \text{CO}_3\text{Na}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. — In neuerer Zeit kommt auch nach dem *Solvayschen* Verfahren durch Umsetzung von saurem Ammoniumkarbonat mit Kochsalz dargestelltes Natriumsesquikarbonat unter obigem Namen in den Handel. — Das englische Natriumbikarbonat ist durch Kochsalz, Ammoniaksalze, Natriumkarbonat und Natriumsulfat, Natriumthiosulfat, bisweilen auch durch Arsen mehr oder weniger verunreinigt, daher vom Arzneigebrauch ausgeschlossen. Dagegen kann es für die Veterinärpraxis und für technische Zwecke, z. B. zur Butterfabrikation, verwendet werden.

Natriumsilikat, Na_2SiO_3 , kieselsaures Natrium. Das der angegebenen Formel entsprechende Salz wird erhalten durch Zusammenschmelzen gleicher Moleküle Kieselsäure und Natriumkarbonat: $\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{CO}_2 + \text{SiO}_3\text{Na}_2$. Es ist in Wasser löslich und reagiert stark alkalisch.

Liquor Natrii silicici, Natronwasserglas. Das Präparat des Arzneibuches wird erhalten durch Schmelzen von 1 Mol. Natriumkarbonat mit 4 Mol. Kieselsäure, worauf der entstehende Glasfluß in Wasser gelöst wird. Es ist Natriumtetrasilikat und entspricht der Formel $\text{SiO}_2\text{Na}_2 + 3\text{SiO}_2$. Die Lösung des Arzneibuches hat ein spez. Gewicht von 1,3—1,4 und enthält 33% des angeführten Salzes gelöst. Eine klare, farblose oder gelbliche Flüssigkeit von alkalischer Reaktion. Auf Zusatz von Säuren wird sie gallertartig durch Ausscheidung von Kieselsäurehydrat SiO_3H_2 (s. S. 143).

Na₂SiO₃

Prüfung. 1 ccm Wasserglaslösung, mit 10 ccm Wasser vermischt und mit Salzsäure angesäuert, soll nicht aufbrausen (Natriumkarbonat) und auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden (Metalle). — Verreibt man gleiche Teile Wasserglaslösung und Spiritus, so soll sich ein körniges, nicht aber ein breiiges oder schmieriges Salz abscheiden (Natriummono- und disilikat, welche stärker alkalisch sind als das Tetrasilikat), und die abfiltrierte Flüssigkeit soll Lackmuspapier nicht blau färben (Natronhydrat).

Reaktionen auf Natriumverbindungen.

Alle Natriumverbindungen färben, auf Platindraht in eine nicht-leuchtende Flamme gebracht, dieselbe intensiv gelb. — Konzentrierte neutrale Lösungen von Natriumsalzen geben mit einer Lösung von saurem pyrantimonsaurem Kalium einen voluminösen weißen Niederschlag von saurem pyrantimonsaurem Natrium $Sb_2O_7 \cdot Na_2H_2 + 6H_2O$, s. S. 126.

mit Platinchloridwasserstoff können bei der Lösung in Wasser für die Prüfung zur Erkennung für sich selbst man sagt: ist in Alkohol löslich Na_2CO_3 , trübliche Flüssigkeit in Form von

Lithium.

Lithium. Li = 7,03.

Das Lithium ist in der Natur ziemlich verbreitet, kommt aber überall nur in geringen Mengen vor. Es ist bisher gefunden im Lepidolith, ferner in einigen Mineralquellen, z. B. denen von Weilbach, Altmannshausen, Salzbrunn u. s. w., auch in der Tabaksasche und in der Asche der Runkelrüben.

Das metallische Lithium wird aus dem Lithiumchlorid durch Elektrolyse gewonnen. Es ist ein silberweißes Metall, das durch Sauerstoff ebenso wie Kalium und Natrium sehr leicht oxydiert und daher unter Steinöl aufbewahrt wird. Es zerfällt das Wasser in ähnlicher Weise wie Kalium und Natrium dies tun. Sein spez. Gewicht beträgt 0,59; es ist das leichteste unter den Metallen und etwa halb so schwer wie Wasser. Beim Erhitzen verbrennt es mit intensiv weißem Licht (die Lithiumsalze färben die Flamme karmesinrot!) zu Lithiumoxyd Li_2O .

Von den Salzen des Lithiums sind hervorzuheben das Lithiumkarbonat und Lithiumphosphat.

Lithiumkarbonat, Li_2CO_3 , *Lithium carbonicum*, wird durch Fällen konzentrierter Lithiumsalzlösungen (Lithiumchlorid) mit Natriumkarbonat als ein zartes, weißes, in Wasser schwer lösliches Pulver erhalten. In kohlensäurehaltigem Wasser ist es ziemlich gut löslich. Man verordnet es daher in der Therapie zweckmäßig in kohlensäurehaltigem (Selters- oder Soda-) Wasser gelöst. Seine medizinische Anwendung verdankt dieses Präparat der Eigenschaft, Harnsäure zu lösen. Es gilt deshalb als Spezifikum bei Gicht. $LiCl + Na_2CO_3 = Li_2CO_3 + 2NaCl$.

Prüfung. Die mit Hilfe von Salpetersäure bereitete wäßrige Lösung (1 = 50) darf durch Silbernitratlösung höchstens opalisierend getrübt (ein geringer Chlorgehalt ist zugelassen) und weder durch Baryumnitrat (weißer N. = Schwefelsäure), noch nach Uebersättigung mit Ammoniak durch Schwefelwasserstoffwasser (schwarzer N. = Eisen) oder durch Ammoniumoxalatlösung (weißer N. = Calciumoxalat) verändert werden. — 0,2 g Lithiumkarbonat, in 1 ccm Salzsäure gelöst und zur Trockne verdampft, sollen einen in 3 ccm Weingeist klar löslichen Rückstand geben.

(Das gebildete Lithiumchlorid ist in Weingeist löslich, Kaliumchlorid und Natriumchlorid würden unlöslich sein.) — Ueber die maßanalytische Bestimmung s. Maßanalyse.

Lithiumphosphat, Li_3PO_4 , wird durch Fällen von konzentrierten Lithiumsalzlösungen mit Natriumphosphat als weißes, schwer lösliches Pulver erhalten. Es dient zur analytischen Erkennung der Lithiumverbindungen.

Reaktionen auf Lithiumverbindungen.

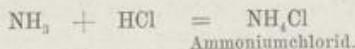
Carbonate fällen mit Kronglas. Li. reagiert best. mit Li_2O , Na_2O + Li_2O , Li_2O + K_2O
 Alle Lithiumverbindungen färben, auf Platindraht in die nichtleuchtende Flamme gebracht, dieselbe intensiv karmesinrot. Die rote Lithiumflamme ist im Spektrum durch eine ganz bestimmte Lage gekennzeichnet.
auf Kohleblech in der Flamme nicht sichtbar.

Ammoniumverbindungen.

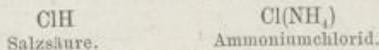
J. Scheele + Ph. B. 1784.

Das Ammoniak wurde schon frühe wegen seiner Aehnlichkeit mit den Alkalien diesen angereicht und mit dem Namen „flüchtiges Laugensalz“ bezeichnet. Seine Aehnlichkeit mit den Alkalien äußert sich in manchen Punkten: Abgesehen davon, daß die wäßrige Lösung des Ammoniaks stark basische Eigenschaften besitzt, welche dieselbe mit den Lösungen der Hydroxyde der fixen Alkalien (Kalihydrat, Natronhydrat) vergleichen lassen, zeigen auch die Salze, welche sich vom Ammoniak ableiten, viele Uebereinstimmung mit den analogen von Kalium, Natrium und Lithium. Endlich vereinigt sich auch das Ammoniak mit dem Quecksilber zu einer Verbindung, dem „Ammoniumamalgam“, welches viele Aehnlichkeit mit dem entsprechenden Kalium- und Natriumamalgam zeigt.

Mit Säuren vereinigt sich das Ammoniak direkt und gibt wohlcharakterisierte Salze, so z. B.



Diese Tatsache läßt sich anscheinend mit der in der Einleitung gegebenen Erklärung nicht in Einklang bringen, daß ein Salz dadurch entstehe, daß der Wasserstoff der Säuren durch Metalle vertreten wird. — Eine solche Vertretung liegt hier unbedingt nicht vor. Es war daher von jeher das Kapitel der Ammoniumsalze ein umstrittenes und ist es bis zum heutigen Tage geblieben. Gegenwärtig faßt man die Zusammensetzung der Ammoniumsalze in der Weise auf, daß man annimmt, sie entstehen dadurch, daß der Wasserstoff der Säuren durch das einwertige Radikal NH_4 , d. h. durch die wie ein einwertiges Elementaratom fungierende Atomgruppe NH_4 , welche der Ammoniumrest genannt wird, vertreten wird. Es leitet sich nach dieser Annahme das Ammoniumchlorid NH_4Cl von der Salzsäure HCl in der Weise ab, daß das Wasserstoffatom der letzteren durch den einwertigen Rest NH_4 vertreten wird.



Um die Bildung der Ammoniumsalze durch direkte Vereinigung des Ammoniumgases NH_3 mit Säuren zu erklären, nimmt man an, das Ammoniak NH_3 bilde, bevor es die Verbindung eingehe, mit dem Wasserstoff der Säuren erst das Radikal NH_4 , welches letztere dann sofort den Säurerest bindet.

In wäßrigen Ammoniumlösungen nimmt man die Existenz des hypothetischen Ammoniumhydroxydes NH_4OH an, und erklärt mit dieser Annahme die Salzbildung in wäßriger Lösung in folgender Weise:



Nach dem in den Ammoniumsalzen vorausgesetzten Radikal NH_4 , dem Ammoniumrest, werden dieselben gemeinlich auch Ammoniumsalze genannt.

Ammoniumchlorid, NH_4Cl , *Ammonium chloratum*, Salmiak, Chlorammonium. Dieses Salz findet sich in manchen vulkanischen Höhlungen und Spalten. Früher gelangte es nach Europa aus Aegypten unter dem Namen Sal armeniacum, woraus später Sal ammoniacum wurde; zu welchem Zwecke es in Aegypten bereitet wurde, ist nicht mit Sicherheit bekannt; so viel aber steht fest, daß es dort durch Auslaugen des beim Verbrennen von Kamelmist sich bildenden Rußes gewonnen wurde. Gegenwärtig wird es fast ausschließlich als Nebenprodukt bei der Leuchtgasfabrikation und in den Kokereien gewonnen. — Bei der trockenen Destillation der Steinkohlen, welche etwa 1% Stickstoff enthalten, entstehen neben dem Leuchtgase verschiedene andere Gase, unter ihnen auch Ammoniak, welche, schon um ein gutes Leuchtgas zu erhalten, entfernt werden müssen. Außerdem aber ist die Gewinnung des Ammoniaks als Nebenprodukt vom ökonomischen Standpunkt aus geboten. Sie geschieht in der Weise, daß man das Leuchtgas im „Skrubber“ mit Wasser wäscht, welches das Ammoniak aufnimmt. Das erhaltene Ammoniakwasser, welches 1,5—2% NH_3 enthält, wird hierauf mit gelöschtem Kalk destilliert, die sich verflüchtigenden Ammoniakdämpfe werden in vorgelegter Salzsäure aufgefangen. Durch Verdampfen der Lösung erhält man den Rohsalmiak, der entweder durch Kristallisation oder durch Sublimation gereinigt wird. In den Handel gelangt der Salmiak entweder in Form großer Brote von strahligem Gefüge (sublimierter) oder als ein feines Kristallmehl. Beide Sorten sind gleich brauchbar. Er ist in 3 Tl. kaltem, oder in 1 Tl. siedendem Wasser löslich, in Weingeist fast unlöslich. Mit ätzenden Alkalien (Natronlauge) erhitzt, gibt er wie alle Ammoniumsalze gasförmiges Ammoniak. — Die wäßrige Lösung des Salmiaks ist ursprünglich neutral; bei längerem Erhitzen aber spaltet sie Ammoniak ab, enthält alsdann freie Salzsäure und reagiert sauer.

Prüfung. Die wäßrige Lösung (1 = 20) soll weder durch Schwefelwasserstoff (Metalle, Blei, Kupfer), noch durch Baryumnitrat (Schwefelsäure), noch durch Ammoniumoxalat (Calciumverbindungen), noch durch verdünnte Schwefelsäure (weißer N. = Blei) verändert, oder nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Eisenchlorid gerötet werden (Rhodanammonium, welches dem Leuchtgase entstammt). — 20 ccm der gleichen wäßrigen Lösung sollen durch 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort gebläut werden (Eisen durch Bildung von Berlinerblau). — 1 g Ammoniumchlorid soll, mit wenig Salpetersäure im Wasserbade zur Trockne verdampft, einen weißen, bei höherer Temperatur flüchtigen Rückstand geben (aus dem Teer stammende Basen, z. B. Anilin u. dergl. würden hierbei dunkle Färbung verursachen. Ein glühbeständiger Rückstand würde aus Mineralsubstanzen bestehen).

Ammoniumbromid, NH_4Br , *Ammonium bromatum*, Bromammonium. Wird am einfachsten durch Sättigen von Ammoniak mit wäßriger Bromwasserstoffsäure dargestellt. Es ist ein weißes, in Wasser leicht lösliches, in Weingeist fast unlösliches Pulver, welches beim Glühen ohne Rückstand flüchtig ist. Beim Behandeln mit Chlorwasser und Chloroform wird das in Freiheit gesetzte Brom von letzterem mit rotbrauner

i)
1) Sublimation
von NH_4Cl mit H_2O
2) NH_4Cl in H_2O
3) NH_4Cl in H_2O

$\text{NH}_4\text{Br} = \text{NH}_3 + \text{HBr}$
1) NH_4Br in H_2O
2) NH_4Br in H_2O
3) NH_4Br in H_2O

Farbe gelöst. Mit Natronlauge erhitzt, tritt Geruch nach Ammoniak ein. Ammoniumbromid ist neutral.

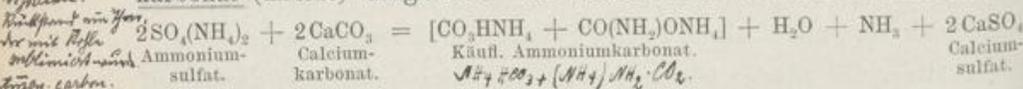
Prüfung. Wird eine kleine Menge des gepulverten Präparates auf einer weißen Porzellanunterlage ausgebreitet, so soll auf Zusatz weniger Tropfen verdünnter Schwefelsäure nicht sofort Gelbfärbung sich zeigen (Ammoniumbromat; nach einiger Zeit färbt sich auch reines Präparat gelb). — Die wässrige Lösung (1 = 20) werde weder durch Schwefelwasserstoffwasser (Metalle), noch durch Baryumnitratlösung (Schwefelsäure), noch durch verdünnte Schwefelsäure (weißer N. = Baryumsalze, weil das Präparat bisweilen aus Brombaryum und Ammoniumsulfat hergestellt wird) verändert. — 20 ccm der wässrigen 5%igen Lösung sollen durch Zusatz von 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort gebläut werden (Eisen durch Bildung von Berlinerblau).

Schließlich läßt das Arzneibuch die Reinheit des Präparates durch Titration mit Silbernitrat ermitteln. — 0,3 g des getrockneten Salzes sollen nicht mehr als 30,9 ccm Zehntelnormalsilbernitratlösung verbrauchen, widrigenfalls eine Verunreinigung mit Ammoniumchlorid vorliegt (cf. Maßanalyse).

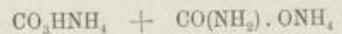
Ammonium chloratum ferratum, durch Eindampfen von 32 Thl. Ammoniumchlorid mit 9 Thl. Liquor Ferri sesquichlorati dargestellt, besitzt nicht den Charakter einer chemischen Verbindung, sondern ist ein galenisches Präparat. Der Gehalt an metallischem Eisen, der ca. 2,5% betragen soll, kann durch Glühen des Präparates und Wägen des zurückbleibenden Eisenoxydes bestimmt werden; s. auch Maßanalyse.

Ammoniumsulfat, $(NH_4)_2SO_4$, **Ammonium sulfuricum**, wird als Nebenprodukt bei der Leuchtgasfabrikation und in den Kokereien durch Einleiten der ammoniakalischen Dämpfe in verdünnte Schwefelsäure gewonnen. Es ist ein bedeutender Handelsartikel und dient namentlich zur Herstellung von künstlichen Düngemitteln.

Ammoniumkarbonat, **Ammonium carbonicum**. Dieses Salz wird durch Sublimation eines Gemisches von Ammoniumsulfat mit Calciumkarbonat (Kreide) dargestellt. Es bildet durchscheinende weiße Massen



von strahligem Gefüge, die stark nach Ammoniak riechen, und ist seiner chemischen Zusammensetzung nach eine Verbindung von saurem Ammoniumkarbonat mit karbaminsaurem Ammon, welche durch die Formel



ausgedrückt wird und gemeinlich Ammoniumssequikarbonat oder anderthalbfach kohlen-saures Ammonium genannt wird. In dieser Form ist es vom Arzneibuch rezipiert. Beim Liegen an der Luft oder bei mangelhafter Aufbewahrung verflüchtigt sich das karbaminsaure Ammon vollständig; es bleibt ein aus saurem Ammoniumkarbonat bestehendes lockeres Pulver zurück, welches kaum mehr nach Ammoniak riecht, in Wasser weniger löslich und auch viel schwieriger flüchtig ist als das ursprünglich vorhanden gewesene Ammoniumssequikarbonat.

Prüfung. Es soll in 5 Thl. (kaltem) Wasser sich langsam, aber vollkommen lösen. (Bezieht sich auf zu hohen Gehalt an saurem Ammoniumkarbonat, welches

Handwritten: Kräftigen von 40% mit verdünnter H₂SO₄.

Handwritten: Sulfate bei der Sublimation des Ammoniumsulfates von Kreide, gegen die Sublimation. Siedepunkt von 100°C. bei mit Pfefferkorn, carbon. pyrophosph. oder Sal cornu cervi.

Handwritten notes on the right edge of the page:
 Ammonium...
 erst...
 rige...
 Kup...
 duro...
 were...
 soll...
 Salp...
 schu...
 Amm...
 were...
 chl...
 karb...
 Glüh...
 Amm...
 Har...
 dar...
 und...
 nur...
 Am...
 pro...
 Cal...
 am...
 mit...
 auf...
 bije...
 rote...
 4/...
 eng...
 Str...
 sch...
 Gew...
 Was...
 oxy...
 bew...
 schi...
 dur...
 und...
 erh...
 der...
 und...

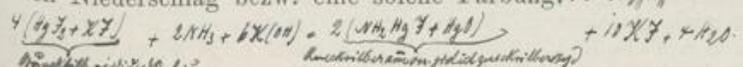
Ammoniumnitrat NH_4NO_3 , sich bildet aus NH_4OH und HNO_3 unter Kühlung. *festlich* $NH_4NO_3 = NH_4^+ + NO_3^-$
Lösungsl.
 Ammoniumnitrat NH_4NO_3 , von Sulfaten in der Luft. *flüchtig* NH_4NO_3 *aus Salpetersäure* NH_4NO_3
flüchtig $NH_4NO_3 = 2NH_3 + 2H_2O$ Metalle der alkalischen Erden. 173

erst in 7-8 Th. Wasser löslich ist.) — Die 5%ige, mit Essigsäure übersättigte, wässrige Lösung soll weder durch Schwefelwasserstoff gefärbt werden (Metalle, z. B. Kupfer, Blei), noch auf Zusatz von Baryumnitrat getrübt werden (Verunreinigung durch Ammoniumsulfat), noch durch Zusatz von Ammoniumoxalat verändert werden (würde Kalksalze anzeigen). — Die mit Salzsäure übersättigte 5%ige Lösung soll durch Eisenchlorid nicht gerötet werden (Rhodanverbindungen). — Die mit Salpetersäure angesäuerte wässrige Lösung soll auf Zusatz von Silbernitrat im Ueberschuß sich weder dunkel färben (würde bei Gegenwart von unterschwefligsaurem Ammon geschehen), noch vor Ablauf von 2 Minuten mehr als opalisierend getrübt werden. (Diese Prüfung erstreckt sich auf einen zu hohen Gehalt von Ammoniumchlorid; Spuren dieser Verunreinigung sind zugelassen.) — 1 g des Ammoniumcarbonates, mit Salpetersäure zur Trockne verdampft, soll einen weißen, beim Glühen vollkommen flüchtigen Rückstand geben. (Die Prüfung fahndet, wie beim Ammoniumchlorid, auf empyreumatische und erdige Verunreinigungen.)

Das Ammoniumcarbonat wird unter dem Namen *Hirschhornsalz* im Handverkauf zu Backzwecken gefordert. Seine Verwendung hierzu beruht darauf, daß es sich schon bei relativ niedriger Temperatur verflüchtigt und das Gebäck locker macht, „treibt“. Für diesen Zweck taugt aber nur das unverwitterte, feste Sesquicarbonat, da das pulverförmige saure Ammoniumcarbonat erst bei viel höherer Temperatur, wenn der Backprozeß beinahe beendet ist, vergast wird.

Reaktionen auf Ammoniumsalze. *Mit H_2PtCl_6 gelber Niederschlag von $(NH_4)_2PtCl_6$ Ammoniumplatinsulfid.*

Alle Ammoniumsalze entwickeln, mit ätzenden Alkalien (Natronlauge, Calciumhydroxyd, Magnesiumoxyd) erhitzt, freies Ammoniak, welches man am Geruche und daran erkennt, daß es rotes Lackmuspapier bläut und mit Salzsäuredämpfen dichte Nebel bildet. — Verdünnte Lösungen geben auf Zusatz von *Nesslerschem Reagens* (eine Lösung von Hydrargyrum bijodatatum rubrum in Kaliumjodid mit Kali- oder Natronlauge) einen gelbroten Niederschlag bezw. eine solche Färbung, *im überflüssig Ammoniak weicher Niederschlag*.



Die Metalle der alkalischen Erden.

Strontium qual. Analyse 757. Arnold, Repert. 1822.

Die Metalle der alkalischen Erden bilden eine durch natürliche Verwandtschaft eng zusammenhängende Gruppe; zu ihnen werden gerechnet die Metalle Calcium, Strontium und Baryum. Die freien Metalle zeigen noch eine große Verwandtschaft mit den freien Alkalimetallen. Dieselbe äußert sich in dem niedrigen spez. Gewicht derselben und namentlich darin, daß die freien Metalle der alkalischen Erden Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzen und durch Sauerstoff sehr leicht oxydiert werden. Sie müssen daher ebenso wie die Alkalimetalle unter Petroleum aufbewahrt werden.

Andererseits zeigen die Salze der Erdalkalimetalle auch manche Verschiedenheiten von denen der Alkalien; sie unterscheiden sich von diesen namentlich durch die Unlöslichkeit, bezw. Schwerlöslichkeit ihrer kohlensauren, schwefelsauren und phosphorsauren Verbindungen.

Den Namen „Erdalkalimetalle“ haben die genannten drei Elemente deswegen erhalten, weil ihre Oxyde in ihrem chemischen Verhalten sich einerseits an die Oxyde der Alkalimetalle, andererseits an diejenigen der eigentlichen Erden (Bittererde $[MgO]$ und Thonerde $[Al_2O_3]$) anschließen.

F. W. Schmidt 9. Ab.

Calcium.

Calcium. Ca = 40.

CaCl₂ im Meereswasser 2 Mineralwasser

Calc. Fluorid

Kohlendioxid:

CaCl₂ - 2H₂O

Das Calcium ist auf der Erde sehr weit verbreitet und findet sich in Form seines Karbonates CaCO₃ als Kalkstein, Marmor, Kreide, Kalkspat, Doppelspat; in Form von Calciumsulfat CaSO₄ als Gips und Alabaster, ferner kommt es vor als Calciumphosphat Ca₃(PO₄)₂ im Phosphorit und in vielen Gesteinen an Kieselsäure gebunden als Calciumsilikat. — Das tierische Knochengerüst besteht im wesentlichen aus Calciumkarbonat und Calciumphosphat. *f. W. Schmidt 9. Ab.*

Das tierische Knochengerüst besteht im wesentlichen aus Calciumkarbonat und Calciumphosphat.

Das metallische Calcium wird durch Elektrolyse von geschmolzenem Calciumchlorid erhalten. Es ist ein silberweißes, glänzendes Metall; sein spez. Gewicht beträgt 1,55—1,6. Es zersetzt das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur, wird von Sauerstoff leicht oxydiert und muß daher unter Petroleum aufbewahrt werden.

Das Calcium gibt nur eine Reihe von Salzen, welche sich von dem Calciumoxyd Ca=O herleitet.

Calciumoxyd, CaO, *Calcaria usta*, Aetzkalk, gebrannter Kalk, wird durch Glühen (Brennen) von Calciumkarbonat dargestellt.

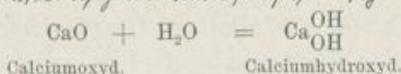


Je nachdem man zum Brennen einen mehr oder minder reinen kohlen-sauren Kalk verwendet, erhält man auch ein mehr oder weniger reines Präparat. Der kristallisierte Doppelspat beispielsweise gibt ein fast chemisch reines Calciumoxyd. Ein ebenfalls sehr reines, meist nur Spuren von Eisen enthaltendes Präparat wird durch Glühen des weißen karrarischen Marmors erhalten (*Calcaria usta e marmore*). Das durch Glühen des gewöhnlichen „Kalksteins“ erhaltene Calciumoxyd, der Aetzkalk des Handels, enthält neben Eisen noch Tonerde, Magnesia, Kalium- und Natriumverbindungen, Silikate und andere Verbindungen.

In der Technik geschieht die Darstellung des Aetzkalkes durch Brennen des Kalksteines in sog. Kalköfen. Diese sind bisweilen sehr primitiv, meist aber für kontinuierlichen Betrieb eingerichtet und in letzterem Falle äußerlich den Hochöfen ziemlich ähnlich.

Der Aetzkalk bildet poröse, weiße bis graue Stücke, welche aus der Luft leicht Feuchtigkeit und Kohlensäureanhydrid anziehen, daher in gut geschlossenen Gefäßen (von Blech oder Glas) aufbewahrt werden müssen. Wasser nimmt er begierig und unter starker Erwärmung auf, namentlich wenn es ihm in kleinen Quantitäten zugeführt wird. Er zerfällt dabei erst in ein staubiges Pulver (gelöschter Kalk), welches sich bei weiterer Einwirkung von Wasser in eine weiße, breiartige Masse (Kalkmilch) verwandelt. Bei dieser Operation, die man das „Löschen“ nennt, bindet das Calciumoxyd Wasser und verwandelt sich in Calciumhydroxyd Ca(OH)₂. Man benützt den Aetzkalk wegen seiner Eigenschaft, Wasser aufzunehmen, zum Austrocknen von Vegetabilien, zum Trockenhalten gepulverter Extrakte u. s. w.

Kennst. d. hydraulischen Mörtel besteht aus Kalk, Kieselstein, Zement.



Das Calciumhydroxyd ist in Wasser nicht ganz unlöslich; 760 Th. kaltes Wasser lösen 1 Th. $\text{Ca}(\text{OH})_2$, warmes Wasser löst weniger auf. Die kaltgesättigte Lösung von Calciumhydroxyd, Kalkwasser genannt, trübt sich daher beim Erhitzen.

Prüfung. Nach dem Ablöschen mit Wasser soll er sich in Salpetersäure fast ohne Aufbrausen zum größten Theile lösen, der Aetzkalk soll also nur geringe Mengen von Calciumcarbonat und Calciumsilikaten enthalten. — Wenn die filtrierte salpetersaure Lösung mit Wasser verdünnt, sodann mit Natriumacetat im Ueberschusse versetzt wird, so soll sich auf Zusatz von Ammoniumoxalat ein reichlicher weißer Niederschlag von Calciumoxalat bilden. Diese Reaction ist eine Identitätsreaction, sie beweist nur das Vorhandensein einer Calciumverbindung.

Aqua Calcariae, Kalkwasser. 1 Th. gebrannter Kalk wird mit 4 Th. Wasser gelöscht und dann mit 50 Th. Wasser angerührt. Wenn sich nach einigen Stunden der Ueberschuß von Calciumhydroxyd zu Boden gesetzt hat, so gießt man die klare Flüssigkeit möglichst vollständig ab und verwirft diese. Das zurückgebliebene Calciumhydroxyd wird nochmals mit 50 Th. Wasser übergossen und gut durchgerührt. Die nach dem Absetzen filtrierte Flüssigkeit ist das Kalkwasser des Arzneibuches. Das Verwerfen des ersten Auszuges geschieht deshalb, weil sich bei einem Gehalt von Kalium- oder Natriumverbindungen durch die Einwirkung des Aetzkalks etwas Kalium- oder Natriumhydroxyd bildet, welche durch diese Modifikation entfernt werden.

Prüfung. Das Kalkwasser sei klar, von stark alkalischer Reaction und trübe sich beim Einblasen von Kohlensäure (z. B. in Form der ausgeatmeten Luft). Es muß, da es leicht Kohlensäure aus der Luft anzieht, in wohl verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden. Ueber die Gehaltsprüfung s. Maßanalyse.

Calciumchlorid, CaCl_2 , *Calcium chloratum*, Chlorcalcium, $\text{CaCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ wird durch Auflösen von Calciumcarbonat in Salzsäure und Eindampfen $\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ der Lösung erhalten. Aus konzentrierten wäßrigen Lösungen kristallisiert ein Salz $\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ in großen durchsichtigen Kristallen aus — *Calcium chloratum crystallisatum* —, beim Erhitzen schmilzt dieses Salz und gibt bei Temperaturen über 200°C . sein Wasser vollständig ab. Beim Erkalten erstarrt dann die Schmelze zu einer weißen krystallinischen Masse, *Calcium chloratum fusum* CaCl_2 , welche begierig Wasser anzieht (sehr hygroskopisch ist), und daher zum Trocknen von Gasen und Präparaten, auch zum Füllen der sog. Exsikkatoren benützt wird. Außerdem kommt im Handel noch vor: *Calcium chloratum siccum* oder *granulatum* in undurchsichtigen Brocken. Es ist unvollständig entwässert und entspricht etwa der Zusammensetzung $\text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Calciumbromid CaBr_2 und Calciumjodid CaJ_2 sind dem Calciumchlorid sehr ähnlich.

Calciumfluorid CaF_2 in 1. Art. ist als Flußspat im Handel. In anderer Form. Flußspat zerfällt in geringere Menge CaF_2 .

Calciumsulfat, CaSO_4 , *Calcium sulfuricum*, Gips. Das Calciumsulfat kommt in der Natur entweder im wasserfreien Zustande als Anhydrit oder mit 2 Mol. H_2O als Gips, Alabaster, Marienglas vor. Künstlich kann man es erhalten durch Fällen konzentrierter Lösungen von löslichen Calciumsalzen mit Schwefelsäure, z. B.



Das gewöhnlich vorkommende, sowie das auf künstlichem Wege erhaltene Calciumsulfat ist das mit 2 Mol. H_2O kristallisierende. Es ist in Wasser nur wenig löslich (1 Tl. wird von etwa 400 Tl. H_2O gelöst), ziemlich leicht löslich dagegen ist es in konzentrierter Salzsäure. — Wird das Calciumsulfat $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, der Gips, bis auf 200°C . erhitzt, so verliert es alles Wasser und bildet den gebrannten Gips, *Calcium sulfuricum ustum*, welcher die Eigenschaft hat, mit Wasser einen bald erhärtenden Brei zu geben. Es beruht dies darauf, daß dann das wasserfreie Calciumsulfat die vorher beim Brennen abgegebenen 2 Mol. H_2O wieder aufnimmt und sich in wasserhaltiges $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ zurückverwandelt. Wurde beim Brennen die Temperatur von 200°C . überschritten, so ist der Gips „totgebrannt“, d. h. er hat die Fähigkeit, mit Wasser zu erhärten, verloren. — Ein guter Gips soll nach dem Arzneibuche, mit der Hälfte seines Gewichtes Wasser angerührt, einen innerhalb 5 Minuten erhärtenden Brei geben. Die Anwendung des Gipses zu Verbänden und zu Abgüssen ist auf die erwähnte Eigenschaft zurückzuführen. Er muß, falls er seine erhärtenden Eigenschaften behalten soll, in gut verschlossenen Gefäßen und an trockenen Orten (Trockenschrank) aufbewahrt werden. —

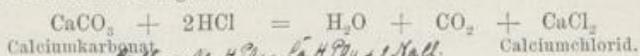
CaCl₂ + H₂O
CaSO₄ + 2H₂O
Ein durch Fällung von Calciumchloridlösung mit Natriumsulfat erzeugter Gips kommt als Annalin in den Handel. — Eine kalt gesättigte Lösung des Calciumsulfats heißt Gipswasser.

Calciumnitrat, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, *Calcium nitricum*, Kalksalpeter, salpetersaures Calcium, wittert in Aborten und Viehställen häufig als Mauersalpeter aus den Wänden aus. Künstlich kann es erhalten werden durch Sättigung von Calciumkarbonat mit Salpetersäure. Es kristallisiert mit $4\text{H}_2\text{O}$ in durchsichtigen, zerfließlichen Prismen und ist in Wasser und in Alkohol löslich.

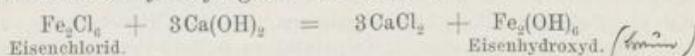
0 = P = 3H
- 2H
0 = P = 7H
- 2H
Calciumphosphat, *Calcium phosphoricum*. Von den verschiedenen von der Orthophosphorsäure sich ableitenden Calciumsalzen (s. Phosphorsäure S. 111) hat das Arzneibuch unter diesem Namen das sekundäre oder Dicalciumorthophosphat $\text{CaHPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ aufgenommen. Behufs der Darstellung dieses Präparates muß man sich genau an die Vorschrift des Arzneibuches halten, da man sonst leicht ein Gemenge verschiedener Calciumphosphate bekommen kann.

Darstellung. 20 Tl. möglichst weißer Marmor werden in einer Mischung von

50 Tl. Wasser und 50 Tl. Salzsäure gelöst. Unter Entweichen von Kohlensäureanhydrid wird hierbei Calciumchlorid gebildet.



Die erhaltene Lösung wird filtriert und ein kleiner Teil auf Eisen geprüft, indem man eine Hälfte mit rotem Blutlaugensalz (Ferricyankalium), die andere mit gelbem Blutlaugensalz (Ferrocyankalium) versetzt. Ist kein Eisen nachzuweisen, so kann direkt mit Natriumphosphat gefällt werden. Entsteht dagegen bei einer dieser Proben eine blaue Färbung oder ein blauer Niederschlag, so leitet man in die Calciumchloridlösung Chlor ein, um alles Eisenoxydul in Eisenoxyd zu verwandeln. Hierauf verjagt man durch Erhitzen den Ueberschuß an Chlor, setzt aus 1 Tl. Aetzkalk bereitete Kalkmilch hinzu und erhitzt nochmals $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf 35–40° C. Das vorhandene Eisen wird als unlösliches Eisenhydroxyd gefällt und nebst dem

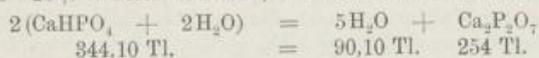


im Ueberschuß vorhandenen Calciumhydroxyd durch Filtrieren von der Calciumchloridlösung getrennt. Die letztere wird nun mit 1 Tl. Phosphorsäure angesäuert und nach dem Erkalten mit einer filtrierten Lösung von 61 Tl. Natriumphosphat ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$) in 900 Tl. Wasser, welche auf 25–20° C. abgekühlt ist, nach und nach gefällt. Es bildet sich nach einigem Umrühren ein weißer kristallinischer Niederschlag, der nach einigen Stunden gesammelt, dann bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen und schließlich abgepreßt und getrocknet wird.

Das Calciumphosphat bildet ein weißes, lockeres, kristallinisches Pulver, welches in Wasser unlöslich ist; dagegen löst es sich leicht und ohne Aufbrausen in Säuren, z. B. in Salzsäure und Salpetersäure, nur schwierig dagegen in Essigsäure.

Prüfung. Die mit Hilfe von verdünnter Essigsäure in der Siedehitze dargestellte, nötigenfalls filtrierte Lösung des Calciumphosphats (1 = 20) gibt mit Ammoniumoxalat einen weißen Niederschlag von Calciumoxalat, da dieses in Essigsäure unlöslich ist (Nachweis des Calciums). — Beim Befeuchten des Calciumphosphats (in Pulverform) mit etwas Silbernitratlösung wird dieses gelb gefärbt infolge Bildung von Silberphosphat PO_4Ag_3 (Beweis, daß ein Salz der Orthophosphorsäure vorliegt).

Wird 1 g Calciumphosphat mit 3 cem Zinnchlorürlösung geschüttelt, so soll im Laufe einer Stunde eine Färbung nicht eintreten (Braunfärbung = Arsen). — Wird Calciumphosphat mit 20 Tl. Wasser geschüttelt, so soll das mit Essigsäure angesäuerte Filtrat durch Baryumnitratlösung nicht verändert werden (weißer N. zeigt Schwefelsäure an). — Die mit Hilfe von Salpetersäure hergestellte wäßrige Lösung (1 = 20) darf durch Silbernitratlösung nach 2 Minuten nur opalisierend getrübt werden (Spuren von Chloriden sind gestattet) und soll, mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit und Schwefelwasserstoffwasser versetzt, einen rein weißen Niederschlag geben. Durch den Zusatz von Ammoniak fällt wieder Calciumphosphat aus; dasselbe wird durch Schwefelwasserstoff nicht verändert, ist aber Eisen gegenwärtig, so wird es durch Beimengung des gebildeten Schwefeleisens mehr oder weniger mißfarbig. Beim Glühen soll es 25–26% Wasser verlieren; die theoretische Zahl ist = 26,18%.



Calciumkarbonat, CaCO_3 , kohlensaurer Kalk, kommt in der Natur vor als Doppelspat, Kalkspat, Arragonit, Marmor, Kreide, Muschelkalk (Austernschalen und Korallen) und gewöhnlicher Kalkstein. Der Doppelspat ist, wenn er ungefärbt ist, im allgemeinen als chemisch reines Calciumkarbonat anzusehen; der am wenigsten reine von den angeführten Körpern ist der Kalkstein. *Fluorit $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$.*

*höchstlöslich in dünnerer Ammoniaklösung: Kalkspat
Ammoniaklsg.: Arragonit*

Das Arzneibuch hat unter dem Namen Calcium carbonicum praecipitatum ein künstlich durch Fällen einer Kalksalzlösung (Calciumchlorid) mit Natriumkarbonat zu erhaltendes Präparat aufgenommen. Zu seiner Darstellung verfährt man am besten folgendermaßen:

$CaCl_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + 2NaCl$
 $CaCl_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + 2NaCl$
 $CaCl_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + 2NaCl$

Calcium carbonicum praecipitatum. Man läßt Salzsäure auf Marmor, von welchem ein kleiner Ueberschuß nötig ist, einwirken, leitet in die erhaltene Lösung, falls Eisen zugegen ist (s. Calciumphosphat), Chlor ein, fällt das Eisen als Eisenhydroxyd durch einen Zusatz von Kalkmilch in der Siedehitze aus und versetzt die filtrierte und erwärmte eisenfreie Calciumchloridlösung mit einer Lösung von Natriumkarbonat, bis schwach alkalische Reaktion eintritt. Man läßt den Niederschlag, der zunächst sehr fein verteilt ist, unter Umrühren so lange in der Wärme stehen, bis er kristallinisch und infolge dessen dichter geworden ist. Nach dem Absetzen des Calciumcarbonates wird die überstehende Flüssigkeit abgehoben und der Niederschlag so lange durch Dekantieren gewaschen, bis eine in Salpetersäure gelöste Probe mit Silbernitrat keine Trübung mehr gibt, bis also alle Chloride so ziemlich entfernt sind. Nun sammelt man den Niederschlag auf einem leinenen Kolatorium, läßt das Wasser gut ablaufen, preßt den Rückstand ab und trocknet ihn bei gelinder Wärme.

Das Calciumkarbonat bildet ein weißes, aus kleinen mikroskopischen Kristallen (bei 300—400facher Vergrößerung erkennbar) bestehendes Pulver. In Wasser ist es fast unlöslich — 1 Tl. braucht 20 000—30 000 Tl. kaltes Wasser zur Lösung —, viel leichter löst es sich dagegen unter Bildung von Calciumbikarbonat in kohlenensäurehaltigem Wasser auf; es ist dies der Grund, weshalb unsere Brunnen- und Quellwässer oft relativ viel Calciumkarbonat gelöst enthalten. Verliert aber eine solche Lösung z. B. durch Erhitzen oder durch heftige Bewegung oder Luftaufnahme ihre Kohlensäure, so wird auch der Kalk als Calciumkarbonat wieder unlöslich abgeschieden. $Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3 + CO_2 + H_2O$

Prüfung. In Essigsäure soll es sich unter Aufbrausen (Entweichen von CO_2) auflösen; die so erhaltene Lösung soll auf Zusatz von Ammonoxalat einen weißen Niederschlag von Calciumoxalat geben (Identitätsreaktion). — Wird 1 Tl. mit 50 Tl. ausgekochtem Wasser durchschüttelt, so soll das Filtrat nicht alkalisch reagieren und beim Verdunsten einen wägbaren Rückstand nicht hinterlassen. — Hierdurch würde angezeigt werden, daß noch Natriumkarbonat vorhanden ist, daß das Präparat also mangelhaft ausgewaschen wurde.

Die mit Hilfe von verdünnter Essigsäure in der Siedehitze bereitete 2%ige Lösung soll durch Baryumnitrat nicht getrübt werden, also schwefelsaure Salze nicht enthalten und durch Zusatz von Silbernitrat nach 5 Minuten nur opalisierend getrübt werden. Es ist also nur ein ganz geringer Gehalt an Chloriden zulässig. — Dieselbe 2%ige essigsäure Lösung soll, wenn sie mit Ammoniak im Ueberschuß versetzt wird, nicht getrübt werden (Tonerdeverbindungen), auch nach dem Uebersättigen mit Kalkwasser Ausscheidungen (von Magnesiumoxyd) nicht geben. — Die mit Hilfe von Salzsäure aus 1 g Calciumkarbonat dargestellte wäßrige Lösung (1 = 50) soll durch 0,5 cem Kaliumferrocyanidlösung nicht gebläut werden (Blaufärbung = Eisen).

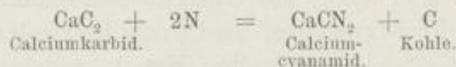
Als Calciumkarbonat hat das Arzneibuch unter den Reagentien ein völlig chlorfreies Präparat aufgenommen, welches durch Fällung von Calciumnitrat mit Natriumkarbonat herzustellen ist und zur Prüfung der Benzoesäure dient.

Calciumkarbid. CaC_2 . Wird dargestellt, indem man eine Mischung von 12 Tl. gebranntem Kalk mit 7 Tl. Kohle im elektrischen Ofen bei

ca. 3500° C. schmilzt. $\text{CaO} + 3\text{C} = \text{CO} + \text{CaC}_2$. Hierbei erfolgt keine Elektrolyse, es wirkt lediglich die hohe Hitze von ca. 3500°. Man erhält das technische Produkt als braunschwarze Massen von blättrigem Gefüge. Spez. Gew. = 2,2. Mit Wasser zusammengebracht, wird es zersetzt unter Bildung von Calciumhydroxyd und Acetylen $\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca(OH)}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$. 1 kg Calciumkarbid liefert theoretisch 350 Liter, in der Praxis aber nur etwa 280–300 Liter Acetylen. Vor Feuchtigkeit geschützt aufzubewahren. S. auch Acetylen.

Der eigentümliche Geruch des Karbids und des aus ihm dargestellten Acetylen rührt von Phosphorwasserstoff her, entstanden aus Phosphorcalcium, welches im Calciumkarbid als Verunreinigung zugegen ist.

Erhitzt man Calciumkarbid in einem Strom von trockenem Stickstoff, so wird letzterer annähernd quantitativ aufgenommen unter Bildung von Calciumcyanamid CaCN_2 .



Diese Verbindung kann durch Schmelzen mit Natriumcarbonat und Kohle in Cyannatrium umgewandelt werden. Wird sie unter hohem Druck mit Wasser erhitzt, so gibt sie ihren Stickstoff glatt als Ammoniak ab:



Es ist demnach schon heute möglich, den Stickstoff der Luft in technisch ausführbarer Weise in wertvolle Verbindungen zu zwingen, und es ist vorauszusehen, daß die Cyanverbindungen, Blutlaugensalze und die als Düngemittel so wichtigen Ammoniaksalze in absehbarer Zeit aus dem Luftstickstoff werden gewonnen werden.

Calciumsilikat, kieselsaures Calcium SiO_3Ca , wird durch Fällung einer Calciumsalzlösung mit Natriumsilikat erhalten. Es ist der wesentliche Bestandteil des Glases. *all. Vollaast mit 4. 1. 1882.*

Glas. Schmilzt man Kieselsäure (Sand, Quarz, Feuerstein) mit Calciumoxyd, so erhält man sog. Glasflüsse. Diese sind umso strengflüssiger, je mehr sie an Calciumoxyd enthalten. Ihre Widerstandsfähigkeit gegen Chemikalien wächst mit ihrem Gehalt an Kieselsäure. Zur Erzielung eines verarbeitbaren und widerstandsfähigen Glasflusses müssen also Kieselsäure und Kalk in einem bestimmten Verhältnisse stehen. Die besten Glasflüsse aber werden durch Zumischen anderer Silikate erhalten.

Schwerschmelzbares (böhmisches) Kaliglas besteht aus Calciumsilikat und Kaliumsilikat. Es ist relativ schwer schmelzbar und widerstandsfähig gegen chemische Einflüsse.

Leichtschmelzbares (Natron-) Glas besteht aus Calciumsilikat und Natriumsilikat. Je mehr von letzterem zugegen ist, desto leichter flüssig, aber auch desto weniger widerstandsfähig ist das Glas. Aus diesem Glase werden die meisten billigen Gebrauchsgegenstände angefertigt.

Flintglas besteht aus Bleisilikat und Kaliumsilikat und dient namentlich für optische Instrumente.

Calciumhypophosphit $\text{Ca}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$ erhalten durch Erhitzen von P. mit Kaliumhyp. u. H_2PO_4 .

Reaktionen auf Calciumverbindungen.

Alle Calciumverbindungen färben, auf Platindraht ist eine nicht leuchtende Flamme gebracht, dieselbe gelbrot. Hierauf beruht die gelbrote Lohe bei Häuserbränden (der „rote Hahn“).

Die löslichen Calciumverbindungen geben in konzentrierten Lösungen, mit Schwefelsäure oder schwefelsauren Salzen versetzt, einen

weißen Niederschlag von Calciumsulfat CaSO_4 , der in konzentrierter Salzsäure löslich ist. *Merke! Kupfer, Kupferoxyd in Lösung!*

Die löslichen Calciumverbindungen geben ferner in ammoniakalischer oder essigsaurer Lösung mit Oxalsäure (oder Ammoniumoxalat) einen weißen Niederschlag von Calciumoxalat CaC_2O_4 , der in Essigsäure unlöslich, dagegen in Salzsäure oder Salpetersäure löslich ist.

*Mit oxaliger Säure mischt Niederschlag von Calciumoxalat $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$.
Alkalische Flüssigkeit mischt in verdünntem Lösung $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bildet in H_2O .*

Strontium.

Strontium. Sr = 87,6.

Das Strontium kommt in der Natur vorzugsweise als Strontianit (Strontiumkarbonat SrCO_3) und als Cölestin (Strontiumsulfat SrSO_4) vor. Seine Verbindungen sind denen des Calciums sehr ähnlich.

Das metallische Strontium wird durch Elektrolyse des Strontiumchlorids erhalten und bildet ein gelbes Metall, welches von Sauerstoff leicht oxydiert wird und Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt. Es wird daher unter Petroleum aufbewahrt. Sein spez. Gewicht ist = 2,5.

Von den Verbindungen des Strontiums, welche sich sämtlich von dem Oxyd SrO ableiten, seien hier erwähnt:

Strontiumoxyd, SrO , Aetzstrontian, wird durch Glühen von Strontiumkarbonat, noch leichter durch Glühen von Strontiumnitrat erhalten. Mit Wasser verbindet es sich zu Strontiumhydroxyd $\text{Sr}(\text{OH})_2$, welches in Wasser leichter löslich ist als das entsprechende Calciumhydroxyd, aber schwieriger als das Baryumhydroxyd $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Das Oxyd und das Hydroxyd finden Verwendung in der Rübenzuckerfabrikation zur Gewinnung des kristallisierbaren Zuckers aus der Melasse.

Strontiumchlorid, SrCl_2 , *Strontium chloratum*, Chlorstrontian, wird durch Auflösen von Strontiumkarbonat in Salzsäure erhalten, kristallisiert aus Wasser mit 6 Mol. Kristallwasser und ist in Wasser und in Alkohol löslich.

Strontiumbromid, SrBr_2 , *Strontium bromatum*, Bromstrontian, entsteht durch Neutralisieren von wässriger Bromwasserstoffsäure mit Strontiumkarbonat. Aus der filtrierten und konzentrierten Lösung schießt das Salz mit 6 Mol. H_2O an. Farblose Kristalle, in Wasser und in Alkohol leicht löslich.

Strontiumsulfat, SrSO_4 , *Strontium sulfuricum*, schwefelsaurer Strontian, kommt natürlich als Cölestin vor und kann künstlich durch Füllen eines löslichen Strontiumsalzes mit Schwefelsäure erhalten werden. Es ist bedeutend unlöslicher in Wasser als das entsprechende Calciumsulfat (1 Th. braucht 10 000 Th. Wasser zur Lösung), aber leichter löslich als Baryumsulfat, und wird von konzentrierter Salzsäure nicht gelöst.

Strontiumnitrat, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, *Strontium nitricum*, salpetersaurer Strontian, wird durch Auflösen des Strontiumkarbonates in Salpetersäure dargestellt. Es kristallisiert wasserfrei, ist in Wasser leicht löslich, in Alkohol unlöslich. Mit brennbaren Körpern gemischt und entzündet, gibt es prächtig rote Flammenfärbung und wird daher in der Feuerwerkerei vielfach angewendet.

Strontiumkarbonat, SrCO_3 , *Strontium carbonicum*, kommt namentlich in Westfalen als Strontianit natürlich vor und wird aus Strontiansalzlösungen durch Natriumkarbonat gefällt. Es ist ein weißes Pulver, das ähnliche Eigenschaften besitzt wie das Calciumkarbonat, doch ist es in kohlenstoffhaltigem Wasser weniger löslich als dieses. Durch Glühen geht es in Strontiumoxyd über.

Reaktionen auf Strontiumverbindungen.

Alle Strontiumverbindungen färben die nicht leuchtende Flamme ^{karminrot} purpurrot. — Die löslichen Salze des Strontiums geben mit Schwefelsäure oder deren Salzen einen weißen, in Salzsäure unlöslichen Niederschlag von Strontiumsulfat SrSO_4 . — Durch Kaliumchromat werden die ^{neutralen} Lösungen der Strontiumsalze ^{nicht} gefällt. (Unterschied in Baryumsalzen.) ^{nicht} ~~mit~~ ^{mit} ~~Farb~~ ^{Farb} ~~kal~~ ^{kal} ~~dichromat~~ ^{dichromat}. ^{alkalische färbt weißes $\text{Sr}(\text{OH})_2$, in verd. Lösung lösl.}
 SrSO_4 gibt mit Na_2CO_3 auf unvollständigen ^{weissen} Niederschlag SrCO_3 . BaSO_4 auf ^{gelbem} ~~gelbem~~ ^{gelbem} Niederschlag BaCO_3 .

Baryum.

Baryum. Ba = 137,4.

Das Baryum kommt in der Natur namentlich als Witherit BaCO_3 und als Schwerspat BaSO_4 vor. Der Name „Baryum“, von βαρύς (schwer) herkommend, wurde diesem Element erteilt, weil alle seine Verbindungen sich durch ihr hohes spez. Gewicht charakterisieren.

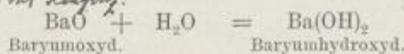
Die Salze des Baryums werden entweder aus dem in Säuren leicht löslichen Witherit oder aus dem Schwerspat dargestellt. Letzterer ist eine in Wasser und in allen Säuren so gut wie unlösliche Verbindung, die als solche nur wenig reaktionsfähig ist. Um aus dem Schwerspat lösliche Salze darzustellen, verwandelt man ihn durch Glühen mit Kohle in Baryumsulfid BaS ,



welches sich mit allen Säuren leicht umsetzt.

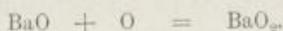
Das metallische Baryum kann durch Elektrolyse des Baryumchlorides erhalten werden. Es ist ein ~~weisses~~ ^{gelbes} Metall, welches an der Luft leicht oxydiert wird und Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt. Sein spez. Gewicht ist = 3,75.

Baryumoxyd, BaO , *Baryum oxydatum*, wird durch Glühen von Baryumnitrat erhalten. Beim Erhitzen in einem Strom von Sauerstoff oder Luft verwandelt es sich in Baryumsuperoxyd BaO_2 , welches bei höherer Temperatur wieder Sauerstoff abgibt. Auf dieses Verhalten gründet sich eine technische Darstellungsmethode des Sauerstoffs. Mit Wasser bildet das Baryumoxyd unter starker Erwärmung Baryumhydroxyd $\text{Ba}(\text{OH})_2$. ^{Barytwasser als Reagenz.}

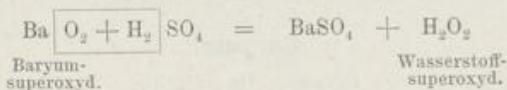


Baryumhydroxyd, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, *Baryum hydricum*, *Baryta hydrica*, Aetzbaryt, kristallisiert aus der wässrigen Lösung mit $8\text{H}_2\text{O}$ in Blättern. In Wasser ist dieser Körper, abweichend von der entsprechenden Verbindung des Calciums, relativ leicht löslich, er löst sich schon in 20 Tl. Wasser gewöhnlicher Temperatur oder in 3 Tl. siedendem Wasser. Eine wässrige Lösung des Baryumhydroxydes heißt Barytwasser und hat ähnlich wie Natron- und Kalilauge stark basische bezw. ätzende Eigenschaften.

Barymsuperoxyd, BaO_2 , Baryumhyperoxyd, *Baryum hyperoxydatum*, wird durch Erhitzen von Baryumoxyd in einem Strom von Sauerstoff oder Luft erhalten, s. vorher.

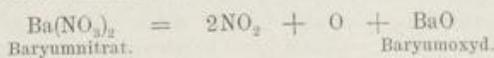


Es ist ein weißes, in Wasser unlösliches Pulver, welches sich mit verdünnten Säuren unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd umsetzt (s. S. 54).



Baryumchlorid, $BaCl_2$, *Baryum chloratum*, Chlorbaryum, wird durch Auflösen von Baryumkarbonat in Salzsäure erhalten und kristallisiert mit 2 Mol. H_2O . In Alkohol ist es unlöslich. In Wasser ist es leicht löslich, fällt aber aus konzentrierter wässriger Lösung auf Zusatz von viel Salzsäure wieder aus. Anwendung meist als Reagens auf Schwefelsäure und deren Salze.

Baryumnitrat, $Ba(NO_3)_2$, *Baryum nitricum*, salpetersaures Baryum, wird durch Auflösen von Baryumkarbonat in Salpetersäure gewonnen. Es kristallisiert ohne Kristallwasser, ist in Wasser leicht löslich, in Alkohol unlöslich. Beim Glühen verwandelt es sich in Baryumoxyd



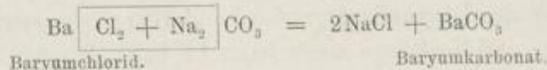
Hauptanwendung als Reagens auf Schwefelsäure und deren Salze und in der Feuerwerkerei zur Erzeugung grüner Flammen.

Baryumsulfat, $BaSO_4$, *Baryum sulfuricum*, schwefelsaures Baryum. Kommt natürlich als Schwerspat vor und wird künstlich durch Fällung einer löslichen Baryumverbindung mit Schwefelsäure oder Sulfaten erhalten, z. B.



Es ist ein zartes weißes Pulver, das in Wasser und Säuren so gut wie unlöslich ist (1 Tl. $BaSO_4$ erfordert zur Lösung 430 000 Tl. H_2O). Das durch Fällung künstlich gewonnene Baryumsulfat dient unter dem Namen „Permanentweiß“ als Anstrichfarbe. Es besitzt zwar nicht die Deckkraft des Bleiweißes, hat aber vor diesem die Vorzüge, durch Schwefelwasserstoff nicht geschwärzt zu werden und nicht giftig zu sein.

Baryumkarbonat, $BaCO_3$, *Baryum carbonicum*, kommt natürlich als Witherit vor und kann künstlich durch Fällung eines löslichen Baryumsalzes mit kohlensauren Alkalien erhalten werden, z. B.



Es ist ein weißes, amorphes Pulver, das in Wasser unlöslich ist, sich aber in verdünnten Säuren mit Leichtigkeit auflöst. Beim Glühen bleibt es ziemlich unverändert und unterscheidet sich dadurch vom Calciumkarbonat, welches beim Glühen leicht in Calciumoxyd sich verwandelt.

Die löslichen Baryumsalze sind giftige Körper.
Reaktionen auf Baryumverbindungen.

Alle Baryumverbindungen färben die nichtleuchtende Flamme ^{gelbe} grün.

Die löslichen Baryumsalze geben mit Schwefelsäure oder schwefelsauren Salzen schon in sehr großer Verdünnung einen weißen, in Wasser, Säuren oder Basen unlöslichen Niederschlag von Baryumsulfat $BaSO_4$. Dasselbe unterscheidet sich vom Bleisulfat dadurch, daß es in Natronlauge und basisch weinsaurem Ammon unlöslich ist und durch Schwefelwasserstoff nicht dunkel gefärbt wird. — Baryumsalzlösungen geben ferner mit Kaliumchromat ^{in Chlorid} einen zitronengelben Niederschlag von Baryumchromat $BaCrO_4$, welcher in Natronlauge nicht löslich ist. *Wird in HCl und HNO_3 .*

Hervorzuheben wäre noch, daß die löslichen Baryumverbindungen keineswegs unschuldiger Natur sind, sondern stark giftige Eigenschaften besitzen.

Gegengifte sind schwefelsaure Salze, z. B. Natrium sulfuricum oder Magnesium sulfuricum. (Warum?)

V. Arnold, *Repetit.* 7. 232.

Magnesium.

*Mg ist in allen Körpern außer N. Antimonlösung & Kalk
wird gebildet in der Leber.*
Magnesium. $Mg = 24,36$. *Mg färbt keine Flamme grün.*

Das Magnesium (bisweilen auch *Magnium* genannt) ist in der Natur sehr verbreitet und findet sich z. B. als Magnesit $MgCO_3$, im Dolomit $MgCO_3 \cdot CaCO_3$, im Karnallit $MgCl_2 \cdot KCl + 6H_2O$, im Kieserit $MgSO_4 + H_2O$. — An Kieselsäure gebunden, bildet es zum Teil recht geschätzte Mineralien, wie Asbest, Talkstein, Meerschaum, Serpentin. Auch im Pflanzen- und Tierreich ist das Vorkommen von Magnesiumverbindungen beobachtet worden. Getreidekörner und Knochen enthalten kleine Mengen von Magnesiumphosphat, und aus Urin scheiden sich bisweilen Kristalle von Ammonium-Magnesiumphosphat ab. *Mg $(NH_4)PO_4$.*

Das metallische Magnesium wird durch Zersetzung von geschmolzenem Magnesiumchlorid (im Großbetriebe aus geschmolzenem Karnallit s. oben) mittels des elektrischen Stromes dargestellt, wobei es sich am negativen Pole ausscheidet



Es ist ein silberweißes, glänzendes Metall, welches in der Wärme zu Draht gepreßt und in Bandform ausgewalzt werden kann. Sein spez. Gewicht ist = 1,75. An trockener Luft oxydiert sich das Magnesium bei gewöhnlicher Temperatur fast gar nicht, an feuchter Luft überzieht es sich oberflächlich mit Magnesiumsubkarbonat. Wasser zersetzt es erst bei der Siedehitze und auch dann mit wenig Energie. Entzündet, verbrennt es mit äußerst glänzendem, weißem Licht zu Magnesiumoxyd MgO . Das Magnesiumlicht ist besonders reich an chemisch wirksamen Strahlen und wird daher unter besonderen Verhältnissen, z. B. in Bergwerken, als Lichtquelle zum Photographieren (Momentbilder) benützt. *Chemische Vorgänge S. 116.*

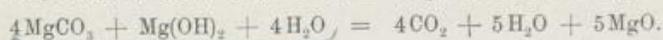
2) Wird flüchtig von kochendem $MgCl_2$ (mit H_2O) (mit $NaCl$) mit metall. Na.

In verdünnten Säuren löst sich das Magnesium unter Wasserstoffentwicklung leicht auf; auch zersetzt es das Wasser in der Siedehitze unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung von Magnesiumhydroxyd.



Das Magnesium bildet nur eine Reihe von Salzen, welche sich sämtlich vom Magnesiumoxyd MgO ableiten.

Magnesiumoxyd, MgO , *Magnesia usta*, gebrannte Magnesia, Bittererde. Die Darstellung geschieht auf sehr einfache Weise durch Glühen des basischen Magnesiumkarbonats (Magnesium carbonicum). Das letztere, welches durchschnittlich die Zusammensetzung $4\text{MgCO}_3 + \text{Mg}(\text{OH})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ hat, zerfällt beim Glühen nach folgender Gleichung:



In der Praxis verfährt man so, daß man das basische Magnesiumkarbonat in einem hessischen Tiegel oder einem unglasierten irdenen Topf fest einstampft und das mit einem Deckel bedeckte Gefäß in einem Windofen so lange erhitzt, bis eine aus der Mitte entnommene Probe nach dem Anschütteln mit Wasser auf Zusatz von Salzsäure nicht mehr aufbraust, bis also alle Kohlensäure ausgetrieben ist. Sobald dieser Zustand erreicht ist, läßt man erkalten und füllt das noch warme Präparat in gut schließende Gefäße. Die so dargestellte Magnesia usta ist die sog. „leichte“. In England namentlich ist ein spezifisch schwereres, derberes Präparat gebräuchlich, welches durch Glühen eines kompakten Magnesiumsubkarbonates (s. unten) erhalten wird.

Die gebrannte Magnesia des Arzneibuches bildet ein leichtes weißes Pulver, welches in Wasser nur wenig löslich ist. Daß sie in diesem nicht ganz unlöslich ist, geht daraus hervor, daß sie bitteren Geschmack besitzt und feuchtes rotes Lackmuspapier blau färbt. Sie nimmt aus der Luft Kohlensäure und Feuchtigkeit auf und verwandelt sich allmählich wieder in basisches Magnesiumkarbonat. Mit Wasser verbindet sie sich zu Magnesiumhydroxyd $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Aus diesen Gründen ist möglichst sorgfältige Aufbewahrung des Präparates erforderlich.

Prüfung. Wird die gebrannte Magnesia mit Hilfe von verdünnter Schwefelsäure gelöst, der Lösung eine genügende Menge Ammoniumchlorid zugesetzt, so darf auf Zusatz von Ammoniak im Ueberschuß kein Niederschlag sich bilden, erst auf Zufügung von Natriumphosphat zu der ammoniakalischen Lösung soll ein, aber rein weißer Niederschlag entstehen. Diese Prüfung soll die Identität feststellen. Es wird nämlich aus Magnesiumsalzlösungen durch Ammoniak weißes Magnesiumhydroxyd gefällt, welches in einem Ueberschuß von Ammoniumchlorid unter Bildung löslicher Doppelsalze vollkommen löslich ist. Setzt man einer solchen Lösung aber Natriumphosphat zu, so bildet sich ein rein weißer Niederschlag von Ammonium-Magnesiumphosphat PO_4MgNH_4 . — 0,2 g gebrannte Magnesia werden mit 10 ccm Wasser zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten 5 ccm von der überstehenden Flüssigkeit abfiltriert. Das Filtrat darf nur schwach alkalisch reagieren (weil die gebrannte Magnesia in Wasser nur wenig löslich ist; stark alkalische Reaktion würde auf Anwesenheit von Natriumkarbonat hinweisen) und beim Verdampfen nur einen sehr geringen Rückstand hinterlassen (erheblicher Rückstand = Natriumkarbonat, welches ja bei der Bereitung des Magnesiumsubkarbonats Verwendung findet). — Die rückständige, mit Wasser gemischte Magnesia, in 5 ccm verdünnte Essigsäure gegossen, soll sich in dieser unter Entwicklung nur spärlicher Gasblasen auflösen (reichliche Gasentwicklung von CO_2 zeigt Verunreinigung durch Magnesiumkarbonat an). — 0,2 g gebrannte Magnesia, mit 20 ccm Wasser geschüttelt, soll ein Filtrat liefern, welches durch Ammoniumoxalatlösung innerhalb

5 Minuten nicht mehr als opalisierend getrübt wird (lösliche Calciumsalze). — 0,4 g gebrannte Magnesia sollen sich in 10 ccm verdünnter Essigsäure ohne Färbung lösen (Gelbfärbung = Eisen); diese Lösung soll durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden (dunkle Färbung zeigt Metalle, z. B. Kupfer, Blei an; letzteres kann leicht aus der Glasur der irdenen Brenngefäße aufgenommen sein) und darf weder durch Baryumnitrat (Schwefelsäure), noch, nach Zusatz von Salpetersäure, durch Silbernitratlösung nach 5 Minuten mehr als opalisierend getrübt werden. (Spuren von Chloriden sind zugelassen). — 20 ccm einer mit Hilfe von Salzsäure bereiteten wässrigen Lösung (1 = 20) sollen durch 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort gebläut werden (Eisen durch Bildung von Berlinerblau).

Magnesiumhydroxyd, $Mg(OH)_2$, *Magnesium hydricum*, wird aus Magnesiumsalzlösungen durch Kali- oder Natronhydrat, auch durch Ammoniak als weiße Gallerte gefällt, welche bei $100^\circ C$. getrocknet ein weißes Pulver bildet. In Wasser ist es nur sehr wenig löslich; sehr wichtig ist seine Eigenschaft, durch Ammoniaksalze (Ammoniumchlorid) vollkommen gelöst zu werden.

Die Pharm. Germ. II hatte unter dem Namen *Magnesium hydricum puliforme* mit Wasser zu einem Brei angerührtes Magnesiumhydroxyd unter die Reagentien aufgenommen. Sie ließ es durch Fällen einer Magnesiumsulfatlösung mit Natronlauge und sorgfältiges Auswaschen des entstandenen Niederschlages mit Wasser darstellen. Dieses Reagens diente bei der volumetrischen Bestimmung der Blausäure im Bittermandelwasser mittels Silbernitrat (und Chromsäure als Indikator), um die vorhandene Blausäure in Magnesiumcyanid umzuwandeln.

Magnesiumchlorid, $MgCl_2$, *Magnesium chloratum*, Chlormagnesium, ist in geringen Mengen fast in allen Quellwassern enthalten, und ein regelmäßiger Bestandteil des Meerwassers. In großen Mengen kommt es vor im Karnallit (bei Staßfurt) $MgCl_2 \cdot KCl + 6H_2O$. Kleine Mengen werden zweckmäßig dargestellt durch Auflösen von basischem Magnesiumkarbonat in Salzsäure. Beim Verdampfen der wässrigen Lösung kristallisiert das Magnesiumchlorid mit 6 Mol. H_2O . Dieses wasserhaltige Salz ist außerordentlich zerfließlich. — Gegenwärtig wird in Staßfurt das Magnesiumchlorid zur Darstellung von Magnesiumoxyd benützt. Man erhält letzteres neben Salzsäure, wenn man das Magnesiumchlorid bei Glühhitze der Einwirkung überhitzter Wasserdämpfe aussetzt.



Magnesiumbromid, $MgBr_2$, und Magnesiumjodid, MgJ_2 , im Meerwasser und in manchen Solquellen enthalten, sind dem vorigen ganz ähnlich, haben aber für uns nur geringeres Interesse. Man kann sie darstellen durch Auflösen von Magnesiumoxyd in Bromwasserstoffsäure bzw. Jodwasserstoffsäure.

Magnesiumsulfat, $MgSO_4$, *Magnesium sulfuricum*, Bittersalz, ist im Meerwasser und in verschiedenen natürlichen Mineralquellen — den sog. Bitterwässern, z. B. in denen von Ofen, Friedrichshall, Püllna und Saidschütz — enthalten; ferner kommt es in größeren Ablagerungen bei Staßfurt als Kieserit $MgSO_4 + H_2O$ vor. — Aus wässrigen Lösungen

Kieserit $MgSO_4 + 7H_2O$.

kristallisiert es bei gewöhnlicher Temperatur in Prismen mit 7 Mol. H_2O . Dieses kristallisierte wasserhaltige Magnesiumsulfat ist von dem Arzneibuche unter dem obigen Namen rezipiert worden. Seine Gewinnung erfolgt auf verschiedene Weise. So erhält man es aus den natürlichen Bitterwassern durch Abdampfen derselben oder durch Behandeln von Dolomit $MgCO_3 \cdot CaCO_3$ mit Schwefelsäure, wobei der Kalk als unlösliches Calciumsulfat (Gips) sich abscheidet.

Recht erhebliche Quantitäten werden auch als Nebenprodukt von solchen Mineralwasserfabriken gewonnen, welche ihren Bedarf an Kohlensäure durch Zersetzen von Magnesit ($MgCO_3$) mit Schwefelsäure darstellen. Der in den „Entwicklungsgefäßen“ hinterbleibende Rückstand ist an schwefelsaurer Magnesia sehr reich. Zur Gewinnung des Salzes in reinem Zustande behandelt man ihn, um vorhandene Eisenoxydulverbindungen in Eisenoxyd überzuführen, zunächst mit Chlorgas und setzt dann unter Erhitzen so lange frisch gefälltes Magnesiumhydroxyd zu, bis alle Eisensalze in Form von Eisenhydroxyd ausgefällt sind. Man läßt nun absetzen, filtriert, säuert schwach mit Schwefelsäure an und dampft bis zum Salzhäutchen ein. Um recht kleine Kristalle zu erhalten, stört man während des Erkaltens die Kristallisation durch öfteres Umrühren. Die erhaltenen Kristallnadeln werden auf einem leinenen Kolatorium gesammelt, mit etwas kaltem destilliertem Wasser nachgewaschen, abgeschleudert und schliesslich bei Lufttemperatur auf einer Filtrierpapierunterlage getrocknet.

Gegenwärtig werden aber die größten Quantitäten aus dem bei Staßfurt vorkommenden Kieserit $MgSO_4 + H_2O$ gewonnen. Kieserit ist in Wasser schwer löslich, liefert aber beim längeren Kochen mit Wasser oder beim Erhitzen mit Wasser unter Druck eine Lösung, aus welcher das Salz $MgSO_4 + 7H_2O$ kristallisiert. Die Reindarstellung aus diesem Material geschieht in der gleichen Weise, wie oben bei der Verarbeitung der Rückstände der Mineralwasserfabrikation geschildert wurde.

Das Magnesiumsulfat bildet, wenn es durch langsame Kristallisation erhalten wurde, große durchsichtige Prismen; im Handel kommt es aber meist in Form kleiner Nadelchen vor (weil es so leichter rein zu erhalten ist), welche bei gestörter Kristallisation resultieren. 10 Tl. des kristallisierten Salzes erfordern zur Lösung 8 Tl. Wasser von gewöhnlicher Temperatur oder 3 Tl. siedenden Wassers. Die wäßrige Lösung schmeckt salzig bitter und ist neutral. Es unterscheidet sich das Magnesiumsulfat hierdurch von dem sauer reagierenden Zinksulfat, mit dem es sonst die größte Aehnlichkeit hat. Beim Erwärmen schmilzt das kristallisierte Magnesiumsulfat und verliert allmählich 6 Mol. Wasser, indem es dabei in ein weißes trockenes Pulver zerfällt. Ein Mol. Wasser aber wird hartnäckig festgehalten und erst oberhalb $200^\circ C$. abgegeben. Die leicht abspaltbaren 6 Mol. Wasser werden „Kristallwasser“ genannt. Das letzte, nur schwer abzutrennende Mol. Wasser wird im Gegensatz dazu „Konstitutionswasser“ genannt.

Prüfung. Die mit einem Ueberschuß von Ammoniumchlorid und etwas Ammoniak versetzte wäßrige Lösung soll auf Zusatz von Natriumphosphat einen weißen kristallinischen Niederschlag von Ammonium-Magnesiumphosphat geben (s. unten). — Auf Zusatz von Baryumnitrat zur wäßrigen Lösung soll sich ein weißer, in Säuren unlöslicher Niederschlag von Baryumsulfat bilden. Beide Reaktionen sind Identitätsreaktionen. Die erste zeigt an, daß eine Magnesiumverbindung, die zweite, daß ein schwefelsaures Salz vorliegt.

2 g Magnesiumsulfat werden mit 2 g gebranntem Marmor, welchen man mit wenig Wasser hat zerfallen lassen, fein zerrieben. Das Pulver wird in ein Gemisch von 10 ccm Weingeist und 10 ccm Wasser gebracht, welches man unter wiederholtem Umschütteln 2 Stunden lang stehen läßt. Alsdann setzt man 40 ccm absoluten Alkohol zu und filtriert. 20 ccm des Filtrates sollen nach Zusatz von 2 ccm Kurkumatinktur eine rote Färbung nicht geben. Diese Prüfung richtet sich gegen einen Gehalt an Natriumsulfat. Etwa gegenwärtiges Natriumsulfat wird nach der Gleichung $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaSO}_4 + 2\text{NaOH}$ zu Calciumsulfat und Natriumhydroxyd umgesetzt. Letzteres ist in Alkohol löslich und färbt die Kurkumatinktur rotbraun. Das Magnesiumsulfat wird dabei in Magnesiumhydroxyd verwandelt, welches in Alkohol unlöslich ist, deshalb im Rückstande verbleibt.

Wird 1 g zerriebenes Magnesiumsulfat mit 3 ccm Zinnchlorürlösung geschüttelt, so soll im Laufe einer Stunde eine Färbung nicht eintreten (Braunfärbung = Arsen, welches aus der zur Bereitung verwendeten Schwefelsäure stammen könnte).

Die 5%ige wäßrige Lösung soll 1. neutral reagieren. Es ist hier besonders Rücksicht genommen auf Verwechslungen mit ähnlich aussehenden Präparaten, z. B. Zinksulfat und Oxalsäure, wie sie in der Tat schon vorgekommen sind: Lösungen von Zinksulfat (oder Oxalsäure) reagieren sauer; 2. durch Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden. Eine dunkle Färbung oder ein solcher Niederschlag würde auf Kupfer oder Blei, ein weißer Niederschlag auf Zink schließen lassen; 3. durch Silbernitratlösung nicht verändert werden (weiße Trübung = Chlor). — 20 ccm der wäßrigen Lösung (1 = 20) sollen auf Zusatz von 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht verändert werden (weißer N. = Zink, Rotfärbung = Kupfer, Blaufärbung = Eisen).

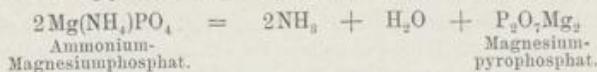
Magnesium sulfuricum siccum, entwässertes Magnesiumsulfat. Das Arzneibuch hat unter diesem Namen ein vom Kristallwasser zum Teil befreites Magnesiumsulfat rezipiert. Es läßt dasselbe in der Weise bereiten, daß 100 Tl. kristallisierten Magnesiumsulfates (welches 51,16 % H_2O enthält) auf dem Wasserbade unter Umrühren so lange erhitzt werden, bis 35—37 Tl. Wasser verdampft sind. Das erhaltene weiße Pulver wird hierauf durch ein Sieb geschlagen und, weil es aus der Luft leicht Feuchtigkeit aufnimmt, sofort in gut verschlossenen Flaschen untergebracht. Die Wassermenge von 35—37 %, welche das Arzneibuch verdampfen läßt, entspricht etwa 5 Mol. H_2O ; daher enthält das Präparat annähernd noch 2 Mol. H_2O , entspricht also der Formel $\text{MgSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Das Magnesiumsulfat findet in der Technik Anwendung zur Appretur baumwollener Zeugstoffe, sowie beim Färben mit Anilinfarben; in der Therapie ist es ein viel gebrauchtes Abführmittel.

Ammonium-Magnesiumphosphat, $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$, phosphorsaure Ammoniakmagnesia, scheidet sich häufig aus Harn aus, welcher der ammoniakalischen Gärung unterliegt, und wird durch Versetzen von Magnesiumsalzlösungen bei Gegenwart von Ammoniumsalzen (NH_4Cl) und freiem Ammoniak mit Natriumphosphat erhalten. Es hat die Zusammensetzung $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ und ist ein weißes kristallinisches Pulver, welches in ammoniakhaltigem Wasser nahezu unlöslich ist, sich dagegen in allen verdünnten Säuren leicht löst. Die ausgebildeten Kristalle besitzen die sog. Sargdeckelform. Es ist namentlich für die Erkennung

Hydratid: $Mg_2O_3 \cdot 2H_2O + 2NH_3 + 2Mg(OH)_2$.

und Bestimmung der Magnesiumverbindungen wichtig; durch Glühen geht es in Magnesiumpyrophosphat $P_2O_7Mg_2$ über (siehe S. 184).



Neutrales Magnesiumkarbonat, $MgCO_3$, kommt in der Natur als Magnesit vor. Letzteres Mineral wird besonders von Mineralwasserfabriken zur Erzeugung von Kohlensäure benützt. Künstlich kann man das neutrale Magnesiumkarbonat erhalten durch Kristallisation von basischem Magnesiumkarbonat aus kohlenstoffhaltigem Wasser. Es bildet farblose, durchsichtige Kristalle, die schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht CO_2 abgeben, undurchsichtig werden und in basisches Magnesiumkarbonat übergehen.

Viel wichtiger als das neutrale Salz ist für den Pharmazeuten das basische Magnesiumkarbonat, welches in dem Arzneibuche unter dem Namen Magnesium carbonicum aufgenommen ist.

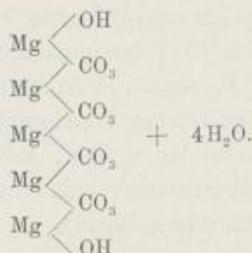
Magnesium carbonicum, basisch kohlenstoffsaure Magnesia, Magnesium(sub)karbonat. $MgCO_3 + Mg(OH)_2 + 2H_2O$.

Zur Darstellung versetzt man eine filtrirte und auf etwa 50° C. erwärmte Magnesiumsulfatlösung so lange mit einer filtrirten Natriumkarbonatlösung, bis die Flüssigkeit deutlich alkalisch reagiert. Unter Entweichen von Kohlensäureanhydrid entsteht ein voluminöser, weißer Niederschlag, der durch Dekantieren so lange gewaschen wird, bis im Waschwasser durch Baryumnitrat keine Schwefelsäure mehr nachzuweisen ist. Alsdann bringt man den Niederschlag auf ein dichtes, leinenes Kolatorium, wäscht ihn aus, läßt ihn gut abtropfen, preßt scharf ab und trocknet ihn bei 60–70° C. Man erhält so weiße, zusammenhängende, spezifisch leichte Massen, die sich leicht dadurch in ein lockeres Pulver verwandeln lassen, daß man sie durch ein feines Sieb reibt. Im Handel kommt das basische Magnesiumkarbonat meist in Form ziegelsteingroßer Stücke vor, welche als *Magnesia carbonica levis* bezeichnet werden. — Außer dieser Modifikation gibt es noch eine andere, spezifisch weit schwerere Sorte, welche namentlich in England unter dem Namen *Magnesia carbonica ponderosa* gebräuchlich ist. Man erhält sie, indem man heiße Lösungen von 100 Thl. Magnesiumsulfat und 120 Thl. Natriumkarbonat miteinander mischt, zur Trockne dampft und den Rückstand mit Wasser auszieht. $5MgSO_4 + 5Na_2CO_3 + 5H_2O = 5MgCO_3 + 5Mg(OH)_2 + 10Na_2O$.

Durch Glühen dieses spezifisch schwereren basischen Magnesiumkarbonats erhält man die schwere oder englische *Magnesia usta*, während das leichtere deutsche Präparat die lockere *Magnesia usta* liefert.

Das basische Magnesiumkarbonat ist in Wasser so gut wie unlöslich. Durch verdünnte Säuren wird es sehr leicht gelöst unter Entwicklung von Kohlensäureanhydrid und Bildung der betreffenden Magnesiumsalze. In chemischer Beziehung wird es, wie der Name besagt, als basisches Salz aufgefaßt; man kann ihm nach der S. 26 gegebenen Erklärung die allgemeine Formel $MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2$ zuteilen. Indessen ist seine Zusammensetzung keine sich gleich bleibende, vielmehr enthält es stets wechselnde Mengen von neutralem Magnesiumkarbonat und Magnesiumhydroxyd. Von Einfluß auf seine chemische Zusammensetzung und auch auf seine physikalischen Eigenschaften ist besonders die Temperatur und

die Konzentration der bei der Darstellung verwendeten Lösungen. Konzentrierte und heiße Lösungen geben ein dichteres, an kohlensaurem Salz ärmeres, verdünnte Lösungen von mittlerer Temperatur ein mehr lockeres, an kohlensaurem Salz reicheres Präparat. Unter den vorstehend angegebenen Bedingungen bereitet, hat es im Durchschnitt die Zusammensetzung $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, welche sich durch nachstehende Konstitutionsformel anschaulich machen läßt:



Der Schüler wird aber niemals einen groben Fehler begehen, wenn er dem Präparat nach der auf S. 26 gegebenen Erklärung die Formel $\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$ erteilt.

Prüfung. Es soll sich in verdünnter Schwefelsäure unter reichlicher Entwicklung von Kohlensäureanhydrid lösen. Die nunmehr Magnesiumsulfat enthaltende Lösung soll, nachdem sie mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit einem Ueberschuß von Chlorammonium versetzt worden ist, auf Zusatz einer geringen Menge von Natriumphosphat einen weißen Niederschlag von Ammonium-Magnesiumphosphat geben (Identitätsreaktion). Das Aufbrausen beim Zusatz von verdünnter Schwefelsäure beweist das Vorhandensein von Kohlensäure, der entstehende weiße Niederschlag zeigt, daß eine Magnesiumverbindung vorliegt. — In Salzsäure soll es sich zu einer farblosen Flüssigkeit auflösen. Eine Gelbfärbung könnte von Eisen — eine rosarote Färbung von Mangansalzen herrühren. — Wird eine Probe mit Wasser gekocht, so soll das Filtrat beim Verdunsten nur einen ganz geringen, schwach alkalisch reagierenden Rückstand hinterlassen. Ein erheblicher, stark alkalisch reagierender Rückstand würde in den meisten Fällen aus Natriumkarbonat bestehen und auf mangelhaftes Auswaschen zurückzuführen sein. — Die 5%ige, mit Hilfe von Essigsäure (unter Erwärmen) bereitete Lösung soll durch Schwefelwasserstoff nicht verändert werden (würde Metalle, wie Kupfer, Blei, Zink, anzeigen). — Die nämliche Lösung darf mit Baryumnitrat (weißer N. zeigt schwefelsaure Salze) und, nach Zusatz von Salpetersäure, durch Silbernitrat nach Verlauf von 5 Minuten nur ganz schwach opalisierend getrübt werden. Auch bei diesem Präparat sind also Spuren von Chloriden gestattet. — 20 ccm einer mit Hilfe von Salzsäure bereiteten wäßrigen Lösung (1 = 20) dürfen durch 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort gebläut werden (Eisen durch Bildung von Berlinerblau). — 0,5 g hinterlasse nicht weniger als 0,2 g Glührückstand (zeigt, daß das Präparat den richtigen Gehalt an Magnesiumoxyd und Kohlensäure besitzt); der Glührückstand, mit 20 ccm Wasser geschüttelt, liefere ein Filtrat, welches durch Ammoniumoxalatlösung innerhalb 5 Minuten nicht mehr als opalisierend getrübt werden darf (Calciumverbindungen; eine Spur ist gestattet, weil Calciumsalze die Magnesiumsalze stets begleiten).

Reaktionen auf Magnesiumverbindungen.

Aus Magnesiumsalzlösungen fallen Kalihydrat, Natronhydrat und Ammoniak weißes, gallertartiges Magnesiumhydroxyd. — Natriumkarbonat, Kaliumkarbonat und Ammoniumkarbonat fallen basische Magnesiumcarbonate. Die Niederschläge sind in reinem Wasser unlöslich, lösen sich aber

*4/3 fällt aus einem Teil des 1/2 g. etc.
1/2 g. OH/2. In einem Teil bleibt mit dem
nachherigen 2/3 g. etc. im Filtrat*

in einer hinreichenden Menge von Ammoniumsalzen (NH₄Cl). Bei Gegenwart genügender Mengen von letzteren bringen also die genannten Reagentien einen Niederschlag überhaupt nicht hervor.

Handwritten note: Ammoniumchlorid von NH₄ mit einem kleinen Zusatz von MgCl₂ auf 100 Theile des zu prüfenden Flüssigkeit Ammoniak zu, bis sie deutlich danach riecht, löst den entstandenen Niederschlag durch Zusatz einer genügenden Menge von Ammoniumchlorid und fügt nun der klaren, eventuell filtrierten Lösung Natriumphosphat hinzu. Ein sofort oder nach einiger Zeit entstehender weißer, kristallinischer Niederschlag zeigt die Anwesenheit einer Magnesiumverbindung an. Die Kristalle zeigen unter dem Mikroskop die „Sargdeckelform“.

Dagegen erzeugen phosphorsaure Salze in einer solchen, freies Ammoniak und Ammoniumchlorid enthaltenden Magnesiumlösung einen weißen Niederschlag von Ammonium-Magnesiumphosphat, der in Säuren leicht löslich ist. — Zur Ausführung der Reaktion verfährt man am besten folgendermaßen: Man setzt der zu prüfenden Flüssigkeit Ammoniak zu, bis sie deutlich danach riecht, löst den entstandenen Niederschlag durch Zusatz einer genügenden Menge von Ammoniumchlorid und fügt nun der klaren, eventuell filtrierten Lösung Natriumphosphat hinzu. Ein sofort oder nach einiger Zeit entstehender weißer, kristallinischer Niederschlag zeigt die Anwesenheit einer Magnesiumverbindung an. Die Kristalle zeigen unter dem Mikroskop die „Sargdeckelform“.

Zink. *Handwritten note:* Zink ist ein sprödes, bläulich-weißes, kristallinisches Metall, welches bei etwa 400° C. schmilzt und bei 950° C. destilliert. Sein spez. Gewicht ist = 7 bis 7,2. Von verdünnten Säuren, z. B. Schwefelsäure, Salzsäure, wird es leicht gelöst unter Entwicklung von Wasserstoff (aus saurer Quelle) und Bildung der betreffenden Zinksalze.

Zincum. Zn = 65,4. *Handwritten note:* Zink kommt hauptsächlich als Zinkkarbonat ZnCO₃ (Galmei oder Lapis calaminaris) und als Zinkblende ZnS vor. Wichtige Fundorte sind Schlesien, Westfalen, Belgien, Schweden, Sardinien.

Handwritten note: Das Zink kommt hauptsächlich als Zinkkarbonat ZnCO₃ (Galmei oder Lapis calaminaris) und als Zinkblende ZnS vor. Wichtige Fundorte sind Schlesien, Westfalen, Belgien, Schweden, Sardinien.

Das Zink kommt hauptsächlich als Zinkkarbonat ZnCO₃ (Galmei oder Lapis calaminaris) und als Zinkblende ZnS vor. Wichtige Fundorte sind Schlesien, Westfalen, Belgien, Schweden, Sardinien.

Die Gewinnung aus den Erzen geschieht in der Weise, daß dieselben durch vorsichtiges Erhitzen (Rösten) bei Luftzutritt in Zinkoxyd übergeführt werden, welches dann, mit Kohle gemischt, der Destillation bei Weißglut unterworfen wird. Hierbei entzieht die Kohle dem Zinkoxyd den Sauerstoff und vereinigt sich mit letzterem zu Kohlenoxyd.



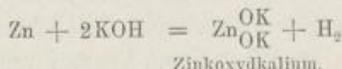
Handwritten note: Das reduzierte metallische Zink destilliert bei etwa 950° C. über und wird in eisernen Vorlagen aufgefangen. — Kadmium, welches das Zink fast stets begleitet, verflüchtigt sich schon bei 760° C., ist also in den zuerst übergehenden Anteilen vorhanden und kann durch fraktioniertes Auffangen vom Zink getrennt werden. Der kombinierte Reduktions- und Destillationsprozeß geschieht nach dem sog. belgischen Verfahren aus relativ kleinen röhrenförmigen Retorten aus feuerfestem Ton, von denen 50—150 Stück zu einem Ofen vereinigt sind. Beim schlesischen Prozeß benützt man Muffeln, welche zu 30—40 in einem Gewölbefen stehen und von denen jede bis zu 2000 kg mit Kohle gemischtes Erz faßt.

Das reduzierte metallische Zink destilliert bei etwa 950° C. über und wird in eisernen Vorlagen aufgefangen. — Kadmium, welches das Zink fast stets begleitet, verflüchtigt sich schon bei 760° C., ist also in den zuerst übergehenden Anteilen vorhanden und kann durch fraktioniertes Auffangen vom Zink getrennt werden. Der kombinierte Reduktions- und Destillationsprozeß geschieht nach dem sog. belgischen Verfahren aus relativ kleinen röhrenförmigen Retorten aus feuerfestem Ton, von denen 50—150 Stück zu einem Ofen vereinigt sind. Beim schlesischen Prozeß benützt man Muffeln, welche zu 30—40 in einem Gewölbefen stehen und von denen jede bis zu 2000 kg mit Kohle gemischtes Erz faßt.

Das Zink ist ein sprödes, bläulich-weißes, kristallinisches Metall, welches bei etwa 400° C. schmilzt und bei 950° C. destilliert. Sein spez. Gewicht ist = 7 bis 7,2. Von verdünnten Säuren, z. B. Schwefelsäure, Salzsäure, wird es leicht gelöst unter Entwicklung von Wasserstoff (aus saurer Quelle) und Bildung der betreffenden Zinksalze.



Auch bei der Einwirkung konzentrierter wäßriger Aetzalkalien auf das Zink erfolgt in der Wärme Entwicklung von Wasserstoff



(Wasserstoff aus alkalischer Quelle). An der Luft erhitzt, verbrennt es mit bläulich-grüner Flamme zu Zinkoxyd. An trockener Luft ist es bei gewöhnlicher Temperatur beständig; bei Einwirkung von feuchter Luft wird es nur oberflächlich unter Bildung von basischem Zinkkarbonat verändert; auf Grund dieser wertvollen Eigenschaft, sich an der Luft nur wenig und oberflächlich zu verändern, findet das Zink vielfache technische Anwendung, z. B. als Zinkblech zu Bedachungen, zum Guß von Statuen und architektonischen Verzierungen, ferner zum Verzinken von Eisenblech und Eisendraht. Endlich ist es ein Bestandteil vieler wichtigen Legierungen, z. B. des Messings (3 Tl. Kupfer, 1 Tl. Zink), des Tombaks (6 Tl. Kupfer, 1 Tl. Zink), des Argentans (Kupfer, Zink, Nickel in wechselnden Verhältnissen) und des unechten Blattgoldes (5,5 Tl. Kupfer, 1 Tl. Zink).

In der Pharmazie dient das Zink zur Darstellung der Zinkpräparate und namentlich auch als Reagens, um Arsenbindungen im sog. *Marshschen* Apparat in Arsenwasserstoff überzuführen (s. S. 114). Für beide Zwecke ist es nicht notwendig, ein absolut reines Zink zu verwenden. Namentlich zur Erzeugung von Wasserstoff ist ein solches, welches die gewöhnlichen Verunreinigungen, in Spuren von Blei, Eisen, Zinn bestehend, enthält, dem reinen sogar vorzuziehen, weil es eine kräftigere Wasserstoffentwicklung gibt als das letztere. Unbedingt nötig aber ist es, daß das zur pharmazeutischen Verwendung gelangende Zink arsenfrei ist. Ein dieser Anforderung entsprechendes Material ist für präparative Arbeiten der „Zinkdraht“ des Handels. Dieser ist fast arsenfrei, da schon eine ganz geringe Verunreinigung mit Arsen das Ausziehen des Zinks zu Draht unmöglich macht. Dagegen gebraucht man zum Nachweis des Arsens im *Marshschen* Apparat unbedingt ein absolut arsenfreies Zink, wie es die Preislisten als „*Zincum metallicum, absolut arsenfrei, zur forensischen Analyse*“ aufführen. — Im Falle man zur Entwicklung von Wasserstoff chemisch reines Zink benützt, kann man diese durch Zusatz eines Tropfens Platinchlorid beschleunigen. Das letztere wird hierbei zu metallischem Platin reduziert, welches nun mit dem Zink und der Säure zusammen wie ein galvanisches Element wasserzersetzend wirkt.

Die Untersuchung des Zinks auf einen etwaigen Arsengehalt geschieht in der Weise, daß man es im *Marshschen* Apparat mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure übergießt und den entwickelten Wasserstoff, wie unter Arsenwasserstoff angegeben (S. 115), prüft. Die Reinigung von arsenhaltigem Zink erfolgt in der Technik durch Schmelzen mit kleinen Mengen Magnesiumchlorid, wobei das Arsen sich als Arsentrichlorid verflüchtigt.

Zinkstaub, *Poussière*, heißt ein bei der Destillation des Zinks als Nebenprodukt erhaltenes bläulichgraues Pulver, welches ein Gemisch von Zinkoxyd mit metallischem Zink darstellt. Guter Zinkstaub soll 80–90% metallisches Zink enthalten. Anwendung zu Reduktionen in der unorganischen und organischen Chemie.

Das Zink bildet nur eine Reihe von Salzen; dieselben leiten sich sämtlich von Zinkoxyd ZnO her.

Zinkhydroxyd, Zn(OH)₂, wird durch Ausfällen wässriger Zinksalzlösungen mit Kali- oder Natronlauge oder Ammoniak als weißer Niederschlag erhalten, welcher im Ueberschuß der genannten Fällungsmittel leicht löslich ist. Beim Erhitzen spaltet es sich in Zinkoxyd und Wasser; Zn(OH)₂ = H₂O + ZnO.

Zinkoxyd, ZnO, *Zincum oxydatum*. Das im Handel unter dem Namen Zinkweiß oder Schneeweiß vorkommende Zinkoxyd, im Arzneibuche als *Zincum oxydatum crudum* aufgenommen, wird im großen in der Weise dargestellt, daß man Zink in Tonretorten bis zum Verdampfen erhitzt und die Dämpfe in Kammern treten läßt, durch welche ein starker Luftstrom streicht. Die Zinkdämpfe verbrennen mit dem Sauerstoff der Luft zu Zinkoxyd, welches von dem Luftstrom nach anderen Kammern fortgerissen wird, in denen es sich absetzt. Man erhält es so als ein zartes weißes Pulver, welches vielfache Anwendung als weiße Anstrichfarbe gefunden und zum Teil das giftige Bleiweiß ersetzt hat. Die Alchimisten bezeichneten es auf Grund seiner physikalischen Eigenschaften und seiner Bildungsweise als *Lana philosophica*, *Nix alba*, *Nihilum album*, *Flores Zinci*.

Dieses Präparat dient ausschließlich dem äußerlichen Gebrauche und soll niemals zu Medikamenten für innerlichen Gebrauch verwendet werden.

Außer dem rohen Zinkoxyd enthält das Arzneibuch noch ein reines unter dem Namen *Zincum oxydatum*. Dasselbe wird in der Weise dargestellt, daß man aus einer Zinksulfatlösung durch Natriumkarbonat basisches Zinkkarbonat fällt und dieses durch Dekantieren sorgfältig wäscht, bis das Waschwasser beim Verdampfen auf Platinblech keinen Rückstand mehr hinterläßt. Der abgepreßte und getrocknete Niederschlag wird alsdann so lange geglüht, bis eine Probe mit verdünnten Säuren nicht mehr aufbraust.

Beim Glühen zeigt das Zinkoxyd (sowohl das reine wie das rohe) die Eigentümlichkeit, daß es in heißem Zustande zitronengelb gefärbt ist, beim Erkalten aber wieder weiß wird.

Prüfung des *Zincum oxydatum crudum*. Es sei ein weißes, amorphes, in Wasser unlösliches Pulver, welches beim Erhitzen sich für eine Zeitlang gelb färbt (beim Erkalten aber wieder weiß wird). Diese Prüfung ist also eine Identitätsprüfung. — In verdünnter Essigsäure soll es sich ohne Aufbrausen lösen, also kein Zinkkarbonat enthalten. — Wird die essigsäure Lösung vorsichtig mit Natronlauge versetzt, so soll sich ein Niederschlag (von Zinkhydroxyd) bilden, der sich auf Zusatz eines Ueberschusses von Natronlauge zu einer klaren, ungefärbten Flüssigkeit löst. Eine Abscheidung von braunen Flocken würden eine Verunreinigung durch Eisen anzeigen. — 0,2 g *Zincum oxydatum crudum* in 2 cem verdünnter Essigsäure unter Erwärmen gelöst, sollen nach dem Erkalten durch zugesetztes Kaliumjodid nicht verändert werden. Diese Reaktion bezieht sich auf eine etwaige Verunreinigung mit Bleikarbonat:

ZnO + H₂O = Zn(OH)₂ + H₂
ZnO + 2HCl = ZnCl₂ + H₂O
ZnO + 2HNO₃ = Zn(NO₃)₂ + H₂O
ZnO + 2H₂SO₄ = Zn(SO₄)₂ + H₂O
ZnO + 2H₃BO₃ = Zn(B₃O₆)₂ + H₂O
ZnO + 2H₂CO₃ = Zn(CO₃)₂ + H₂O
ZnO + 2H₂SiO₃ = Zn(SiO₃)₂ + H₂O
ZnO + 2H₂PO₄ = Zn(H₂PO₄)₂ + H₂O
ZnO + 2H₂SO₄ = Zn(SO₄)₂ + H₂O
ZnO + 2H₂SO₄ = Zn(SO₄)₂ + H₂O

bei
auss
jodie
Blei
Pulv
auf
wie
Filtr
Silb
Nied
zwei
In 1
— I
klar
lasse
getri
eine
dunp
amm
Nied
eine
Men
rein
der
steh
dure
lich
Chlo
erhit
lang
als 1
Feue
klein
begi
leich
sche
auf
Auf
ist a
dann
730
Zink
beru
In d
F

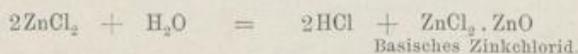
bei Gegenwart desselben würde sich auf Zusatz von Kaliumjodid gelbes Bleijodid ausscheiden. Das vorhergehende Erkaltenlassen ist deshalb vorgeschrieben, weil Bleijodid in heißem Wasser nicht ganz unlöslich ist, in heißen Lösungen also ein geringer Bleigehalt übersehen werden könnte.

Prüfung des Zineum oxydatum (purum). Es sei ein weißes, feines, amorphes Pulver, welches in Wasser unlöslich ist, sich dagegen in verdünnter Essigsäure leicht auflöst. — Beim Erhitzen soll es sich vorübergehend gelb färben (Identitätsreaktion wie vorher). — Werden 2 g Zinkoxyd mit 20 ccm Wasser geschüttelt, so darf das Filtrat nach dem Ansäuern mit Salpetersäure sowohl durch Baryumnitrat als durch Silbernitrat nur ganz schwach getrübt werden. Eine starke Trübung oder gar ein Niederschlag würde im ersten Falle einen zu hohen Gehalt an Schwefelsäure, im zweiten an Chloriden anzeigen; Spuren beider Verunreinigungen sind zugelassen. — In 10 Tl. verdünnter Essigsäure soll es sich ohne Aufbrausen lösen (Zinkkarbonat). — Die so erhaltene essigsäure Lösung soll auf Zusatz von Ammoniak im Ueberschusse klar und farblos bleiben (braune Färbung oder Flocken würden auf Eisen schließen lassen) und auf weiteren Zusatz von Ammoniumoxalat oder Natriumphosphat nicht getrübt werden. Eine durch Ammoniumoxalat entstandene Trübung würde Calcium-, eine durch Natriumphosphat hervorgerufene Calcium- oder Magnesiumverbindungen anzeigen; auf schließlichen Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser zur klaren ammoniakalisch-essigsäuren Lösung soll sich nun aber ein reichlicher, rein weißer Niederschlag von Zinksulfid abscheiden. Eine dunkle Färbung des Niederschlages würde eine Verunreinigung durch fremde Metalle, z. B. Blei, Kupfer, Eisen, anzeigen.

Zinkchlorid, $ZnCl_2$, Zineum chloratum, Chlorzink. Kleine Mengen dieses Präparates erhält man vorteilhaft durch Auflösen von reinem Zinkkarbonat oder Zinkoxyd in reiner Salzsäure und Eindampfen der klaren Lösung. Im großen wird es aus metallischem Zink in nachstehender Weise dargestellt: $Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2$

Metallisches Zink wird mit Salzsäure übergossen und die Reaktion nötigenfalls durch Erwärmen unterstützt, doch muß bis zu Ende ein kleiner Ueberschuß metallisches Zink verbleiben. Die erhaltene Lösung wird mit Wasser verdünnt und mit Chlorgas gesättigt, um das Eisenoxydsalz in Eisenoxysalz überzuführen. Hierauf erhitzt man die Flüssigkeit bis nahe zum Sieden und setzt in kleinen Portionen so lange reines Zinkoxyd hinzu, bis nichts mehr davon gelöst wird. Das Eisen fällt dabei als Eisenhydroxyd nieder; die Flüssigkeit wird filtriert, das Filtrat bei mäßigem Feuer in Porzellengefäßen möglichst rasch zur Trockne verdampft und noch warm in kleine, erwärmte Gläser gefüllt, deren Stopfen man paraffiniert.

Das Zinkchlorid bildet schwere weiße Salzmassen, die aus der Luft begierig Feuchtigkeit aufnehmen und zerfließen. In Wasser löst es sich leicht auf, doch ist die wäßrige Lösung in der Regel durch etwas basisches Zinkchlorid getrübt, welches sich durch Einwirkung von Wasser auf das Zinkchlorid während des Eintrocknens bildete:



Auf Zusatz von etwas Salzsäure verschwindet diese Trübung. Zinkchlorid ist auch in Alkohol löslich. — Erhitzt schmilzt das Zinkchlorid und kann dann ähnlich dem Höllestein in Formen gegossen werden; bei etwa 730° C. destilliert es fast unzersetzt über. — In der Therapie dient das Zinkchlorid hauptsächlich als ein kräftiges Aetzmittel; die Aetzwirkung beruht darauf, daß es mit Eiweiß eine unlösliche Verbindung eingeht. In der Technik wird es angewendet zur Bereitung des Pergamentpapiers,

als Kondensationsmittel zur Darstellung vieler chemischen Präparate, z. B. des Malachitgrüns und des Fluoreszeins; seiner antiseptischen Eigenschaften wegen zum Imprägnieren von Eisenbahnschwellen und zu mancherlei Desinfektionszwecken.

Prüfung. Es sei ein weißes, an der Luft zerfließliches, in Wasser und Alkohol leicht lösliches Pulver. Erhitzt schmilzt es und bei höherer Temperatur verflüchtigt es sich zum Teil in Form weißer Dämpfe. Der hinterbleibende Rückstand erscheint, solange er heiß ist, gelb gefärbt und besteht aus Zinkoxyd. — Die wässrige Lösung soll sauer reagieren und auf Zusatz von Schwefelammonium einen weißen Niederschlag von Zinksulfid ZnS geben. Auf Zusatz von Silbernitrat soll weißes Chlorsilber ausfallen, auf Zusatz von Ammoniak weißes Zinkhydroxyd Zn(OH)₂; beide Niederschläge müssen sich in einem Ueberschuß von Ammoniak vollkommen lösen. — Alle vorstehenden Prüfungen bezwecken, die Identität festzustellen.

Mit dem gleichen Gewicht Wasser soll das Zinkchlorid eine farblose, klare oder höchstens schwach getrübe Lösung geben. Eine Gelbfärbung könnte von Eisen herrühren, bei einem zu hohen Gehalt an basischem Zinkchlorid würde die Lösung deutlich trübe erscheinen. — Wird die so erhaltene Lösung mit dem 3fachen Volumen Alkohol versetzt, so soll ein etwa entstehender flockiger Niederschlag auf Zusatz eines Tropfens Salzsäure wieder verschwinden. Auch diese Reaktion nimmt Rücksicht auf einen zu hohen Gehalt an basischem Zinkchlorid. — Eine 10%ige, mit Salzsäure angesäuerte wässrige Lösung soll auf Zusatz von Baryumnitrat keinen Niederschlag geben, also keine Schwefelsäure enthalten. — Dieselbe Lösung soll auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser sich nicht färben; eine dunkle Färbung könnte von Kupfer oder Blei herrühren. — 1 g Zinkchlorid soll mit 10 ccm Wasser und 10 ccm Ammoniak eine klare Lösung geben, aus welcher durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas im Ueberschuß ein rein weißer Niederschlag ausfallen soll. Die von diesem Niederschlage abfiltrierte Flüssigkeit soll beim Glühen keinen Rückstand hinterlassen. Der weiße Niederschlag besteht aus Zinksulfid ZnS; eine dunkle Färbung desselben würde auf Verunreinigung mit Eisen schließen lassen. Ein beim Glühen nicht flüchtiger Rückstand könnte von einer Verunreinigung oder Verfälschung durch Salze der Alkalien oder der alkalischen Erden (Calciumchlorid) herrühren.

Zinkbromid, ZnBr₂, entsteht durch Einwirkung von Bromdampf auf Zink bei Rotglut und sublimiert in weißen Nadelchen.

Zinkjodid, ZnJ₂, *Zincum jodatum*, entsteht durch Digerieren von 1 Tl. geraspelttem Zink mit 3 Tl. Jod und 10 Tl. Wasser. Beim Eindampfen der Lösung scheidet sich die wasserfreie Verbindung in Oktaedern aus. Eine Lösung dieses Salzes, mit Stärkelösung gemischt, findet in der analytischen Praxis unter dem Namen Zinkjodidstärkelösung Anwendung als Reagens auf salpetrige Säure und freies Chlor.

Zinksulfat, *Zincum sulfurosum*, ZnSO₄ + 2H₂O, schwefligsaures Zink, wird durch Umsetzung konzentrierter wässriger Lösungen von Zinksulfat und Natriumsulfat unter Abkühlung (in der Wärme entstehen basische Zinksulfite) als kristallinisches Pulver erhalten, welches in 600 Tl. Wasser löslich ist und als relativ ungiftiges Antiseptikum Verwendung findet.

Zinksulfat, ZnSO₄ + 7H₂O, *Zincum sulfuricum*, Zinkvitriol. Gewöhnliches Werkzink wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst und die filtrierte Lösung, wie unter Zinkchlorid beschrieben, mit Chlorwasser und mit reinem Zinkoxyd behandelt. — Im großen gewinnt man es meist durch gelindes Rösten der natürlich vorkommenden Zinkblende ZnS an der Luft $Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + 2H_2$; $ZnO + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2O$

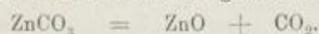


und nachheriges Auslaugen mit Wasser. Bei gewöhnlicher Temperatur kristallisiert aus der wäßrigen Lösung das Zinksulfat mit 7 Mol. H_2O . Die Kristalle sind denen des Magnesiumsulfats (Bittersalzes) isomorph, unterscheiden sich von diesen aber dadurch, daß ihre wäßrige Lösung sauer reagiert (s. S. 186).

Es sind farblose, an trockener Luft langsam verwitternde Kristalle, die in 0,6 Tl. Wasser löslich, dagegen in Weingeist unlöslich sind. Die wäßrige Lösung reagiert sauer und gibt mit Baryumnitrat einen weißen, in Salzsäure unlöslichen Niederschlag (Reaktion auf Schwefelsäure). — Natronlauge bringt in der wäßrigen Lösung einen weißen Niederschlag von Zinkhydroxyd $\text{Zn}(\text{OH})_2$ hervor, der sich aber im Ueberschuss des Fällungsmittels zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit löst, in der dann durch Einleiten von Schwefelwasserstoff wieder ein weißer Niederschlag von Zinksulfid ZnS entsteht (Identitätsreaktion für Zink).

Prüfung. Eine Lösung von 0,5 g Zinksulfat in 10 ccm Wasser und 5 ccm Ammoniakflüssigkeit soll klar sein (Trübung könnte von Aluminiumhydroxyd, gelbe Flöckchen könnten von Eisenhydroxyd herrühren) und mit überschüssigem Schwefelwasserstoffwasser eine weiße Fällung von Zinksulfid geben (Identität). Die Fällung muß rein weiß sein; ist sie schmutzigweiß oder dunkel, so weist dies auf verunreinigende Metalle hin. — Beim Versetzen mit Natronlauge soll Zinksulfat Ammoniak nicht entwickeln; dasselbe ist am Geruche zu erkennen und daran, daß es feuchtes rotes Lackmuspapier bläut. Das Präparat soll also frei sein von Ammoniumsulfat. — 2 ccm einer 10%igen Zinksulfatlösung sollen, mit 2 ccm Schwefelsäure vermischt und mit 1 ccm Ferrosulfatlösung überschichtet, auch bei längerem Stehen eine gefärbte Zone nicht bilden. (Salpetersäure, die bisweilen in der Technik bei der Herstellung des Präparats verwendet wird.) — Die wäßrige 5%ige Lösung soll durch Silbernitrat nicht getrübt werden, also frei von Chloriden sein. — Schüttelt man 2 g Zinksulfat mit 10 ccm Weingeist und filtriert nach 10 Minuten ab, so soll das Filtrat nach dem Verdünnen mit 10 ccm Wasser blaues Lackmuspapier nicht verändern. Bezweckt den Nachweis freier Schwefelsäure. Letztere wird vom Weingeist gelöst, das Zinksulfat bleibt ungelöst. Die Verdünnung mit Wasser ist notwendig, weil Säuren in konzentrierter alkoholischer Lösung auf Lackmuspapier nicht einwirken.

Zinkkarbonat, ZnCO_3 ; kommt natürlich als Galmei, *Lapis calami-naris*, vor. Durch Fällen von Zinksalzlösungen mit Alkalikarbonaten, z. B. Natriumkarbonat, werden stets basische Zinkkarbonate von wechselnder Zusammensetzung erhalten. Durch Glühen gehen dieselben in Zinkoxyd über.



Zinksulfid, ZnS , Schwefelzink, kommt als Zinkblende natürlich vor. Künstlich wird es erhalten durch Fällen einer essigsäuren oder alkalischen Zinksalzlösung mit Schwefelwasserstoff. Es ist ein weißes, in allen starken Mineralsäuren, z. B. HCl , H_2SO_4 , HNO_3 u. s. w. lösliches Pulver. In Essigsäure ist es unlöslich.

Reaktionen auf Zinkverbindungen.

Natronlauge bringt in Zinksalzlösungen einen weißen Niederschlag von $\text{Zn}(\text{OH})_2$ hervor, der im Ueberschuß des Fällungsmittels löslich ist. —

Schwefelwasserstoff fällt aus alkalischen oder essigsauren Zinklösungen weißes Schwefelzink, welches in Salzsäure löslich ist. — Mit Kobaltnitrat auf Kohle vor dem Lötrohr geglüht, nehmen Zinksalze eine schön grüne Färbung an. — Zinkoxyd färbt sich beim Glühen vorübergehend zitronengelb.

Kadmium findet sich in -8-7-6-5-4-3-2-1-0-1-2-3-4-5-6-7-8-9-10-11-12-13-14-15-16-17-18-19-20-21-22-23-24-25-26-27-28-29-30-31-32-33-34-35-36-37-38-39-40-41-42-43-44-45-46-47-48-49-50-51-52-53-54-55-56-57-58-59-60-61-62-63-64-65-66-67-68-69-70-71-72-73-74-75-76-77-78-79-80-81-82-83-84-85-86-87-88-89-90-91-92-93-94-95-96-97-98-99-100

Kadmium.

Cadmium. Cd = 112.

Kadmium wird durch Schwefelwasserstoff aus alkalischen oder essigsauren Zinklösungen gefällt. Es findet Anwendung in der Photographie und als Reagens auf Alkaloide.

Das Kadmium begleitet das Zink in fast allen seinen Erzen. Da es leichter flüchtig ist als das Zink (es siedet schon bei 760° C.), so kann es bei der Gewinnung des letzteren durch fraktionierte Destillation erhalten werden, vergl. S. 190. Es ist ein dem Zink äußerlich sehr ähnliches Metall, welches sich in verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure nur schwierig, leicht aber in verdünnter Salpetersäure auflöst.

Von seinen Verbindungen seien erwähnt:

Kadmiumoxyd wird durch Glühen vom Kadmiumnitrat als ein braunschwarzes Pulver erhalten.

Kadmiumoxyd, CdO, wird durch Glühen vom Kadmiumnitrat als ein braunschwarzes Pulver erhalten.

Kadmiumchlorid erhält man durch Auflösen des Kadmiumoxydes in Salzsäure. Es ist dem Zinkchlorid sehr ähnlich.

Kadmiumchlorid, CdCl₂ + 2H₂O, erhält man durch Auflösen des Kadmiumoxydes in Salzsäure. Es ist dem Zinkchlorid sehr ähnlich.

Kadmiumjodid wird dargestellt durch Einwirkung von Jod auf metallisches Kadmium bei Gegenwart von Wasser. Es findet Anwendung in der Photographie und als Reagens auf Alkaloide.

Kadmiumjodid, CdJ₂, wird dargestellt durch Einwirkung von Jod auf metallisches Kadmium bei Gegenwart von Wasser. Es findet Anwendung in der Photographie und als Reagens auf Alkaloide.

Kadmiumsulfat wird durch Auflösen des Kadmiumoxydes in verdünnter Schwefelsäure erhalten. Es bildet weiße, in Wasser lösliche, dem Zinksulfat ähnliche, sauer reagierende Kristallnadeln und wird bisweilen zu Augewässern verordnet.

Kadmiumsulfat, CdSO₄ + 3H₂O, wird durch Auflösen des Kadmiumoxydes in verdünnter Schwefelsäure erhalten. Es bildet weiße, in Wasser lösliche, dem Zinksulfat ähnliche, sauer reagierende Kristallnadeln und wird bisweilen zu Augewässern verordnet.

Kadmiumsulfid, CdS, Schwefelkadmium, wird aus Kadmiumsalzlösungen durch Schwefelwasserstoff als schön gelbes, in verdünnten Säuren unlösliches Pulver gefällt. Es findet unter dem Namen „Kadmiumgelb“ oder „Jaune brillant“ Verwendung als gelbe Malerfarbe. Da das Kadmiumsulfid, ebenso wie das Arsensulfid, gelb gefärbt ist, außerdem auch aus sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoff gefällt wird, so können beide Verbindungen einmal miteinander verwechselt werden. Sie sind dadurch leicht zu unterscheiden, daß Kadmiumsulfid in Schwefelammonium unlöslich, Arsensulfid darin aber löslich ist.

Das Kadmium wird aus seinen Salzlösungen durch metallisches Zink als metallisches Kadmium niedergeschlagen.

Blei.

Plumbum. Pb = 206,9.

Das Blei findet sich in der Natur hauptsächlich als Bleiglanz PbS, ferner als Weißbleierz PbCO₃ und als Rotbleierz PbCrO₄.

Plumbum. No. 82.

Alle Hypothesen geben Substanz.

Erzeugung Zur Gewinnung des metallischen Bleies dient vorzugsweise der Bleiglanz. Bei dem Röstverfahren wird der Bleiglanz (Bleisulfid PbS) in Flammöfen unter Luftzutritt so lange erhitzt (geröstet), bis ein Teil desselben in ein Gemisch von Bleioxyd und Bleisulfat verwandelt ist:



Wird nun unter Luftabschluss die Temperatur erhöht, so entsteht durch Einwirkung des gebildeten Bleioxyds oder Bleisulfats auf das noch vorhandene Bleisulfid metallisches Blei nach folgenden Reaktionen:



weir. Abgabe: PbO + SO2

Das ausgeschmolzene Blei sammelt sich an der Sohle des Ofens und wird durch einen Kanal oder „Stich“ abgezogen. (Die gleichzeitig auftretende schweflige Säure wird gewöhnlich auf Schwefelsäure verarbeitet.)

Neuer rein wird Pb gewonnen: Pb + C = Pb, C.

Es ist ein bläulichgraues, sehr weiches, dehnbares Metall von geringer Festigkeit und schmilzt bei etwa 327° C. Sein spez. Gewicht ist = 11,35. Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Blei in trockener Luft beständig, an feuchter Luft oxydiert es sich oberflächlich unter Bildung von Bleihydroxyd, das durch Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft alsbald in basisches Bleikarbonat übergeht. An der Luft zum Schmelzen erhitzt, überzieht es sich zunächst mit einem dunkelgrauen Häutchen von Bleisuboxyd Pb₂O, bei stärkerem Erhitzen verwandelt es sich in gelbes Bleioxyd PbO.

Bei Erhitzen des Bleis wird PbO, Pb₂O, Pb₃O₄ gebildet. Bei Erhitzen in Luft wird PbO gebildet. Bei Erhitzen in Sauerstoff wird PbO gebildet. Bei Erhitzen in Salzsäure wird PbCl₂ gebildet. Bei Erhitzen in Schwefelsäure wird PbSO₄ gebildet.

Von Salzsäure und Schwefelsäure wird es nur wenig angegriffen, leicht löslich dagegen ist es in mäßig konzentrierter Salpetersäure. Essigsäure und Pflanzensäuren lösen Blei auf, wenn gleichzeitig der Sauerstoff der Luft einwirkt. Es liegen hier die Verhältnisse ähnlich wie beim Kupfer (vergl. S. 204).

Einige Legierungen des Bleies mit anderen Metallen haben einen auffallend niedrigeren Schmelzpunkt als das Blei selbst. So schmilzt eine Legierung aus gleichen Teilen Blei und Zinn schon bei 186° C. und wird unter dem Namen „Schnelllot“ zum Löten benutzt. — Eine andere, wegen ihrer Härte und geringen Abnutzung geschätzte Legierung ist das zum Guß von typographischen Lettern benutzte Lettern- oder Schriftmetall, welches aus 4 Tl. Blei und 1 Tl. Antimon besteht.

Die Verwendung des Bleies zu technischen Zwecken ist eine sehr ausgedehnte. Man benutzt es in Form von Blechen, Röhren, Drähten überall da, wo es sich um Beständigkeit gegen Salzsäure oder Schwefelsäure handelt, z. B. in Schwefelsäurefabriken. Ferner werden Bleiröhren für Wasserleitungen benutzt. Metallisches Blei wird von kalkhaltigem Wasser fast gar nicht angegriffen, da sich in den Röhren sehr bald ein Ueberzug von unlöslichen Kalksalzen bildet, der eine Auflösung von Blei verhindert. (Dagegen ist häufig beobachtet worden, daß von kalkarmem, kohlenstoffreichem Wasser Blei nicht unerheblich gelöst wird.) Das Bleischrot wird dargestellt, indem man arsenhaltiges Blei

in geschmolzenem Zustande von Türmen herab durch siebförmige Oeffnungen aus einer Höhe von 40—50 m in Wasser fallen läßt.

Das Blei bildet mehrere Oxyde, von denen nachstehend die wichtigsten aufgeführt sind.



Die Salze des Bleies lassen sich jedoch sämtlich vom Bleioxyd PbO herleiten; von den übrigen Oxydationsstufen sich ableitende Salze sind bisher nicht bekannt.

Das Blei bildet sich als Grundform auf metall. Pb. diese können wie bei Kupf.

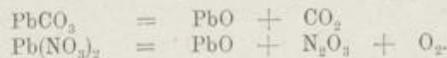
a) Oxyde.

*Viel f. d. Bleiherde. Bleiherde
PbO. alle Oxyde in
HCl gelöst. f. d. Bleiherde.
PbO.*

Bleioxyd, PbO , *Plumbum oxydatum*, *Lithargyrum*, Bleiglätte, wird gewonnen durch andauerndes Erhitzen von geschmolzenem Blei an der Luft in großen Treibherden (s. unter Silber).



Erhitzt man das gebildete Bleioxyd zum Schmelzen und läßt es dann erkalten, so zerfällt es in glänzende, rhombische Schuppen und wird in diesem Zustande „Bleiglätte oder Lithargyrum“ genannt. — Außerdem kommt im Handel noch ein als „Massicot“ bezeichnetes Präparat vor, welches ein hellgelbes Pulver darstellt. Dasselbe wird durch Glühen von Bleikarbonat oder Bleinitrat in der Weise gewonnen, daß man ein Schmelzen des gebildeten Bleioxydes sorgfältig vermeidet.



Seinen chemischen Eigenschaften nach ist das Bleioxyd eine starke Base. Es absorbiert aus der Luft Kohlensäure und erteilt Wasser, indem es sich zu Bleihydroxyd löst, alkalische Reaktion. Es verseift ähnlich wie andere starke Basen (z. B. KOH, NaOH) die Fette und Oele; die resultierenden Bleiseifen führen in der Praxis den Namen „Pflaster“.

Technisch findet es ausgedehnte Anwendung zur Fabrikation von Kristallglas, für Glasuren von Tonwaren, zur Darstellung von Mennige, Bleizucker, Firnissen, Kitten u. dergl.

Prüfung. Es sei ein rötlich gelbes Pulver, welches sich in verdünnter Salpetersäure zu einer farblosen Flüssigkeit vollständig auflöst; aus der salpetersauren Lösung fällt Schwefelwasserstoff schwarzes Bleisulfid PbS , verdünnte Schwefelsäure weißes Bleisulfat $PbSO_4$, welches letztere in Natronlauge löslich ist. (Identitätsreaktionen für Blei.)

Beim Glühen (in einem Porzellantiegel) sollen 100 Tl. höchstens 1 Tl. Glühverlust geben. Es entspricht dies einem Gehalt von etwa 5% basischem Bleikarbonat. Ein größerer Glühverlust würde einen höheren Gehalt dieser Verunreinigung anzeigen. — Wird aus der salpetersauren Lösung das Blei mit Hilfe von verdünnter Schwefelsäure ausgefällt, so soll das Filtrat auf Zusatz eines Ueberschusses an Ammoniak nur ganz geringe bläuliche Färbung annehmen (von Kupfer herrührend), ebenso soll nur ein ganz geringer bräunlicher Niederschlag sich bilden (aus Eisenhydroxyd bestehend). — Werden 5 g Bleiglätte mit 5 ccm Wasser geschüttelt, darauf allmählich 20 ccm verdünnte Essigsäure zugegeben und längere Zeit

erhitzt, so soll der in Essigsäure unlösliche Rückstand nicht mehr als 0,05 g oder 1,0% betragen. Die Bestimmung wird auf einem bei 100° C. getrockneten und gewogenen Filter vorgenommen. In Essigsäure unlösliche Verunreinigungen sind metallisches Blei, Bleisulfat, Sand.

Von allen Handelssorten ist allein die sog. „präparierte englische Bleiglätte“, welche beiläufig in Deutschland und zwar aus metallischem Blei gewonnen wird, den Anforderungen des Arzneibuches genügend, während Massicot in den seltensten Fällen probehaltig ist.

Bleihydroxyd, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, wird durch Aetzkalkalien aus Bleisalzlösungen als weißer Niederschlag gefällt. Es ist in Wasser etwas löslich und erteilt demselben alkalische Reaktion. Aus der Luft zieht es Kohlensäure an und geht allmählich in basisches Bleikarbonat über. Beim Glühen spaltet es sich in Wasser und Bleioxyd $\text{Pb}(\text{OH})_2 = \text{PbO} + \text{H}_2\text{O}$.

Mennige, Pb_3O_4 , *Minium*. Wird in der Großindustrie durch 20- bis 24stündiges Erhitzen (Brennen) von Bleiglätte oder Massicot bei Luftzutritt in tönernen Muffeln bis zu schwacher Rotglut (300—400°) gewonnen. Dabei entsteht die Mennige aus dem Bleioxyd durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft. $3\text{PbO} + \text{O} = \text{Pb}_3\text{O}_4$. (1,92 + 0,24 = 2,16)

Sie ist ein schön rotes, in Wasser unlösliches Pulver. Ihrer chemischen Zusammensetzung nach läßt sie sich auffassen als eine Verbindung von Bleioxyd mit Bleisuperoxyd: $2\text{PbO} + \text{PbO}_2 = \text{Pb}_3\text{O}_4$, eine Annahme, welche durch das chemische Verhalten der Mennige an Wahrscheinlichkeit gewinnt: Beim Erwärmen der Mennige mit Salzsäure werden Chlorblei und freies Chlor gebildet, letzteres durch Einwirkung des Bleisuperoxydes auf die Salzsäure. $\text{Pb}_3\text{O}_4 + 2\text{HCl} = 2\text{PbCl}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Wird Mennige mit verdünnter Salpetersäure behandelt, so geht nur das Bleioxyd in Lösung, das Bleisuperoxyd bleibt als braunes Pulver zurück. Letzteres kann jedoch ebenfalls leicht in Lösung gebracht werden, wenn man es durch ein Reduktionsmittel (z. B. Oxalsäure) zu Bleioxyd reduziert. Auch ein kleiner Zuckerzusatz ist zu diesem Zwecke üblich. Durch die Einwirkung der Salpetersäure auf den Zucker bildet sich dann Oxalsäure, welche die Reduktion bewirkt.

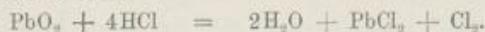
Die Mennige dient in der Pharmazie zur Bereitung einiger Pflaster (z. B. des Emplastrum fuscum). In der Technik wird sie verwendet zur Fabrikation von Bleiglas und von Zündhölzern, zur Darstellung von Kitten und als Malerfarbe.

Prüfung. Es sei ein schweres, rotes Pulver, das in Wasser unlöslich ist, beim Erhitzen mit Salzsäure freies Chlor entwickelt. Aus der salzsauren Lösung scheiden sich beim Erkalten farblose Kristalle von Bleichlorid aus (Identitätsreaktion).

2,5 g Mennige werden mit 0,5 g kristallisierter Oxalsäure innig verrieben. Diese Mischung wird langsam in 10 cm heiße Salpetersäure eingetragen und mit 25 cm siedendem Wasser allmählich vermischt. Sie soll sich vollkommen lösen (s. vorher) oder darf höchstens einen nicht über 0,035 g betragenden Rückstand (= 1,4% der Mennige) hinterlassen, welcher aus Sand und Bleisulfat besteht.

Bleisuperoxyd, PbO_2 , *Plumbum hyperoxydatum*, hinterbleibt

beim Ausziehen der Mennige mit verdünnter Salpetersäure als braunes, in verdünnter Salpetersäure unlösliches Pulver. Es scheidet sich beim Laden der Bleiakumulatoren am + Pole ab. Mit Salzsäure erwärmt, entwickelt es freies Chlor.

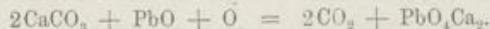


In Salpetersäure ist es unlöslich; durch Zusatz von Oxalsäure oder Zucker aber wird es beim Erwärmen mit Salpetersäure leicht zu Bleioxyd reduziert, welches dann in Salpetersäure löslich ist.

Das Bleisuperoxyd ist der Hauptbestandteil des bei der Streichholzfabrikation vielgebrauchten sog. „Gemenges“.

Rennweite ist Folge der Leichtweise. die Stoffe treten in Menge werden durchfallt durch Regeneration in selbst Lösung mit H₂O.

Orthobleisäure, PbO_2H_2 , die dem Bleisuperoxyd entsprechende Säure $\text{Pb}(\text{OH})_2$, ihr Calciumsalz PbO_2Ca_2 (Calciumorthoplumbat) entsteht beim Ueberleiten von Luft oder Sauerstoff über ein Gemisch von Calciumkarbonat und Bleioxyd bei mäßiger Rotglut



Ein schweres, gelbrotes Pulver, welches beim Erhitzen im Kohlensäurestrom Sauerstoff abgibt, deshalb zur Darstellung von Sauerstoff empfohlen wird (s. S. 47).

b) Salze des Bleies.

Bleichlorid, PbCl_2 , *Plumbum chloratum*, Chlorblei, wird durch Versetzen einer konz. Bleisalzlösung mit Salzsäure als weißer Niederschlag erhalten. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich. Dagegen löst es sich in 30 Tl. siedendem Wasser und kristallisiert beim Erkalten der Lösung in glänzenden, weißen Nadeln aus. — In der Pharmazie wird es bisweilen als Zusatz zu Höllensteinstiften benützt. 2–3 % dieses Salzes verleihen den Höllensteinstiften eine für manche Zwecke erwünschte Härte und Festigkeit.

Bleijodid, PbJ_2 , *Plumbum jodatum*, Jodblei, scheidet sich beim Versetzen einer Bleisalzlösung mit Kaliumjodid als goldgelber Niederschlag aus. Es löst sich in etwa 1500 Tl. kaltem bzw. 200 Tl. siedendem Wasser und kristallisiert aus der heißen Lösung in schönen gelben Schuppen aus. In Kaliumjodid und in Ammoniumchlorid ist es, namentlich beim Erwärmen, leicht löslich. Beim Glühen des Bleijodids entweichen violette Joddämpfe, und es hinterbleibt Bleioxyd.

Das Pb₂ J₂ Gemenge ist Folge der Leichtweise. die Stoffe treten in Menge werden durchfallt durch Regeneration in selbst Lösung mit H₂O.

Bleisulfat, PbSO_4 , *Plumbum sulfuricum*, schwefelsaures Blei, fällt als weißer Niederschlag aus Bleisalzlösungen durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure oder von Lösungen der Sulfate, z. B. Natriumsulfat. In Alkohol oder verdünnter Schwefelsäure ist es unlöslich, in Wasser schwer löslich; leicht löslich dagegen in Natronlauge oder in basisch weinsaurem Ammon¹⁾. Durch diese Reaktion unterscheidet

¹⁾ Unter basisch weinsaurem Ammon versteht man eine Mischung von Weinsäure und Ammoniak, in welcher letzteres vorwaltet.

es sich leicht von dem in Säuren gleichfalls schwerlöslichen Baryumsulfat. — In konz. Schwefelsäure ist es etwas löslich, fällt aber beim Verdünnen derselben mit Wasser vollkommen aus, wenn man die Mischung stehen läßt. Es ist dies für viele Präparate, bei deren Darstellung rohe Schwefelsäure zur Verwendung gelangt, von Wichtigkeit (s. S. 86).

Bleinitrat, $Pb(NO_3)_2$, *Plumbum nitricum*, salpetersaures Blei. Wird durch Lösen von Blei oder Bleioxyd in verdünnter Salpetersäure erhalten und bildet weiße, in Wasser leicht lösliche Kristalle. Es dient als Ausgangsmaterial für die Darstellung der meisten Bleiverbindungen.

Neutrales Bleikarbonat, $PbCO_3$, kommt natürlich als Weißbleierz vor und kann künstlich durch Fällen einer Bleisalzlösung mit Ammoniumkarbonat erhalten werden. Viel wichtiger als dieses neutrale Salz ist namentlich für den Pharmazeuten

Basisches Bleikarbonat, *Cerussa* oder Bleiweiß. *Plumbi hydrocarbonat.*

Dieses wichtige Präparat wird im Prinzip durch Umwandlung von basischem Bleiacetat in basisches Bleikarbonat dargestellt. Indessen haben sich im Verlaufe der Zeit mehrere verschiedene Methoden zur Erzeugung von Bleiweiß herausgebildet, welche voneinander physikalisch nicht unerheblich abweichende Produkte liefern. Die wichtigsten sind das holländische, deutsche, französische und englische Verfahren.

Die holländische Methode. Man benutzt dabei etwa 25 cm hohe, glasierte Tontöpfe, welche in einem Drittel ihrer Höhe Spitzenansätze haben, auf welche spiralförmig aufgerollte Bleibleche gestellt werden. Auf den Boden der Töpfe bringt man etwas Essig, bedeckt dieselben mit Bleiplatten, stellt die so beschickten Töpfe in Reihen über oder nebeneinander auf und deckt das Ganze mit ausgenutzter Lohe oder mit Dünger zu. Bei der Verwesung dieser letzteren entwickelt sich Wärme, durch welche der Essig verdampft. Unter Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft entsteht basisches Bleiacetat, welches durch das bei der Zersetzung der organischen Substanzen gleichfalls entstehende Kohlensäureanhydrid in basisches Bleikarbonat umgewandelt wird. Nach etwa 4 Wochen nimmt man die Bleirollen heraus, klopft das gebildete Bleiweiß ab und reinigt es durch Ausziehen mit Wasser (um Bleiacetat zu entfernen) und Schlämmen. Die Bleistreifen gelangen wieder in die Töpfe zurück und machen dasselbe Verfahren wiederholt durch. — Das so erhaltene Bleiweiß ist sehr hoch geschätzt, weil es eine bedeutende Deckkraft besitzt.

Nach der deutschen Methode werden winklig gebogene Bleiplatten in geheizten Räumen aufgehängt, an deren Boden sich Essig und Lohe befindet und in die man Kohlensäure einpumpen kann. In manchen Gegenden benutzt man als Kohlensäurequelle auch gärende Flüssigkeiten, z. B. Most. Nach einiger Zeit wird das gebildete Bleiweiß gesammelt und gleichfalls durch Waschen und Schlämmen gereinigt. Es ist in seiner Qualität dem nach holländischer Methode erhaltenen gleichwertig.

Französische Methode. Durch Einwirkung von Essig auf überschüssige Bleiglätte wird eine konzentrierte Lösung von basischem Bleiacetat (eine Art *Liquor Plumbi subacetici*) dargestellt, welche durch Einpressen von Kohlensäureanhydrid in basisches Bleikarbonat übergeführt wird.

Englische Methode. Dieselbe ist der französischen durchaus ähnlich, nur wird die Lösung des basischen Bleiacetates durch Kochen von neutralem Bleiacetat mit Bleioxyd (also wie unser *Liquor Plumbi subacetici*) dargestellt. Die nach dem

Es ist mit Bleioxyd/blei zu ersetzen.

französischen und englischen Verfahren dargestellten Präparate besitzen geringere Deckkraft als die erstbeschriebenen und sind daher weniger geschätzt.

Das Bleiweiß ist ein weißes, spez. schweres, leicht abfärbendes, in Wasser unlösliches Pulver. In Säuren löst es sich unter Kohlensäureentwicklung zu den betreffenden Salzen auf. Durch Erhitzen zerfällt es in Bleioxyd und Kohlensäure. Die im Handel vorkommenden Sorten haben wechselnde chemische Zusammensetzung. Das Arzneibuch hat durch die Forderung, daß der Glührückstand nicht weniger als 85 % betragen soll, ausgedrückt, daß das von ihm aufgenommene Bleiweiß die Zusammensetzung $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ haben soll; in der Tat ist dies die durchschnittliche Zusammensetzung der guten Sorten. — Unter dem Namen Kremserweiß kommt ein mit Hilfe von Leimwasser in Stücke geformtes Bleiweiß im Handel vor. — Perlweiß ist durch Indigo bläulich gefärbtes Bleiweiß. Hamburger oder Venetianerweiß sind mehr oder minder mit Baryumsulfat gemischte Bleiweißsorten.

Prüfung. Das Bleiweiß sei entweder ein schweres weißes Pulver, oder bilde leicht zerreibliche, spezifisch schwere, weiße Massen. In Wasser soll es unlöslich sein, in verdünnter Salpetersäure oder Essigsäure sich unter Aufbrausen lösen. In einer solchen Lösung soll sich auf Zusatz von Schwefelwasserstoff ein schwarzer Niederschlag von Bleisulfid PbS , auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure ein weißer Niederschlag von Bleisulfat PbSO_4 bilden (Identitätsreaktionen).

Man löse etwa 0,5 g Bleiweiß (zuletzt unter Erwärmen) in verdünnter Essigsäure, verdünne die Lösung mit Wasser und filtriere. Man fällt alsdann die filtrierte Lösung mit Schwefelwasserstoff im Ueberschuß, filtriert wiederum und verdampft das Filtrat. Es soll ein wägbarer Rückstand nicht hinterbleiben, andernfalls sind Calciumkarbonat, Strontiumkarbonat oder Baryumkarbonat zugegen.

In einer Mischung von 2 ccm Salpetersäure und 4 ccm Wasser soll 1 g Bleiweiß sich entweder vollkommen lösen oder höchstens 0,01 g (= 1%) Rückstand hinterlassen, der aus Bleisulfat oder Sand (bei verfälschten Sorten auch aus Baryumsulfat oder Gips) bestehen kann. — In der salpetersauren Lösung bringt Natronlauge einen weißen Niederschlag von Bleihydroxyd $\text{Pb}(\text{OH})_2$ hervor, der sich im Ueberschuß von Natronlauge wieder auflöst. Wird diese alkalische Bleilösung mit einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt, so darf sich keine bleibende Trübung bilden. Diese Prüfung bezieht sich auf eine eventuelle Verfälschung mit Baryumkarbonat; wie unter Bleisulfat angegeben, unterscheiden sich die Sulfate des Bleies und des Baryums dadurch, daß letzteres in Natronlauge unlöslich, ersteres darin aber löslich ist. — Wird aus der alkalischen Lösung das Blei durch einen Ueberschuß von verdünnter Schwefelsäure ausgefällt, so soll das Filtrat durch Kaliumferrocyanid nicht verändert werden (weißer N. = Zink, Blaufärbung = Eisen, Rotfärbung = Kupfer).

Beim Glühen sollen 100 Tl. Bleiweiß etwa 85 Tl. Bleioxyd hinterlassen. Damit fordert, wie schon erwähnt, das Arzneibuch ein Bleiweiß, welches etwa der Formel $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ entspricht. Das Glühen muß in einem Porzellantiegel vorgenommen werden. Bei der Verfälschung durch Baryumkarbonat oder Baryumsulfat ist der Glühverlust geringer.

Lithopone. Als Ersatz des Bleiweißes wird neuerdings eine weiße Malerfarbe unter obigem Namen empfohlen, welche aus Baryumsulfat und Zinksulfid (ZnS) besteht. Sie ist relativ ungiftig, von guter Deckkraft und wird durch Schwefelwasserstoff nicht geschwärzt.

Bleisulfid, PbS , *Plumbum sulfuratum*, Schwefelblei, kommt natürlich als Bleiglanz vor und kann künstlich durch Fällen einer Blei-

Es fällt weißlich als Niederschlag (Schwefelwasserstoff) aus, wenn die Lösung zersetzt wird. Es ist in Salpetersäure löslich, in Salzsäure unlöslich.

salzlösung mit Schwefelwasserstoff als schwarzer Niederschlag erhalten werden. Es ist in Alkalien und in Säuren, mit Ausnahme der Salpetersäure, unlöslich.

Reaktionen auf Bleiverbindungen.

Schwefelsäure gibt weißes Bleisulfat, das in Natronlauge oder basisch weinsaurem Ammon (s. S. 200) löslich ist. — Schwefelwasserstoff fällt schwarzes Bleisulfid, das in Salpetersäure löslich ist. — Chromsaure Salze geben gelbes Bleichromat, das in Säuren unlöslich, dagegen in Natronlauge löslich ist. — Kaliumjodid fällt gelbes Bleijodid, das in viel heißem Wasser oder in einem Ueberschuß von Kaliumjodid, ferner in Ammoniumchlorid löslich ist.

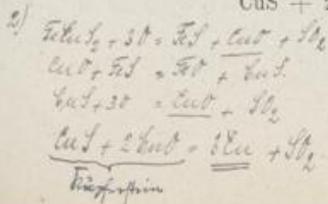
Alle löslichen Bleiverbindungen wirken auf den tierischen Organismus als Gifte. Gegenmittel sind schwefelsaure Salze (z. B. Glaubersalz), welche die Bleiverbindungen in unlösliches Bleisulfat umwandeln und so für den Organismus weniger schädlich machen.

Kupfer.

Cuprum. Cu = 63,6.

Das Kupfer findet sich gediegen in beträchtlichen Mengen in Nordamerika, Cornwall, Sibirien, Schweden und andern Gegenden. Von seinen natürlich vorkommenden Verbindungen sind die wichtigsten: Rotkupfererz (Kupferoxydul Cu₂O), Lasur und Malachit (beides basische Kupferkarbonate), ferner Kupferglanz, Kupferkies und Buntkupfererz (sämtlich schwefelhaltig). Das Kupfer wurde im Altertum vorzugsweise von Cypern bezogen; es erhielt daher den Namen „aes cyprium“, woraus schließlich Cuprum wurde. Kleine Mengen Kupfer kommen als normale Bestandteile auch in Pflanzen, z. B. im Kakao vor; auch die roten Schwungfedern des „Bananenfresser“ genannten Vogels (Turaco) enthalten kleine Mengen von Kupfer.

1) Die Gewinnung des Kupfers aus seinen sauerstoffhaltigen Erzen ist einfach; diese werden geröstet, hierauf wird durch Erhitzen mit Kohle das metallische Kupfer ausgeschmolzen. — Viel komplizierter gestaltet sich dagegen die Verarbeitung der Schwefel und Eisen enthaltenden Kupfererze, aus denen gegenwärtig die Hauptmenge des verbrauchten Kupfers gewonnen wird. Nach dem am meisten verbreiteten sog. englischen Verfahren werden die zerkleinerten Erze zunächst an der Luft geröstet, bis ein Teil des Schwefelkupfers und des Schwefeleisens zu Kupferoxyd bzw. Eisenoxyd verbrannt ist. Das Röstgut wird dann wiederholt mit kieselsäurehaltigen Zuschlägen geschmolzen, wobei das noch vorhandene Schwefeleisen sich mit dem gebildeten Kupferoxyd zu Schwefelkupfer und Eisenoxyd umsetzt; letzteres geht in die Schlacken über. Durch mehrmalige Wiederholung dieser Operation erhält man den sog. Kupferstein, im wesentlichen ein Gemenge von Schwefelkupfer mit Kupferoxyd. Dieses wird nun mehrmals gegläht, bis sich ähnlich wie bei der Gewinnung des Bleies metallisches Kupfer gebildet hat.



Das so erhaltene Blasenkupfer ist noch stark verunreinigt, infolgedessen noch sehr brüchig und wird behufs der Reinigung dem „Polen“ unterworfen. Diese Operation besteht darin, daß das Kupfer geschmolzen, mit Kohlenpulver bedeckt und mit einer birkenen Stange so lange umgerührt wird, bis eine entnommene Probe die gewünschte Zähigkeit und Dehnbarkeit besitzt. Ist dies der Fall, so wird es in eiserne Formen ausgegossen.

Das reinste technische Kupfer wird gegenwärtig durch Elektrolyse von Kupfersalzlösungen dargestellt. Es enthält etwa 99,9% metallisches Kupfer und wird besonders zu Leitungen für elektrische Anlagen verbraucht.

Das Kupfer ist ein rotes, glänzendes, sehr dehnbare Metall. Es schmilzt bei etwa 1050° C. Sein spez. Gewicht ist = 8,9. An trockener Luft bleibt es unverändert und behält seinen Metallglanz bei. An feuchter Luft dagegen überzieht es sich allmählich mit einer grünen Schicht von basischem Kupferkarbonat, die vom Laien fälschlich „Grünspan“ genannt wird. Der auf Bronzestatuen sich bildende grüne Ueberzug besteht im wesentlichen aus derselben Verbindung und führt den Namen „Patina“. Beim Erhitzen an der Luft oxydiert sich das Kupfer zu abblätterndem schwarzen Kupferoxyd, CuO. *(Kupferoxyd)*

Wichtig für den Pharmazeuten ist das Verhalten des Kupfers Säuren gegenüber. — In konzentrierter heißer Schwefelsäure löst es sich zu Cuprisulfat unter Entwicklung von Schwefligsäureanhydrid (s. S. 77). In Salpetersäure, verdünnter wie konzentrierter, ist es leicht löslich unter Bildung von Cuprinitrat und Stickoxyd. In allen andern verdünnten und luftfreien Säuren dagegen (natürlich mit Ausnahme der Salpetersäure) ist es unlöslich. Enthalten die Säuren aber Luft aufgelöst, und dies ist stets der Fall, wenn sie nicht vorher längere Zeit zum Sieden erhitzt wurden, so wird Kupfer gelöst unter Bildung der betreffenden Salze. Es erklärt sich hieraus der Umstand, daß in blanken kupfernen Gefäßen Nahrungsmittel und saure Flüssigkeiten (Pflanzensäfte) wohl gekocht werden können, daß sie aber darin nicht erkalten dürfen. Bei der Operation des Kochens nämlich wird die Luft ausgetrieben, so daß die luftfreien Säuren nicht lösend auf das Kupfer wirken können, während des Erkaltes dagegen wird wieder Luft aufgenommen und dann Kupfer von den Säuren gelöst.

Reines Kupfer wird bisweilen in der Homöopathie verordnet. Man erhält es am einfachsten, wenn man einen blankgescheuerten eisernen Nagel in eine konzentrierte Cuprisulfatlösung stellt. Nach einiger Zeit hat sich Kupfer in Form eines braunen Pulvers am Eisen abgesetzt. Ebenso wie Eisen wirken auch Zink, Platin und Phosphor. Bei der Elektrolyse wird aus Kupferlösungen metallisches Kupfer am negativen Pol abgeschieden. Dieses Verhalten hat zur Begründung eines modernen Industriezweiges, der Galvanoplastik, Veranlassung gegeben.

Wegen seiner hohen Politurfähigkeit und der leichten Bearbeitung dient das Kupfer zu einer großen Anzahl von Gebrauchsgegenständen. Wegen seiner guten Leitungsfähigkeit für Elektrizität wird es als Kupfer-

Handwritten note:
Kupferoxyd ist
das wichtigste
erhalten, ist
Kupferoxyd
genannt

Handwritten note:
Cu + 2H₂SO₄ = CuSO₄ + 2H₂O + H₂
3Cu + 8HNO₃ = 3Cu(NO₃)₂ + 2N₂O + 4H₂O

drah
achte
Leitu

Kupf

bron
Bronz

und
Alum
und

dener
Oxyd
mit
leich
Inter
ver
Zust

in d
einer
als e
neuer
beste
Verse
als k
abspe
Cu₂(O
Nach

eine

Da gl
keit b
Liq

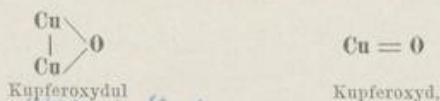
draht in großen Mengen für elektrische Kabel etc. gebraucht; man beachte indessen, daß schon geringe Beimengungen fremder Metalle die Leitungsfähigkeit des Kupfers für Elektrizität erheblich herabsetzen.

Von seinen Legierungen seien erwähnt Messing, aus 1 Tl. Zink und 3 Tl. Kupfer bestehend. Wird die Menge des Kupfers erhöht, so erhält man Tombak.

Mit Zinn legiert, bildet das Kupfer die sog. Bronzen, z. B. die Kanonenbronze. Auch das Glockenmetall enthält Kupfer und Zinn und ist daher eine Bronze. *Strophot Bronze enthält 15-20%?*

Das viel verarbeitete Neusilber oder Argentan besteht aus Kupfer, Zink und Nickel. Das sog. Talmigold besteht aus etwa 90-95% Kupfer und 5-10% Aluminium. Die deutschen Kupfermünzen bestehen aus 95% Kupfer, 4% Zinn und 1% Zink.

Das Kupfer bildet zwei Verbindungen mit Sauerstoff,



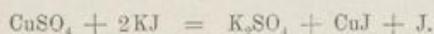
denen wohlcharakterisierte Salze entsprechen. Die Verbindungen der Oxydulreihe, Cuproverbindungen genannt, sind meist unlösliche und, mit Ausnahme des Kupferoxydules selbst, ungefärbte Körper; sie gehen leicht in die Oxydverbindungen über und besitzen für uns nur beschränktes Interesse. Wichtiger sind die Verbindungen der Oxydreihe, die Cupriverbindungen. Sie sind in Wasser meist löslich, in wasserhaltigem Zustand blau oder grün gefärbt, in wasserfreiem Zustand häufig farblos.

Cupro- oder Kupferoxydulverbindungen.

Cuproxyd, Cu_2O , Kupferoxydul, *Cuprum oxydulatum*. Kommt in der Natur als Rotkupfererz vor und kann künstlich durch Reduktion einer alkalischen Kupferlösung (s. Cuprihydroxyd) mittels Traubenzucker als ein rotes, in Wasser unlösliches Pulver erhalten werden. Die auf neuen Kupferblechen meist befindliche matte, rote Oberflächenschicht besteht aus Cuproxyd. Das Cuprohydroxyd $\text{Cu}_2(\text{OH})_2$ wird durch Versetzen einer Cuprosalzlösung mit Kali- oder Natronlauge in der Kälte als kanariengelber Niederschlag erhalten, der beim Kochen unter Wasserabspaltung in rotes Kupferoxydul Cu_2O übergeht. Aus Cuprohydroxyd, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2$, bestehen die gelben Streifen, welche bisweilen zu Anfang des Nachweises von Harnzucker mittels Fehlingscher Lösung auftreten. *9. 7. 1866*

[Cu₂(OH)₂ + 2H₂O = 2Cu + 2H₂O + O₂]
[Cu₂(OH)₂ + 2H₂O = 2Cu + 2H₂O + O₂]

Cuprojodid, CuJ , Kupferjodür, scheidet sich als weißes Pulver aus, wenn man eine Lösung von Cuprisulfat mit Kaliumjodid versetzt.



Da gleichzeitig freies Jod auftritt, so ist die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit braun gefärbt.

Cuprosulfat Cu_2S findet sich im Kupfererz, Kupferstein etc. Bildet sich bei Verwitterung von Cu im Kupfererz.
früher 4. 1866 von Cuprisulfat durch Luftoxydation ($2\text{CuS} = \text{Cu}_2\text{S} + \text{S}$) oder im H₂O.

Cupri- oder Kupferoxydverbindungen.

Cuprioxyd, CuO , Kupferoxyd, *Cuprum oxydatum*. Technisch wird dieser Körper dargestellt durch Glühen von Kupferspänen an der Luft oder durch Erhitzen von Cuprinitrat. Die so erhaltenen Präparate sind aber nur selten rein; für medizinische Zwecke ist das Kupferoxyd darzustellen durch Fällen einer Cuprisulfatlösung mit Natriumkarbonat und Glühen des ausgewaschenen und getrockneten Cuprikarbonates. Es ist ein schwarzes, amorphes Pulver, das in Wasser unlöslich ist, sich aber leicht in Säuren und in Ammoniak löst. Eine Lösung in letzterem heißt *Schweizersches Reagens* und hat die Eigenschaft, Zellulose (Papier, Baumwolle) aufzulösen.

Cuprihydroxyd, Cu(OH)_2 , wird durch Versetzen einer Cuprisalzlösung mit Kali- oder Natronlauge als gallertartiger, hellblauer Niederschlag erhalten. Es ist in Säuren leicht löslich, ebenso löst es sich in Ammoniak; die letztere Lösung ist tiefblau gefärbt. Beim Erwärmen spaltet das Cuprihydroxyd schon unterhalb 100°C . Wasser ab und geht in schwarzes Cuprioxyd CuO über,



welches man auch direkt durch Fällen siedender Lösungen von Cuprisalzen mit ätzenden Alkalien erhalten kann.

Gewisse organische Verbindungen, wie weinsaure Salze, Glycerin, Mannit u. a., besitzen die Fähigkeit, das Cuprihydroxyd zu lösen und dessen beim Erhitzen sonst erfolgende Spaltung in Wasser und Cuprioxyd zu verhindern. — Es wird nötig sein, etwas spezieller hierauf einzugehen.

Versetzt man eine Cuprisulfatlösung mit einem Ueberschuß von Kalilauge, so bildet sich ein voluminöser blauer Niederschlag von Cuprihydroxyd Cu(OH)_2 . Wird nun die Flüssigkeit erwärmt, so spaltet sich bei ca. 80°C . das blaue Cuprihydroxyd in Wasser und schwarzes Cuprioxyd. — Fügt man jedoch vor dem Erhitzen der das Cuprihydroxyd enthaltenden Flüssigkeit eine hinreichende Menge weinsaures Salz (*Tartarus natronatus*) oder Glycerin oder Mannit hinzu, so erhält man eine tiefblau gefärbte Lösung, welche erhitzt werden kann, ohne daß Abscheidung von Cuprioxyd eintritt. Eine solche alkalisch-weinsaure Lösung von Cuprihydroxyd wird unter dem Namen *Fehlingsche Lösung* als Reagens auf Traubenzucker benützt. — Fügt man nämlich der *Fehlingschen Lösung* unter Erwärmen ein Reduktionsmittel, z. B. Traubenzucker zu, so wird das Cuprihydroxyd zunächst zu Cuprohydroxyd $\text{Cu}_2(\text{OH})_2$ reduziert — was man an den entstehenden gelben Streifen erkennt —, bei fortgesetztem Erwärmen zerfällt dann das Cuprohydroxyd in rotes Cuprooxyd und Wasser



Die Vorschrift zur *Fehlingschen Lösung* lautet:

1. 35,0 g Cuprum sulfuricum purum in 140 ccm H_2O gelöst;
2. 175,0 g Tartarus natronatus in 300 ccm H_2O gelöst;
3. 70,0 g festes Aetznatron in 250 ccm Wasser gelöst.

Lösung 2 und 3 werden gemischt, in die Mischung wird unter Umschütteln allmählich Lösung 1 eingetragen und das Ganze auf 1 Liter aufgefüllt; 10 ccm dieser Lösung werden durch 0,05 g Traubenzucker reduziert.

Das Kupferoxyd wird durch Erhitzen mit H₂O zu Kupferoxyd.

Cuprichlorid, CuCl_2 , *Cuprum chloratum*, Kupferchlorid, wird durch Auflösen von Cuprioxyd in Salzsäure erhalten und kristallisiert aus wässrigen Lösungen mit 2 Mol. H_2O in hellgrünen Nadeln. *best + 2H₂O = CuCl₂ + 4H₂O*

Cuprisulfat, CuSO_4 , *Cuprum sulfuricum*, Kupfervitriol, schwefelsaures Kupfer, wird im großen dargestellt durch Rösten von Kupferglanz an der Luft und Auslaugen des Röstgutes mit Wasser.



Es bildet große, schiefrhombische, blaue Kristalle mit 5 Mol. H_2O . Dieselben sind in Wasser leicht löslich, die wässrige Lösung reagiert sauer. Beim Erhitzen der Kristalle auf 100°C . werden 4 Mol. des Kristallwassers abgegeben, das fünfte Mol., das sog. Konstitutionswasser (s. S. 186), verflüchtigt sich erst beim Erhitzen über 200°C . Das vollkommen entwässerte Salz ist farblos, nimmt aber begierig Wasser auf und verwandelt sich dadurch wieder in ein blaues kristallinisches Pulver. Man benützt es daher u. a. zur Prüfung des absoluten Alkohols auf einen Gehalt an Wasser.

Cuprum sulfuricum crudum wird technisch, wie oben angegeben, durch Rösten von Kupferglanz erhalten. Es kommt zuweilen in ziemlich reinem Zustande vor, gewöhnlich aber ist es stark verunreinigt, da es die Fähigkeit besitzt, mit Ferrosulfat, Zinksulfat und Magnesiumsulfat zusammen zu kristallisieren. Es ist deshalb durch bloßes Umkristallisieren von diesen Verunreinigungen nicht zu befreien. Die Formel des Kupfervitriols ist $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$.

Der rohe Kupfervitriol wird verwendet zur Füllung von galvanischen (Daniellschen und Meidingerschen) Elementen, ferner zur Herstellung galvanoplastischer Abdrücke aus Kupfer. Er wird ferner zum Beizen des Weizens benützt, um den Brandpilz desselben zu zerstören, zum Besprengen der Weinstöcke, um die *Peronospora* zu vertilgen. Erhebliche Mengen werden in der Zeugfärberei und -druckerei und zum Imprägnieren von Holz verbraucht.

Prüfung. Die konzentrierte wässrige Lösung soll sauer reagieren und mit Ammoniak übersättigt eine klare oder fast klare tiefblaue Lösung geben. Eine starke Trübung könnte von unzulässigen Mengen von Eisen- oder Tonerdeverbindungen herrühren.

Cuprum sulfuricum purum. $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$. Zur Darstellung werden möglichst reine Kupferspäne mit konzentrierter reiner Schwefelsäure erhitzt. Unter Entweichen von Schwefligsäureanhydrid löst sich das Kupfer zu Cuprisulfat. $\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + \text{CuSO}_4$.

Die aus der erkalteten Lösung anschießenden Kristalle werden durch Umkristallisieren oder durch Fällen ihrer wässrigen Lösung mit Alkohol gereinigt. Die Kristalle des aus der wässrigen Lösung anschießenden Präparates sind in der Regel kleiner als die des rohen Präparates, aber sonst von gleichem Aussehen; das aus der wässrigen Lösung durch Alkohol

Das Kupferoxyd wird durch Erhitzen mit H₂O zu Kupferoxyd. Das Kupferoxyd wird durch Erhitzen mit H₂O zu Kupferoxyd. Das Kupferoxyd wird durch Erhitzen mit H₂O zu Kupferoxyd.

gefällte Salz bildet ein hellblaues Kristallpulver, ist aber von gleicher Zusammensetzung wie das vorige ($\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$).

Blaue luftbeständige Kristalle, die in 1 Tl. heißem oder 3,5 Tl. kaltem Wasser löslich, in Weingeist aber unlöslich sind. Die wäßrige Lösung reagiert sauer. Baryumchlorid erzeugt in derselben einen weißen Niederschlag von Baryumsulfat, durch Ammoniak wird sie dunkelblau gefärbt.

Prüfung. Wird aus der erwärmten wäßrigen Lösung alles Kupfer durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, so soll das farblose Filtrat durch Ammoniak nicht gefärbt werden (Dunkelfärbung = Eisen) und nach dem Abdampfen keinen glühbeständigen Rückstand hinterlassen (Zink, Magnesium, Eisen).

keine Lösung enthält
 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$
Cuprum sulfuricum ammoniatum. $\text{CuSO}_4 + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$.
Löst man 1 Tl. kristall. Kupfersulfat in 3 Tl. Ammoniakflüssigkeit und vermischt die tiefblaue Lösung mit 6 Tl. Alkohol, so fällt ein tiefblauer kristallinischer Niederschlag aus, der nach dem Trocknen an der Luft obige Zusammensetzung hat. Das Salz kann aufgefäht werden als kristallisiertes Cuprisulfat ($\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$), in welchem 4 Mol. H_2O durch 4 Mol. NH_3 ersetzt sind.

Cuprinitrat, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, **Cuprum nitricum**, wird durch Auflösen von Kupfer oder Kupferoxyd in Salpetersäure erhalten. $3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3 = 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$. Es kristallisiert mit 6 Mol. H_2O , ist dunkelblau gefärbt, in Wasser und Alkohol leicht löslich und geht beim Glühen in Kupferoxyd über.

$2\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
 $\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{Cu}(\text{CO}_3) + \text{Na}_2\text{CO}_3$
Cuprikarbonate. Das neutrale Salz CuCO_3 ist nicht bekannt. Durch Fällen von Kupfersalzlösungen mit Natriumkarbonat erhält man ein basisches Karbonat von der Formel $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$. Dieselbe Zusammensetzung hat der natürlich vorkommende Malachit. — Ein anderes basisches Cuprikarbonat ist die gleichfalls natürlich vorkommende Lasur von der Zusammensetzung $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$. Die basischen Kupferkarbonate werden unter den Namen Berg-, Mineral-, Bremerblau als Malerfarben und zur Darstellung blauer bengalischer Flammen benützt.

Cupriarsenit, $\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$, wird als schön zeisiggrün gefärbter Niederschlag erhalten, wenn man zu einer Kupfersalzlösung die Lösung eines Salzes der arsenigen Säure zusetzt (z. B. Liquor Kalii arsenicosi). Unter dem Namen „Scheelesches Grün“ fand diese Verbindung früher Anwendung als Malerfarbe, ferner in der Tapeten- und Buntpapierfabrikation; ihre Anwendung zu diesen Zwecken ist aber gegenwärtig gesetzlich verboten, umsomehr, als es in neuerer Zeit gelungen ist, ungefährlichen Ersatz (Chromoxyd = Chromgrün) für die zwar schönen, aber stark giftigen arsenhaltigen Grüne zu schaffen.

Das sog. „Schweinfurter Grün“ ist eine Verbindung von Cupriarsenit mit Cupriacetat. $\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2 + 2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$.

Cuprisulfid, CuS , Schwefelkupfer, kommt natürlich als Kupferglanz vor und wird aus Kupfersalzlösungen durch Schwefelwasserstoff als schwarzer

Niederschlag gefällt, der in Salpetersäure und auch in Kaliumcyanid löslich ist. Frisch gefällt bezw. im feuchten Zustande oxydiert es sich an der Luft leicht zu Cuprisulfat CuSO_4 .

Kuprum Aluminat ist ein Kupfer von der K_2O , Alumen, Schwefel, HNO_3 .

Reaktionen auf Kupferverbindungen. *V. Arnold, qual. chem. Analyse S. 72.*

Mercurausz. fällt vollständig bei 20% H. Kupfer in Ammoniak leicht v. Lösung.

Sie färben die nicht leuchtende Flamme grün. Schwefelwasserstoff erzeugt schwarzen Niederschlag von CuS , der in Salpetersäure und in Kaliumcyanid löslich ist. — Ammoniak erzeugt schon in großer Verdünnung eine intensiv blaue Färbung. — Gelbes Blutlaugensalz (FeCy_6K_4) gibt roten Niederschlag von Ferrocyanokupfer FeCy_6Cu_2 . — Auf blankem Eisen wird — namentlich wenn dasselbe mit einem Zinkdraht umwunden ist — aus sauren Kupfersalzlösungen galvanisch metallisches Kupfer niedergeschlagen. *Mercurcarbonat fällt langsam bei Cupriccarbonat.*

Kaliumjodid fällt weißes Kupferjodid bei Z. Kaliumcyanid fällt gelbbraunes Kupfercyanid bei CN im Überschuss KCN blauf.

Silber.

V. Arnold, Kupfer u. Silber. Argentum . $\text{Ag} = 107,93$.

Das Silber kommt häufig gediegen vor und findet sich bisweilen in nicht unbeträchtlichen Mengen; so wird im Museum zu Kopenhagen ein Stück von etwa 250 kg Gewicht gezeigt, welches in Norwegen gefunden wurde, und in Süd-Peru fand man sogar eine über 400 kg schwere Masse.

Von seinen Erzen sind die wichtigsten: Silberglanz (Schwefelsilber Ag_2S), Hornsilber (Chlorsilber AgCl). Außerdem ist es stets enthalten im Fahlerz, im Rotgültigerz und in jedem Bleiglanz. *Silberkupferglanz CuAg_2S .*

Die hüttenmännische Gewinnung des Silbers ist je nach der Art der Erze eine verschiedene. Ist das Silber in ihnen in gediegenem Zustande enthalten, so kann es durch einfaches Ausschmelzen gewonnen werden. — Viel komplizierter aber wird die Abscheidung des Silbers aus den Erzen, die neben Silber noch Kupfer, Eisen und Schwefel enthalten. Nachstehend sollen in Kürze die wichtigsten Verfahren besprochen werden, welche zu diesem Zwecke in Anwendung gebracht werden.

1) Das Extraktionsverfahren, vorzugsweise in Deutschland benützt. Die Eisen, Kupfer und Schwefel enthaltenden Silbererze werden geröstet und hierauf mit kiesel-säurehaltigen Zuschlägen geschmolzen. Ein Teil des Schwefels verbrennt zu Schweflig-säureanhydrid; man erhält schließlich ein Gemenge von Eisenoxyd, Kupferoxyd und Silbersulfat. Letzteres wird durch Wasser ausgezogen. Aus der Lösung des Silbersulfates wird durch Kupfer metallisches Silber ausgefällt. *$\text{Ag}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{S}$.*

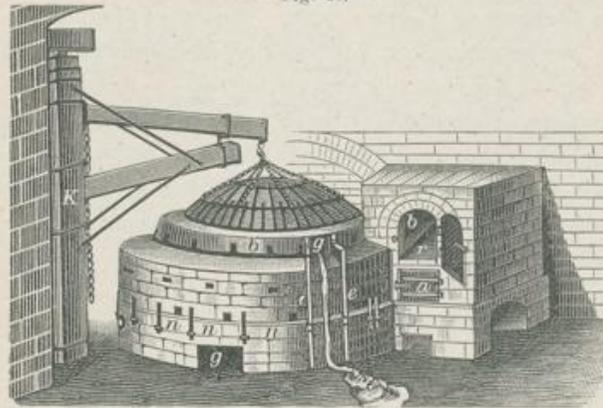
2) Das Amalgamationsverfahren. Die zerkleinerten Erze werden unter Zusatz von Kochsalz geröstet. Der Schwefel des Schwefelsilbers verbrennt, und es bildet sich Silberchlorid. Das gepulverte Röstgut wird in rotierenden Fässern mit Eisenpulver und Wasser in Berührung gebracht, wodurch das Silberchlorid zu metallischem Silber reduziert wird, welches sich als feiner Schlamm zu Boden setzt.



Hierauf bringt man Quecksilber in die Fässer. Dasselbe löst das Silber auf. Man läßt das gebildete Amalgam ablaufen und unterwirft es der Destillation. Das leicht flüchtige Quecksilber entweicht und wird aufgefangen, als Rückstand verbleibt das Silber.

Aus Bleierzen. Nicht unbedeutende Mengen von Silber werden auch noch aus silberhaltigen Bleierzen abgeschieden. Zu diesem Zwecke gewinnt man zuerst, wie dies unter Blei beschrieben wurde, metallisches Blei, welchem nun das Silber beigemischt ist. Die Abscheidung des Silbers aus dem Blei ist noch vorteilhaft, wenn letzteres mehr als $\frac{1}{100}$ % davon enthält. — Man schmilzt das silberhaltige Blei und läßt es langsam erkalten. Dabei scheiden sich zuerst Kristalle von reinem Blei aus. Dieselben werden ausgeschöpft und die zurückbleibende, leichter als reines Blei schmelzende Legierung von Silber und Blei ist relativ nun reicher an Silber geworden. Man wiederholt diese, nach ihrem Erfinder Pattinson „Pattinsonieren“ genannte, Operation so oft, bis die Legierung etwa 1% Silber enthält und unterwirft sie alsdann der Treib-

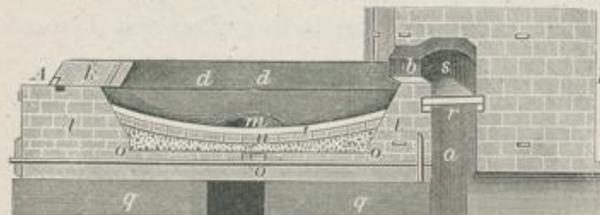
Fig. 25.



arbeit oder Kupellation. Dies geschieht in dem Treibofen, dessen unterer Teil in Fig. 26 im Durchschnitt AB dargestellt ist.

Der Treibofen Fig. 25 besteht aus einem unbeweglichen gemauerten Herde *n*, welcher mit einer durch den Kran *K* beweglichen Haube bedeckt ist. Wie in dem Durchschnitt des Ofens Fig. 26 angedeutet ist, sind die äußeren Teile des Herdes aus feuerfesten Steinen *l* hergestellt, über dieselben ist die aus Ton und Kalk bestehende Herdmasse *t* gestampft. In der Mitte *m* des Herdes befindet sich eine Vertiefung, welche zur Aufnahme des Silbers bestimmt ist.

Fig. 26.



dem Roste *r* wird ein Feuer angemacht, die Flamme schlägt über die Herdbrücke *b* und schmilzt das dort befindliche Blei. Nachdem die Unreinigkeiten, welche sich an der Oberfläche desselben abgeschieden haben (Schwefelblei, Schwefelantimon), hinweggekrückt sind, läßt man das geschmolzene Metall mit einem konstanten Luftstrom überblasen. Es verwandelt sich dadurch in Bleioxyd, welches in flüssigem Zustande durch seitliche Oeffnungen *g* (Fig 25) des Herdes abfließt. Ist alles Blei zu Bleioxyd umgewandelt und das zurückbleibende Silber nur noch von einer feinen Haut von Blei bezw. Bleioxyd bedeckt, so schillert diese einen Augenblick in den Regenbogenfarben, und plötzlich kommt das blanke metallische Silber zum Vorschein. Man hat diese Erscheinung, welche anzeigt, daß die Operation beendet ist, den Silberblick genannt.

Das Silber ist ein weißes, glänzendes, sehr dehnbares Metall (0,1 g lassen sich zu einem 180 m langen Draht ausziehen). Sein spez. Gewicht ist = 10,5. Es schmilzt bei etwa 950° und kann bei noch höherer

Tem
stän
Erk
Salz
heiß
säur

gew
Meta
die
Silbe
Zusa
am
+ 2

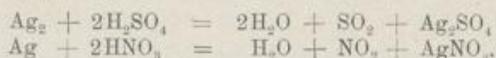
Anga
ware
75%
viel
16. J
Schm
Ware
schen
stemp
kron

am
Meta
wird
Wal
Stüch
dehn
mehr
Blätt
die ä
des

1000
in de

nitrat
Salz
Amm
schuß
wieser

Temperatur destilliert werden. An der Luft ist es in jeder Temperatur beständig. Beim Schmelzen absorbiert es Sauerstoff, welchen es während des Erkalten unter eigentümlichem Geräusch (Spratzen) wieder abgibt. In Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure ist es so gut wie unlöslich; in heißer konzentrierter Schwefelsäure löst es sich zu Silbersulfat, in Salpetersäure zu Silbernitrat



Das im Handel vorkommende Silber (Werksilber) ist stets mit einer gewissen Menge Kupfer legiert und enthält außerdem noch Spuren anderer Metalle. Der Zusatz des Kupfers geschieht deshalb, weil reines Silber für die meisten Gebrauchsgegenstände zu weich ist. Um chemisch reines Silber darzustellen, löst man Werksilber in Salpetersäure auf, fällt durch Zusatz von Kochsalz das Silber als Silberchlorid und reduziert das letztere, am besten durch Schmelzen mit Soda. $2\text{AgCl} + \text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{NaCl} + \text{CO}_2 + 2\text{Ag} + \text{O}$. mit ein Teilgeräten verfahren - auf 1000 Thl. Silber 1 Pfund Soda

Der Gehalt einer Legierung an Silber wurde in Deutschland früher durch die Angabe ausgedrückt, wie viel Lote Silber in einer Mark Silber (= 16 Lot) enthalten waren. Die gewöhnlichen Silbergerätschaften waren meist 12lötig, d. h. sie enthielten 75% Silber. Gegenwärtig drückt man den Feingehalt durch die Angabe aus, wie viel Teile reines Silber in 1000 Thl. enthalten sind. Nach dem Reichsgesetz vom 16. Juli 1884 müssen silberne Uhrgehäuse und Geräte mindestens 800 Feingehalt haben, Schmucksachen können von beliebigem Feingehalt dargestellt werden. Aber alle Waren müssen die Angabe des Feingehaltes und den Silberstempel haben. Die deutschen Reichssilbermünzen bestehen aus 90% Silber und 10% Kupfer. Der Silberstempel hat das Sichelzeichen des abnehmenden Mondes und in diesem die Reichskrone. Daneben ist der Feingehalt in Tausendstel anzugeben, z. B. $\text{C} \omega 800$.

Argentum foliatum, Blattsilber. Zur Darstellung eignet sich am besten möglichst reines Silber, da ein erheblicher Gehalt an anderen Metallen die Dehnbarkeit des Silbers stark vermindert. — Reines Silber wird in Stangen gegossen und diese erst durch Hämmern, dann durch Walzen in Silberblech verwandelt. Man schneidet hieraus kleine quadratische Stückchen, schichtet etwa 100 derselben zwischen Pergamentblätter und dehnt sie zwischen diesen durch Bearbeiten mit schweren Hämmern immer mehr aus. Sobald eine gewisse Ausdehnung erreicht ist, werden die Blättchen mehrmals geteilt und nun zwischen Goldschlägerhäutchen — die äußere, vom Fette befreite Haut des Blinddarms vom Ochsen, das „Buch“ des Rindes — durch schwere Hämmer vollkommen dünn geschlagen.

Es läßt sich eine so große Ausdehnung des Silbers ermöglichen, daß 1000 qcm nur 0,15 g wiegen. Zur pharmazeutischen Verwendung gelangt in der Regel der bei der Blattsilberbereitung resultierende Abfall.

Prüfung. Das Blattsilber löst sich in Salpetersäure unter Bildung von Silbernitrat zu einer klaren Flüssigkeit auf. In dieser Lösung entsteht auf Zusatz von Salzsäure ein weißer Niederschlag von Chlorsilber, der in Salpetersäure unlöslich, in Ammoniak aber löslich ist. Färbt sich die salpetersaure Lösung durch einen Ueberschuß von Ammoniakflüssigkeit bläulich, so ist die Anwesenheit von Kupfer erwiesen.

Colloidale Lösungen:
Spezialrezepte: Best. d. Silber in 100 Th. Wasser
geringer Kupfernitrat
100 Th.

Argentum colloidal. Lösliches Silber. 500 ccm einer 30%igen Lösung von kristallisiertem Ferrosulfat werden mit einer Lösung von 280 g kristallisiertem Natriumcitrat vermischt; die Mischung wird in 500 ccm Silbernitratlösung von 10% AgNO_3 eingegossen. Man läßt absetzen, gießt die überstehende Flüssigkeit ab und wäscht den Niederschlag mit verdünnter Natriumcitratlösung. Dann löst man ihn in Wasser und fällt die Lösung durch Zusatz von absolutem Alkohol. Grünlichgraue oder bläulichgraue Massen, beim Anreiben mit 50 Th. kaltem Wasser eine rote, durchscheinende Flüssigkeit gebend, welche man als eine (Pseudo-)Lösung des Silbers auffaßt. Es ist indessen fraglich, ob die Substanz wirklich reines metallisches Silber ist.

Das Silber bildet mit Sauerstoff das Silberoxyd Ag_2O , von welchem sich die Salze des Silbers ableiten lassen.

Silberoxyd, Ag_2O , wird durch Fällung löslicher Silbersalze mit Kali- oder Natronhydrat als brauner Niederschlag erhalten, der sich in Salpetersäure und auch in Ammoniak leicht löst. Seinem chemischen Verhalten nach ist dieser Körper eine starke Base; er fällt z. B. aus Cuprinitratlösungen Kupferoxyd aus (s. Silbernitrat). In feuchtem Zustande bläut er rotes Lackmuspapier.

Beim Glühen zerfällt das Silberoxyd in Silber und Sauerstoff.



Durch Auflösen von Silberoxyd in Ammoniakflüssigkeit entsteht das ungemein gefährliche Knallsilber.

Ag(OH): wird durch
von silberf. Ag-Lösung
mit silberf.
in (10) Lösung.

Silberhydroxyd, AgOH , ist wahrscheinlich im feuchten Silberoxyd enthalten, aber noch nicht in reinem Zustande dargestellt worden.

Silberchlorid, AgCl , **Argentum chloratum**, Chlorsilber, kommt natürlich als Hornsilber vor. Künstlich wird es erhalten durch Versetzen einer Silbersalzlösung mit Salzsäure oder einem löslichen Chlorid. Es ist ein weißer, käsiger Niederschlag, der in Salpetersäure unlöslich ist, sich dagegen leicht in Ammoniak, Kaliumcyanid oder Natriumthiosulfat unter Bildung löslicher Doppelsalze löst. Durch die Einwirkung des Lichtes wird es rasch violett gefärbt. Beim Erhitzen auf etwa 260°C . schmilzt es, ohne seine Zusammensetzung zu ändern, zu einer gelben Flüssigkeit, welche beim Erkalten hornartig erstarrt (daher der Name Hornsilber). (Cyansilber zerfällt beim Erhitzen in Silber und Cyan.)

Silberbromid, AgBr , **Argentum bromatum**, wird aus Silbersalzlösungen durch lösliche Bromide (KBr) gefällt. Es ist ein dem Silberchlorid ähnlicher weißer Niederschlag mit einem Stich ins Gelbe, der in Ammoniak etwas schwieriger löslich, in Salpetersäure aber unlöslich ist. Wird in der Photographie angewendet.

Silberjodid, AgJ , **Argentum jodatum**, Jodsilber, wird aus Silbersalzlösungen durch lösliche Jodide (z. B. KJ) gefällt. Es ist ein gelber Niederschlag, der in Salpetersäure und in Ammoniak unlöslich ist.

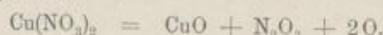
Silbercyanid, AgCN , **Argentum cyanatum**, Cyansilber, wird aus Silbersalzlösungen durch Zusatz berechneter Mengen von Kaliumcyanid gefällt. Es ist ein weißer, käsiger, dem Chlorsilber sehr ähnlicher Nieder-

schlag, wie dieses in Salpetersäure unlöslich, dagegen in Ammoniak und in einem Ueberschuß von Kaliumcyanid leicht löslich, indem es mit letzterem das lösliche Doppelsalz $\text{AgCN} \cdot \text{KCN}$ bildet. Bei der Darstellung des Silbercyanides ist also ein Ueberschuß von Kaliumcyanid zu vermeiden. Vom Silberchlorid unterscheidet es sich dadurch, daß es beim Glühen in metallisches Silber und flüchtiges Cyangas zerfällt, während Silberchlorid unzersetzt schmilzt.

Silbersulfat, Ag_2SO_4 , *Argentum sulfuricum*, schwefelsaures Silber, wird durch Auflösen von Silber in konzentrierter heißer Schwefelsäure erhalten. Es kristallisiert in kleinen rhombischen Prismen und ist erst in etwa 90 Tl. Wasser löslich. $2\text{Ag} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2$

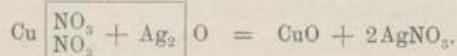
Silbernitrat, AgNO_3 , *Argentum nitricum*, Höllenstein, salpetersaures Silber. Dieses wichtige Präparat wäre am einfachsten durch Auflösen von reinem Silber in reiner Salpetersäure zu erhalten. Indessen wird aus ökonomischen Gründen die Darstellung aus Werksilber vorgezogen. $3\text{Ag} + 4\text{HNO}_3 = 3\text{AgNO}_3 + \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Man löst Werksilber in Salpetersäure unter mäßiger Erwärmung auf und dampft dann die Silbernitrat und Cuprinitrat enthaltende Lösung zur Trockne. Um nun das Kupfer zu entfernen, kann man sich mit Vorteil zweier Methoden bedienen: 1. Man erhitzt das Salzgemisch längere Zeit bei dunkler Rotglut. Dabei zersetzt sich das Cuprinitrat in Cuprioxyd und niedere Oxydationsstufen des Stickstoffs, während das Silbernitrat unverändert bleibt.



Nach dem Erkalten löst man die Schmelze in Wasser, trennt das Cuprioxyd durch Filtration, dampft die Silbernitratlösung bis zum Salzhäutchen ein und läßt kristallisieren.

2. Man löst Silber in reiner Salpetersäure, dampft die Lösung zur Trockne, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und versetzt die Lösung in der Siedehitze so lange mit frisch gefälltem, reinem Silberoxyd, bis eine abfiltrierte Probe auf Zusatz von Ammoniak nicht mehr blau wird, also Kupfer nicht mehr enthält. Das Silberoxyd fällt nämlich als starke Base das Cuprinitrat als Cuprioxyd aus und geht selbst als Silbernitrat in Lösung (s. S. 212).



Die Flüssigkeit wird nun filtriert, mit Salpetersäure schwach angesäuert und, nach dem Eindampfen, zur Kristallisation gebracht.

Das Silbernitrat kristallisiert aus Wasser in großen rhombischen, dem Kalisalpeter isomorphen Tafeln ohne Kristallwasser. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur in 0,6 Tl. Wasser oder 10 Tl. Weingeist löslich. Die wäßrige Lösung ist neutral. Auf 200°C . erhitzt, schmilzt es unzersetzt und kann dann in (vergoldete eiserne) Formen ausgegossen werden.

Argentum nitricum in baculis. Die Stangen zeigen auf dem Bruch ein kristallinisches, radial angeordnetes Gefüge. Sie sind ziemlich spröde und brechen leicht. Wenn es verlangt werden sollte, kann ihnen durch Zusatz von 2–3% Silberchlorid oder Bleichlorid eine größere Festig-

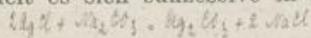
keit verliehen werden. Durch Berührung mit Staub wird das Silbernitrat, namentlich unter gleichzeitigem Einflusse des Tageslichtes, geschwärzt, d. h. teilweise zu metallischem Silber reduziert. Es empfiehlt sich daher die Aufbewahrung in gut schließenden, vor Licht geschützten Gefäßen.

Prüfung. Die wäßrige Lösung soll neutral sein, also nicht freie Salpetersäure enthalten. — Auf Zusatz von Salzsäure soll in der wäßrigen Lösung ein käsiger Niederschlag von Silberchlorid entstehen, der sich in Ammoniak leicht und farblos wieder auflösen soll. Eine Blaufärbung der Lösung würde Verunreinigung mit Kupfer anzeigen. — Wird aus 5 ccm der 5%igen Lösung alles Silber durch Salzsäure ausgefällt, so darf das Filtrat beim Verdampfen keinen Rückstand hinterlassen. Ein solcher könnte herrühren von einer Beimengung von Kaliumnitrat, Bleinitrat und anderen Metallsalzen.

Argentum nitricum cum Kalio nitrico. Unter diesem Namen ist ein durch Zusatz von Kalisalpeter sozusagen verdünnter Höllenstein aufgenommen, der früher unter dem Namen *Lapis mitigatus* bekannt war. Das Präparat wird durch Zusammenschmelzen von 1 Tl. Silbernitrat und 2 Tl. Kalisalpeter dargestellt und kommt ebenfalls in Form von Stangen im Handel vor. Diese unterscheiden sich von denen des reinen Höllensteins äußerlich dadurch, daß sie nicht wie dieser durchscheinend, sondern porzellanartig sind. Ferner fehlt ihnen die radialkristallinische Struktur, endlich sind sie dem Schwarzwerden durch Reduktion bei weitem mehr ausgesetzt als das reine Präparat. Die Prüfung des Arzneibuches beschränkt sich auf eine Feststellung des Silbergehaltes; cf. Maßanalyse.

Silbersulfid, Ag_2S , kommt natürlich als Silberglanz vor und kann künstlich durch Behandeln einer Silberlösung mit Schwefelwasserstoff als schwarzer, amorpher Niederschlag erhalten werden. Es ist in Wasser und Ammoniak unlöslich, dagegen, etwas schwierig allerdings, in konzentrierter Salpetersäure löslich, sehr leicht löslich in Kaliumcyanid. Diese Verbindung bildet sich bei dem sog. „Anlaufen“ von silbernen Gegenständen, z. B. beim Essen von Eiern mit silbernen Löffeln durch die in den Eiern vorhandenen Schwefelverbindungen. Man entfernt die dünne Schicht Silbersulfid von geschwärzten silbernen Gegenständen durch Einlegen der letzteren in eine Lösung von Kaliumcyanid.

Silberkarbonat, Ag_2CO_3 , bildet sich durch Versetzen eines Silbersalzes mit Natriumkarbonat als gelblich-weißer Niederschlag. Beim Glühen verwandelt es sich sukzessive in Silberoxyd und metallisches Silber.



Ueber technische Verwendung des Silbers.

Seiner Beständigkeit, seiner schön weißen Farbe und seiner hohen Politurfähigkeit wegen dient das Silber als Material für zahlreiche Gebrauchs- und Schmuckgegenstände. Es wird zu diesem Zwecke, wie schon erwähnt, mit Kupfer legiert. Indessen besitzen Legierungen, in denen 15% und mehr Kupfer enthalten sind, nicht mehr die reinweiße Farbe des Silbers. Um aus solchen Legierungen dargestellten Gegenständen wenigstens an ihrer Oberfläche ein silberweißes Aussehen zu geben,

werden dieselben bei Luftzutritt stark gegläht. Es verwandelt sich hierbei das in den oberen Schichten enthaltene Kupfer in Kupferoxyd, welches durch Sieden in verdünnter Schwefelsäure herausgelöst wird. Der nunmehr reines Silber enthaltenden matten Oberfläche kann durch Polieren der erwünschte Glanz erteilt werden.

Versilberung. Die älteste Art der Versilberung ist die sog. Feuer-versilberung. Sie wird in der Weise ausgeführt, daß die zu versilbernden Gegenstände (aus Metallen oder Legierungen) mittels einer Bürste mit flüssigem Silberamalgam überzogen und hierauf in einem Ofen bis zur Verflüchtigung des Quecksilbers erhitzt werden. Der nun matt aussehenden Silberschicht kann durch Polieren, wozu Blutstifte — Lapis haematitis — angewendet werden, der nötige Glanz erteilt werden. — Gegenwärtig findet häufigere Anwendung die galvanische Versilberung. Sie beruht darauf, daß durch den galvanischen Strom aus silberhaltigen Flüssigkeiten Silber am negativ elektrischen Pole (Kathode) ausgeschieden wird. Indem man nun den zu versilbernden Gegenstand in eine silberhaltige Flüssigkeit, am besten eine Auflösung von Silbercyanid in Cyankalium $\text{AgCN} \cdot \text{KCN}$, und mit der negativen Elektrode in Verbindung bringt, schlägt sich auf diesem eine dünne Schicht von metallischem Silber nieder, der gleichfalls durch Polieren Glanz erteilt werden kann.

Um Glas zu versilbern, bedeckt man es mit einer schwach ammoniakalischen Silberlösung, der man gewisse reduzierende Substanzen, z. B. Aldehyd (s. diesen), Milchzucker, Weinsäure zusetzt. Unter richtig gewählten Bedingungen erhält man einen glänzenden Silberüberzug (Silberspiegel).

Photographie. Erhebliche Quantitäten von Silber finden gegenwärtig in der Form von Silbernitrat Verwendung für photographische Zwecke. Die Herstellung photographischer Bilder beruht auf dem Umstande, daß die Halogenderivate des Silbers (AgCl , AgBr , AgJ) durch direktes Licht je nach der Intensität der Lichteinwirkung eine größere oder geringere Reduktion zu metallischem Silber erfahren. — Eine Glasplatte wird mit einer dünnen Schicht Kollodium überzogen, in welchem etwas Kaliumjodid gelöst ist. Nachdem das Häutchen getrocknet ist, wird die Platte mit der präparierten Seite auf eine Silbernitratlösung (Silberbad) gelegt und auf ihr so eine Schicht von Silberjodid AgJ erzeugt. Sobald das mechanisch anhaftende Silbernitrat durch Abspülen mit destilliertem Wasser beseitigt worden ist, kann die Platte sofort zur Aufnahme verwendet werden. Sie gelangt in die Camera obscura und wird in dieser der Einwirkung des Bildes (Lichtes) ausgesetzt. Die vom Lichte getroffenen Stellen werden zu Metall reduziert, die nicht belichteten Stellen bleiben unangegriffen. Gegenwärtig läßt man die Einwirkung des Lichtes nicht so lange andauern, bis das Licht ein wirklich sichtbares Bild erzeugt hat, sondern nur so lange, bis die vom Licht getroffenen Stellen durch geeignete Agentien (Reduktionsmittel) reduziert werden können. Die so erhaltenen Bilder fallen schärfer aus. Man bringt also die belichtete Platte, um das Bild „hervorzurufen“, in die Lösung eines Entwicklers (z. B. Eisensulfat oder Pyrogallussäure), wodurch die vom Licht getroffenen Stellen zu metallischem Silber reduziert werden. Das Bild ist nun „entwickelt“; indessen darf es in diesem Zustande noch nicht dem Tageslicht ausgesetzt werden, da dieses auf die noch unangegriffenen Stellen gleichfalls reduzierend wirken würde. Es muß zuvor „fixiert“ werden, d. h. in eine Auflösung von Kaliumcyanid oder Natriumthiosulfat (Fixiernatron) gebracht werden, welche das noch unveränderte Halogensilber, nicht aber das reduzierte metallische Silber löst. Die Platte zeigt nun ein Bild, auf welchem die hellen Partien des Objektes dunkel, die dunklen dagegen hell erscheinen. Es ist das Negativ, welches zum Schutze gegen äußere Verletzungen mit einer Firnissschicht überzogen zu werden pflegt. Um von einem solchen Negativ ein positives Bild zu bekommen, hinterklebt man es mit sog. photographischem Papier, welches einen dünnen Ueberzug von Halogensilber enthält, und setzt es der Einwirkung des Tageslichtes aus. Im übrigen verfährt man genau wie mit dem Negativ also: das Bild wird fixiert, gewaschen u. s. w. Etwaigen unvollkommenen Stellen wird durch „Retuschieren“ nachgeholfen. — Um gewisse Abtönungen in der Farbe des Bildes hervorzubringen, bedienen sich die Photographen verschiedener Mittel, deren Aufzählung außerhalb des Rahmens dieses Buches liegt. Es sei nur erwähnt, daß das häufig in den Apotheken von Photographen geforderte

Quecksilber
mit Jod *mit Jod*
grün *rot*

Destillation desselben nach vorhergegangener Oxydation der verunreinigten Metalle zum Ziel. (Diese Destillation wird gegenwärtig im Vakuum ausgeführt.)

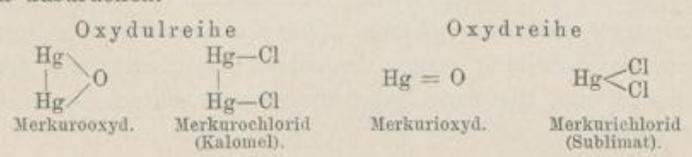
Das Quecksilber ist das einzige bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Metall. Sein spez. Gewicht beträgt bei mittlerer Temperatur = 13,50. Auf -40° C. abgekühlt, erstarrt es und kristallisiert. Bei $+360^{\circ}$ C. siedet es, verdampft aber schon bei gewöhnlicher Temperatur in nicht unerheblichem Maße. In reinem Zustande behält es an der Luft seine glänzende Oberfläche bei. Unreines Quecksilber ist mit einem grauen Häutchen bedeckt und hinterläßt beim Rollen über Papier eine gefärbte „Spur“. Von mechanischen Unreinigkeiten kann man es mittels Filtration durch ein trockenes, an seinem Grunde mit einer feinen Nadel durchstochenes Filter oder durch Filtration durch ein Stück spanisches Rohr befreien.

Hg. sublimiert
schmilzt, aber nicht
Hg. kristall.
erhitzt, aber nicht
flüchtig, flüchtig
in Wasser
in Wasser

An der Luft etwas unterhalb seines Siedepunktes erhitzt, verwandelt es sich allmählich in rotes Quecksilberoxyd. Durch dieses Experiment entdeckte Lavoisier den Sauerstoff und stürzte die phlogistische Theorie. In Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure ist es unlöslich. Konzentrierte heiße Schwefelsäure löst es zu Merkurisulfat, verdünnte kalte Salpetersäure zu Merkuronitrat, konzentrierte heiße Salpetersäure aber zu Merkurinitrat. Mit Chlor, Brom, Jod verbindet es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur; es ist daher vor ihrer Einwirkung sorgfältig zu schützen. Desgleichen verbindet es sich direkt mit Schwefel. Ferner besitzt das Quecksilber die Eigenschaft, die meisten Metalle (mit Ausnahme des Eisens) aufzulösen; je nach der Menge des vorhandenen Quecksilbers sind die resultierenden „Amalgame“ flüssig oder fest. Beim Erhitzen derselben wird das Quecksilber wieder verflüchtigt. Man hüte sich, regulinisches Quecksilber, wie das bisweilen geschieht, auch nur tropfenweise in Wasserabflüsse zu gießen; die aus Blei gefertigten Teile der Leitung werden unfehlbar zerstört.

Kolloidales Quecksilber, Hyrgol. Versetzt man eine schwach salpetersaure Lösung von Merkuronitrat mit einer Lösung von Stannionitrat, so wird das Quecksilbersalz zu kolloidalem Quecksilber reduziert. Durch Zusatz von Ammoniumcitrat scheidet man das kolloidale Quecksilber aus seiner Lösung ab (man salzt es aus). Grauschwarze, bleiartig glänzende Massen, die mit Wasser eine braunschwarze (Pseudo-)Lösung geben.

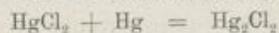
Das Quecksilber bildet zwei Reihen von Verbindungen, Merkuro- oder Oxydulverbindungen, welche sich vom Quecksilberoxydul Hg_2O , und Merkuri- oder Oxydverbindungen, welche sich vom Quecksilberoxyd HgO ableiten lassen. Die Konstitution der beiden Oxyde läßt sich wie folgt graphisch ausdrücken.



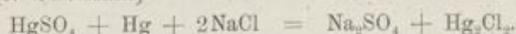
Merkuro- oder Quecksilberoxydulverbindungen.

Merkurooxyd, Hg_2O , Quecksilberoxydul, *Hydrargyrum oxydulatum nigrum*. Wird durch Ausfällen eines löslichen Quecksilberoxydulsalzes (z. B. Merkuronitrat) mit Kali- oder Natronhydrat (auch durch Anreiben von Kalomel mit Kali- oder Natronlauge, auch mit Kalkwasser) als schwarzer Niederschlag erhalten. In trockenem Zustande bildet es ein schwarzes, in Salpetersäure leicht lösliches Pulver. Durch Einfluß des Lichtes zersetzt es sich leicht in Quecksilber und rotes Quecksilberoxyd: $Hg_2O = Hg + HgO$ und muß daher vor Licht geschützt aufbewahrt werden. Es war früher officinell, auch Bestandteil der *Aqua phagedaenica nigra*.

Merkurochlorid, Hg_2Cl_2 , Quecksilberchlorür, *Hydrargyrum chloratum (mite)*, *Kalomel*, kommt in der Natur als Quecksilberhornerz kristallisiert vor. Künstlich wird es dargestellt durch Sublimation eines innigen Gemenges von Merkurichlorid (Sublimat) und Quecksilber



oder durch Sublimation eines Gemenges von Merkurisulfat, Quecksilber und Kochsalz (s. Sublimat)



Man erhält es durch Sublimation in großen, durchsichtigen Massen von strahlig kristallinischem Gefüge, welche denen des Merkurichlorids (Sublimats) ähnlich sehen. Beide können aber dadurch unterschieden werden, daß Kalomel beim Ritzen mit dem Fingernagel einen gelben Strich, Sublimat bei gleicher Behandlung einen weißen Strich gibt. — Die durch Sublimation erhaltenen kristallinischen Massen werden gepulvert und, um das stets anwesende Merkurichlorid zu entfernen, so lange mit heißem Wasser ausgesüßt, als dieses noch etwas Lösliches aufnimmt. Der so gereinigte Kalomel wird hierauf geschlämmt, bei gelinder Wärme getrocknet und kommt nun als schweres gelblichweißes Pulver unter dem Namen *Hydrargyrum chloratum mite praeparatum* oder *laevigatum* in den Handel. Außer diesem präparierten Kalomel kommen noch zwei andere Präparate vor:

Hydrargyrum chloratum vapore paratum oder Kalomel à la vapeur, Dampfkalomel. Es wird gewonnen, indem man Kalomeldämpfe und Wasserdämpfe zusammentreffen läßt. Durch die plötzliche Abkühlung verdichtet sich der Kalomel zu einem Kristallpulver von so feiner Verteilung, wie man sie durch mechanische Zerkleinerung nicht erreichen kann. In therapeutischer Beziehung ist der Wirkungswert beider Präparate nicht der gleiche. Der Kalomel à la vapeur wirkt seiner feineren Verteilung wegen bedeutend energischer als der präparierte und darf nur dispensiert werden, wenn er als solcher ausdrücklich verordnet wurde.

Hydrargyrum chloratum via humida paratum ist ein noch feiner verteiltes Präparat als das vorhergehende. Es wird dargestellt durch Fällen einer verdünnten Merkuronitratlösung mit Kochsalz $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NaCl} = 2\text{NaNO}_3 + \text{Hg}_2\text{Cl}_2$ und bildet ein weißes Pulver von höchst feiner Verteilung. In therapeutischer Beziehung gilt für dasselbe ebenfalls das für Kalomel à la vapeur Gesagte, nur noch in höherem Maße. —

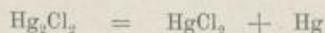
Die eben angeführten drei Kalomelsorten unterscheiden sich nur durch den verschiedenen Grad der feinen Verteilung. Chemisch sind sie vollkommen gleich zusammengesetzt.

Das Merkurochlorid ist in Wasser und Weingeist und auch in verdünnten Säuren unlöslich. Beim Uebergießen mit Ammoniak schwärzt es sich unter Bildung von Merkurochloramid Hg_2ClNH_2 ¹⁾,



es ist dies die dem weißen Präzipitat entsprechende Verbindung der Oxydulreihe.

Beim Erhitzen verflüchtigt sich das Merkurochlorid, ohne vorher zu schmelzen, vollkommen. Unter dem Einfluß des Lichtes zersetzt es sich



leicht in Quecksilber und Merkurichlorid und muß daher vor Licht geschützt aufbewahrt werden.

Prüfung. Erhitzt soll Merkurochlorid, ohne zu schmelzen, sich vollkommen verflüchtigen. Ein Rückstand könnte von zufälliger oder absichtlicher Verunreinigung durch alkalische Erden (Kreide) herrühren. — Mit Natronlauge erhitzt, soll es keinen Ammoniakgeruch entwickeln. Diese Prüfung bezieht sich auf eine etwaige Verwechslung mit weißem Präzipitat (*Hydrargyrum praecipitatum album*). — 1 g Merkurochlorid, mit 10 ccm verdünntem Weingeist geschüttelt, liefere ein Filtrat, welches weder durch Silbernitratlösung weiß getrübt (Chlor), noch durch Schwefelwasserstoffwasser dunkel gefärbt wird. Dunkle Färbung = lösliche Quecksilbersalze, besonders *Hydrargyrum bichloratum (corrosivum)*. Die vorstehend angegebenen Reaktionen gelten für beide in das Arzneibuch aufgenommenen Präparate. — Die Frage, ob ein vorliegendes Präparat lävigierter oder durch Dampf bereiteter Kalomel ist, wird am besten durch vergleichende mikroskopische Untersuchung entschieden.

Merkurojodid, Hg_2J_2 , *Hydrargyrum jodatum flavum*, Quecksilberjodür. Durch Fällen einer Quecksilberoxydulsalzlösung mit Kaliumjodid wird niemals ein Präparat von konstanter Zusammensetzung erhalten.

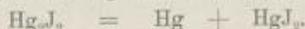
Es wurde daher früher dargestellt durch Zusammenreiben von 8 Tl. reinem Quecksilber und 5 Tl. Jod mit Hilfe von etwas Spiritus. Das Reiben ist fortzusetzen, bis mit der Lupe Quecksilberkügelchen nicht mehr zu entdecken sind. Darauf wird das grüngelbliche Pulver so lange mit Alkohol ausgewaschen, bis es nichts Lösliches mehr an denselben abgibt. Es hat dies den Zweck, das Merkurijodid (*Hydrargyrum*

¹⁾ Der einwertige Rest des Ammoniaks — NH_2 heißt Amidrest oder Amido-Gruppe.

bijodatum rubrum), welches sich stets in geringen Mengen bildet und in Alkohol löslich ist, zu entfernen. Das ausgewaschene Präparat wird hierauf unter Lichtabschluß bei gelinder Wärme getrocknet.



Es ist ein gelblichgrünes, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches, in Kaliumjodidlösung aber leicht lösliches Pulver. Unter dem Einfluß des Lichtes zerfällt es, ähnlich wie der Kalomel, in Quecksilber und Merkurijodid (Hydrargyrum bijodatum rubrum) und muß daher vor Licht geschützt aufbewahrt werden.



Merkuronitrat, $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, *Hydrargyrum oxydulatum nitricum*, krist. salpetersaures Quecksilberoxydul, wird durch Einwirkung von kalter verdünnter Salpetersäure auf einen Ueberschuß von Quecksilber erhalten und kristallisiert in weißen Kristallen. — In schwach salpetersaurem Wasser löst sich dieses Salz (in der Kälte) unverändert auf; durch reines Wasser aber wird es zerlegt in ein saures lösliches Salz und ein basisches unlösliches, welches letztere in Form gelber Kristalle sich abscheidet.

*Hg₂(NO₃)₂
Löslich in Wasser*

billigeres Lösungs-Verfahren: Hg + 2HNO₃ = 2Hg(NO₃)₂ + 2H₂O

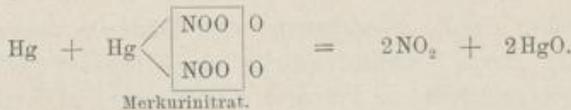
Merkuri- oder Quecksilberoxydverbindungen.

Merkurioxyd, HgO, Quecksilberoxyd, ist in zwei Modifikationen, als kristallinisches und amorphes bekannt.

Hydrargyrum oxydatum (rubrum), die kristallinische Modifikation, wurde früher durch lange Zeit fortgesetztes Erhitzen von Quecksilber an der Luft unterhalb seines Siedepunktes dargestellt. Gegenwärtig gewinnt man es auf bequemere Weise.

2Hg + 5N₂ + Hg(NO₃)₂ = 2HgO + 2N₂

Quecksilber wird in konzentrierter heißer Salpetersäure gelöst. Das entstandene Merkurinitrat wird zur Trockne verdampft und, mit einem gleichen Gewicht Quecksilber innig gemischt, in einem Porzellantiegel andauernd schwach erhitzt, bis es eine dunkelviolette Färbung annimmt und Oxyde des Stickstoffs nicht mehr entweichen. Die nach dem Erkalten wieder rot aussehende Masse wird gepulvert und mit dünner Kalilauge angerieben, nach einiger Zeit auf einem Tuche gesammelt, gut ausgewaschen, geschlämmt und bei gelinder Wärme getrocknet. — Schon durch Glühen von Merkurinitrat allein würde Quecksilberoxyd erhalten werden, der Quecksilberzusatz geschieht aus ökonomischen Rücksichten, um den sonst unbenützt entweichenden Sauerstoff der Stickoxyde zu verwerten.



Das Anreiben mit Kalilauge hat den Zweck, basisches Merkurinitrat zu zersetzen, welches, da man das Erhitzen nicht bis zur Glut steigern darf, stets in dem Glühprodukt enthalten ist.

Das kristallinische Quecksilberoxyd bildet ein schweres, rotes Pulver, das unter dem Mikroskop deutlich Kristallform erkennen läßt. Beim Erhitzen färbt es sich dunkelviolett, nimmt aber während des Erkaltes seine ursprüngliche Farbe wieder an. Beim Glühen zerfällt es in Quecksilber und Sauerstoff, bei anhaltendem Glühen ist es vollkommen flüchtig.

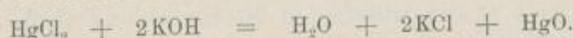
Nimmt man das Erhitzen in einem Probirrohre vor, so scheiden sich an den kälteren Stellen desselben glänzende Quecksilberkügelchen ab. — In Salzsäure löst es sich zu Mercurichlorid, in Salpetersäure zu Merkurinitrat. Von der amorphen oder gelben Modifikation unterscheidet es sich dadurch, daß es von Oxalsäure nicht in kurzer Zeit gelöst, bzw. nicht in kurzer Zeit in weißes Quecksilberoxalat verwandelt wird.

Prüfung. Es soll unter Spaltung in Quecksilber und Sauerstoff beim Erhitzen vollkommen flüchtig sein. — Mit 10%iger Oxalsäurelösung geschüttelt, soll es nach 15 Minuten nicht in weißes Quecksilberoxalat verwandelt werden, es soll also kein durch Fällung dargestelltes Präparat sein. — Wird 1 g des Quecksilberoxyds mit einer Mischung von je 2 ccm Wasser und konz. Schwefelsäure gemengt, so darf, wenn man nach dem Erkalten 1 ccm Ferrosulfatlösung auf dieses Gemisch schichtet, keine braune Zone sich bilden. Das Eintreten der Reaktion würde Salpetersäure anzeigen, die als basisches Mercurinitrat zugegen sein kann. — Eine 2%ige, mit Hilfe von Salpetersäure bereitete Lösung sei klar (Trübung = metallisches Quecksilber), und darf auf Zusatz von Silbernitrat nur schwach opalisieren. Ein geringer Chlorgehalt ist also gestattet. —

Hydrargyrum oxydatum via humida paratum. Die gelbe oder amorphe Modifikation des Quecksilberoxydes wird nach einer von dem Arzneibuch angegebenen Vorschrift wie folgt bereitet:

Eine filtrierte Lösung von 2 Tl. Mercurichlorid (Sublimat) in 40 Tl. Wasser wird allmählich in eine kalte und nötigenfalls gleichfalls filtrierte Mischung von 6 Tl. officineller Natronlauge mit 10 Tl. Wasser eingetragen. Der entstehende gelbe Niederschlag wird nach dem Absetzen mit warmem Wasser gehörig ausgewaschen, auf einem Tuche oder Filter gesammelt und vor Licht geschützt bei etwa 30° C. getrocknet.

Erwähnt sei, daß die Quecksilberlösung in die Natronlauge einzugießen ist und nicht umgekehrt, da sonst bei dem anfangs vorhandenen Ueberschuß von Quecksilbersalz Gelegenheit zur Bildung von basischem Mercurichlorid (Quecksilberoxychlorid $\text{HgCl}_2 \cdot \text{HgO}$) gegeben ist. Dieses bildet braunrote bis schwarze Massen.



Die Prüfung dieses Präparates erfolgt auf die nämliche Weise, wie unter Hydrargyrum oxydatum rubrum angegeben, mit der Modifikation, daß es beim Schütteln mit 10%iger Oxalsäurelösung sich in weißes Merkurioxalat umwandeln soll. Es unterscheidet sich hierdurch die amorphe, gelbe Modifikation von der kristallinen roten.

Das Mercurihydroxyd, $\text{Hg}(\text{OH})_2$, ist nicht bekannt; wo dasselbe, wie beim Fällen von Merkurisalzlösungen mit ätzenden Alkalien, eigentlich entstehen sollte, zerfällt es sofort in Merkurioxyd und Wasser $\text{Hg}(\text{OH})_2 = \text{HgO} + \text{H}_2\text{O}$.

Mercurichlorid, HgCl_2 , *Hydrargyrum bichloratum (corrosivum)*, Quecksilberchlorid, Sublimat. Wird technisch dargestellt durch Sublimation einer Mischung von Merkurisulfat und Kochsalz. Die Reaktion erfolgt nach der Gleichung



Durch die Sublimation wird das Mercurichlorid in Form weißer,

durchscheinender, kristallinischer Krusten erhalten, die denen des Kalomels ähnlich sehen, aber beim Ritzen mit dem Fingernagel einen weißen Strich geben. Der so gewonnene Sublimat ist noch nicht ganz rein, sondern meist noch mit geringen Mengen Kalomel und Arsen verunreinigt. Um diese zu entfernen, wird er einer nochmaligen vorsichtigen Sublimation unterworfen und kommt dann als *Hydrargyrum bichloratum resublimatum* in den Handel. Kleinere Mengen können zweckmäßig durch Umkristallisieren aus heißem Wasser gereinigt werden.

Der Aetzsublimat kommt im Handel entweder in Form kompakter Massen oder in kleinen glänzenden Kristallen vor. Beim Zerreiben gibt er ein rein weißes Pulver und unterscheidet sich dadurch vom Kalomel, der beim Pulvern stets eine gelbliche Farbe annimmt. Er ist in etwa 16 Tl. Wasser von mittlerer Temperatur oder in 3 Tl. siedendem Wasser löslich; die Lösung reagiert sauer, wird aber durch Zusatz von Natriumchlorid neutral. Er löst sich ferner in 3 Tl. Weingeist oder in 12—14 Tl. Aether. In Substanz wird er vom Lichte nicht zersetzt, die wässrige Lösung aber trübt sich unter dem Einfluß des Lichtes allmählich durch Ausscheidung von Kalomel. Mit Eiweiß gibt der Aetzsublimat eine unlösliche Verbindung, die aber in Natriumchlorid löslich ist. Auf der Bildung dieser unlöslichen Verbindung mit Eiweiß beruht die Aetzwirkung des Sublimats, andererseits benützt man aus dem gleichen Grunde rohes Eiweiß als Gegenmittel bei Sublimatvergiftungen.

Für die niedrig organisierten Tiere ist er schon in sehr geringen Mengen ein tödliches Gift. Man benützt ihn daher zum Imprägnieren von Herbarien, Käfer- und Schmetterlingsammlungen, ausgestopften Tieren, um Würmer, Milben und anderes Ungeziefer fernzuhalten, zum Töten von Bakterien (Sterilisieren!) u. s. w. Durch reduzierende Agentien, z. B. Zinnchlorür, wird er schrittweise zu Merkurochlorid (Kalomel) und metallischem Quecksilber reduziert.

Prüfung. Es seien kristallinische Stücke, die beim Zerreiben ein weißes Pulver geben. Erhitzt sollen sie erst schmelzen und schließlich ohne Rückstand sich verflüchtigen. — Die wässrige Lösung soll schwach sauer reagieren, auf Zusatz von Natriumchloridlösung aber neutral werden. Es ist eine besondere Eigentümlichkeit des Sublimates, daß Chloralkalien die saure Reaktion desselben aufheben. — In der wässrigen Lösung soll Silbernitrat einen käsigen weißen Niederschlag von Silberchlorid hervorbringen, Schwefelwasserstoff schwarzes Merkurisulfid fällen. Sämtliche Reaktionen bezwecken, die Identität des Präparates festzustellen.

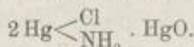
Alembrothsalz, *Sal Alembroth*, Ammoniumquecksilberchlorid, $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$, kristallisiert aus Lösungen von 1 Tl. Ammoniumchlorid und 2 Tl. Merkurichlorid. Ist in Wasser leicht löslich und neutral.

Mercurichloramid, *Hydrargyrum praecipitatum album*, weißer Quecksilberpräzipitat, HgClNH_2 . Zur Darstellung dieses Präparates hat das Arzneibuch eine Vorschrift gegeben, welche streng

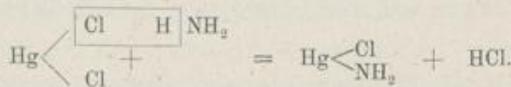
einzuhalten ist, da schon geringe Abweichungen ein Präparat von anderer Zusammensetzung ergeben.

2 Tl. Merkurichlorid werden in 40 Tl. warmem Wasser gelöst. Die filtrierte Lösung wird nach dem Erkalten langsam mit 3 Tl. Ammoniakflüssigkeit oder so viel vermischt, daß letzteres schwach vorwallt. Der entstandene Niederschlag wird auf ein Filter gebracht und, nachdem er gut abgetropft ist, mit 18 Tl. destilliertem Wasser ausgewaschen, schließlich bei einer 30° C. nicht übersteigenden Temperatur im Dunkeln getrocknet.]

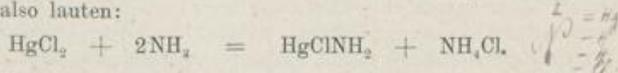
Zu dieser Vorschrift ist folgendes zu bemerken: „Die Fällung muß in erkalteter Lösung erfolgen und in der vorgeschriebenen Weise die Ammoniakflüssigkeit in die Quecksilberlösung eingegossen werden. Das umgekehrte Verfahren würde die Erlangung eines abweichend zusammengesetzten Präparates zur Folge haben. Die Menge des zum Auswaschen verwendeten Wassers ist genau einzuhalten; bringt man dazu mehr Wasser in Anwendung, so bildet sich leicht eine gelbgefärbte basische Merkurichloramidverbindung, das sog. Oxymerkuriammoniumchlorid von der Formel



Der chemische Vorgang bei der Bildung des weißen Präzipitates läßt sich graphisch wie folgt darstellen:

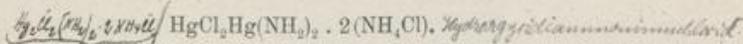


Die bei der Reaktion frei werdende Salzsäure wird durch das überschüssig zugesetzte Ammoniak sogleich gebunden und in Ammoniumchlorid umgewandelt. Die ganze Gleichung würde also lauten:



Der weiße Präzipitat bildet weiße, amorphe, leicht zerreibliche Massen, die in Wasser und Weingeist unlöslich sind. In Ammoniumchlorid löst er sich ziemlich reichlich auf; ebenso in heißer Salpetersäure unter Bildung von Merkurinitrat. Von verdünnter Essigsäure wird er beim Erwärmen vollständig gelöst. In der heißen salpetersauren Lösung sind kleinere Mengen von Chlor durch Silbernitrat nicht nachzuweisen, da das Silberchlorid von dem gebildeten Merkurinitrat in Lösung gehalten wird. — Beim Erwärmen mit Natronlauge wird Ammoniak frei unter Abscheidung von gelbem Quecksilberoxyd. Leicht löslich ist der weiße Quecksilberpräzipitat auch in Ammoniumkarbonatlösung.

Prüfung. Beim Erhitzen soll er zwar nicht schmelzen, aber unter Braunwerden sich zersetzen und dann vollkommen flüchtig sein. — Diese Eigenschaft hat ihm den Namen des unschmelzbaren Präzipitates eingetragen zum Unterschiede von dem aus Alembrothsalt dargestellten sog. schmelzbaren Präzipitat der Zusammensetzung



In verdünnter Essigsäure soll er beim Erwärmen löslich sein. (Kalomel würde ungelöst bleiben.)

Merkurijodid, *Hydrargyrum bijodatium (rubrum)*, HgJ_2 , Quecksilberjodid. Eine Lösung von 4 Tl. Merkurichlorid in 80 Tl. Wasser wird mit einer Lösung von 5 Tl. Kaliumjodid in 15 Tl. Wasser gemischt, und der entstandene Niederschlag nach sorgfältigem Auswaschen

mit Wasser bei 100° C. getrocknet. Der Vorgang läßt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



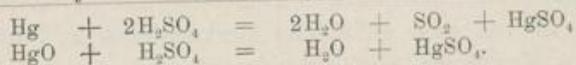
Das Merkurijodid bildet ein lebhaft rotes Pulver, welches in Wasser unlöslich, aber in 130 Tl. kaltem oder 20 Tl. siedendem Weingeist löslich ist. Die weingeistige Lösung ist farblos. Es löst sich ferner mit großer Leichtigkeit in einer Kaliumjodidlösung unter Bildung des Doppelsalzes $\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{KJ}$ auf, dessen wäßrige, mit Kalilauge versetzte Lösung unter dem Namen *Nesslersches Reagens* Anwendung zum Nachweis von Ammoniak findet, s. S. 96.

auf Hg Chlorid
Nesslersches
Jodid
Hg₂J₂K₂

Beim Erhitzen auf 150° C. wird das Merkurijodid plötzlich gelb, schmilzt dann und sublimiert in gelben Nadeln. Ritzt man die letzteren mit einem festen Körper, z. B. einem Glasstab, so werden sie rot und verwandeln sich in ein Aggregat von quadratischen Oktaedern. Durch Einwirkung des Lichtes verliert das Merkurijodid seine schöne Farbe; es wird allmählich braun und muß daher vor Licht geschützt aufbewahrt werden.

Prüfung. Es soll beim Erhitzen im Reagensrohre erst gelb werden, dann schmelzen, sich schließlich vollkommen verflüchtigen und ein gelbes Sublimat geben, welches beim Erkalten wieder rot wird (s. oben). — Die erkaltete alkoholische Lösung soll farblos sein und nicht sauer reagieren (könnte von Merkurichlorid herrühren). — Wird das Merkurijodid mit Wasser geschüttelt, so darf das Filtrat durch Schwefelwasserstoff nur schwach dunkel gefärbt (durch Bildung von Quecksilbersulfid) und durch Silbernitrat nur schwach opalisierend getrübt werden. Das Auftreten einer starken Färbung oder Fällung mit Schwefelwasserstoff und mit Silbernitrat würde auf eine Verunreinigung mit in Wasser löslichem Merkurichlorid hinweisen.

Mercurisulfat *Hydrargyrum sulfuricum*, schwefelsaures Quecksilberoxyd, HgSO_4 . Wird durch Erwärmen von Quecksilber oder Quecksilberoxyd mit überschüssiger konz. Schwefelsäure erhalten.



Es bildet weiße Massen, die beim Erhitzen gelb werden. Dieses Salz wird bisweilen in den Apotheken gefordert, um in galvanischen Elementen die Zinkplatten auf nassem Wege zu amalgamieren. — Durch viel Wasser wird es in Schwefelsäure und ein gelbes basisches Mercurisulfat der Zusammensetzung $\text{HgSO}_4 \cdot 2\text{HgO}$ zersetzt, welches früher unter dem Namen *Turpethum minerale* arzneiliche Verwendung fand.

Mercurinitrat, *Hydrargyrum nitricum oxydatum*, salpetersaures Quecksilberoxyd, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, entsteht beim Auflösen von gelbem oder rotem Quecksilberoxyd in konz. heißer Salpetersäure. Das kristallisierte, normale Salz ist nur schwierig zu erlangen, da es leicht in basisches Salz übergeht. Es dient namentlich zur Darstellung des Quecksilberoxydes und zur Titration des Harnstoffs, weil es mit diesem eine unlösliche Verbindung eingeht. $2\text{Hg} + 8\text{HNO}_3 = 2\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$

Mercuripyroborat, *Hydrargyrum pyroboricum*, borsaures Quecksilber, $B_2O_3 \cdot Hg$. Wird durch Fällen einer Merkurichloridlösung mit Borax als brauner Niederschlag erhalten.

Merkursulfid, HgS , Schwefelquecksilber, ist in zwei Modifikationen bekannt.

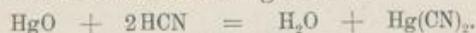
1. *Cinnabaris*, kristallinisches oder rotes Merkursulfid, Zinnober, kommt natürlich als Zinnober vor und wird künstlich durch Sublimation einer Mischung von 200 Tl. Quecksilber und 32 Tl. Schwefel erhalten. Diese Modifikation ist im präparierten (feingeschlammten) Zustande als rote Malerfarbe geschätzt.

Seines hohen Preises wegen ist der Zinnober vielfachen Verfälschungen, z. B. durch Mennige, Eisenoxyd, Chromverbindungen, ausgesetzt. Eine schnelle Prüfung gründet sich darauf, daß er beim Erhitzen vollkommen oder fast vollkommen flüchtig sein muß. Die angegebenen Verunreinigungen würden zurückbleiben. Ferner darf er an heiße Salpetersäure nichts Lösliches abgeben. (In Lösung würden Eisen und Blei gehen und durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium nachzuweisen sein.) Endlich muß sich Zinnober vollkommen in Königswasser auflösen. Ein brauner Rückstand könnte von dem Bleisuperoxyd etwa beigemengter Mennige herrühren.

2. *Hydrargyrum sulfuratum nigrum*, amorphes oder schwarzes Merkursulfid. Wird durch Fällen einer Quecksilbersalzlösung mit Schwefelwasserstoff als amorphes, schwarzes Pulver gewonnen. — In früheren Pharmakopöen war unter dem Namen *Hydrargyrum sulfuratum nigrum*, *Aethiops mineralis*, ein amorphes Merkursulfid aufgenommen, welches durch Zusammenreiben von 200 Tl. Quecksilber mit 32 Tl. Schwefel erhalten wurde. Für Sublimat, welches man durch die Modifikation, durch Erhitzen von Quecksilber mit kaltem Königswasser erhält.

Beide Modifikationen des Merkursulfids sind in Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure unlöslich, lösen sich aber in Königswasser ziemlich leicht auf.

Merkuricyanid, *Hydrargyrum cyanatum*, $Hg(CN)_2$, Cyanquecksilber. Zur Darstellung schüttelt man mäßig konz. wässrige Blausäure mit so viel gelbem Merkurioxyd, daß der Geruch nach Blausäure vollkommen verschwindet. Hierauf setzt man, um eine Verunreinigung mit basischem Salze zu vermeiden, so viel Blausäure zu, daß die Flüssigkeit wieder deutlich danach riecht. Die filtrierte Lösung wird durch Eindampfen zur Kristallisation gebracht.



Man erhält das Salz in großen durchsichtigen, säulenförmigen Kristallen, die in etwa 13 Tl. kaltem, 3 Tl. siedendem Wasser und auch in 12 Tl. Alkohol löslich, in Aether schwer löslich sind. Beim Erhitzen mit Jod wird es in rotes Merkurijodid verwandelt.

Prüfung. Die wässrige Lösung 1 = 20 soll neutral sein (Unterschied vom Sublimat) und mit einigen Tropfen Salpetersäure angesäuert auf Zusatz von Silbernitrat keinen Niederschlag geben. Ein solcher würde auf Gegenwart von Merkurichlorid schließen lassen, da verdünnte kalte Salpetersäure aus dem Merkuricyanid die Cyanwasserstoffsäure nicht in Freiheit setzt. — Beim Erhitzen im Probierrohre soll es vollkommen flüchtig sein.

Bemerkenswert ist, daß dieses Salz das einzige in Wasser leicht lösliche ist, welches die Cyanwasserstoffsäure mit den Oxyden der schweren Metalle gibt; alle übrigen Cyanide der Schwermetalle sind in Wasser unlöslich, bezw. schwerlöslich.

Nach seiner Wirkung auf den tierischen Organismus ist es unter den direkten Giften aufzubewahren.

Merkurioxycyanid, *Hydrargyrum oxycyanatum*, $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{HgO}$. Wird erhalten durch Sättigen wässriger Blausäure mit einem Ueberschuß von gelbem Quecksilberoxyd und Eindampfen der wässrigen Lösung zur Kristallisation.

Mikrokristallinisches, gelblichweißes Pulver von schwach alkalischer Reaktion, dem vorigen ähnlich.

Reaktionen auf Quecksilberverbindungen.

V. Arnold, qualitat. Analyse S. 69

Schwefelwasserstoff fällt schwarzes Merkurisulfid, das in Säuren unlöslich ist, sich aber in Königswasser löst — Zinnchlorür bewirkt beim Erwärmen Ausscheidung von grauem metallischem Quecksilber. — Wird eine saure Quecksilbersalzlösung auf eine blanke Kupfer- oder Goldmünze gebracht, so bildet sich, namentlich wenn man in die Flüssigkeit auf der Münze ein Stückchen metallisches Zink legt, ein weißer glänzender Fleck von metallischem Quecksilber, der beim Erhitzen verschwindet.

Unterschied zwischen Merkuro- und Merkurverbindungen.

Verhalten von

gegen	Merkuroverbindungen	Merkurverbindungen
Kalilauge.	Es entsteht schwarzes Merkurioxyd Hg_2O .	Es entsteht gelbes Merkurioxyd HgO .
Ammoniak.	Schwarzer Niederschlag der Amidverbindung der Merkurreihe.	Weißer Niederschlag der Amidverbindung der Merkurreihe.
Natriumchlorid.	Die löslichen geben weißen Niederschlag von Hg_2Cl_2 (Kalomel).	Flüssigkeit bleibt klar.

Wismut.

Bismutum. Bi = 208,5.

*Kupferwismutglanz Bi_2S_3 und Bi_2S_5
Zinnwismut Bi_2S_3 und Bi_2S_5*

Das Wismut kommt in der Natur im gediegenen Zustande, ferner als Wismutglanz Bi_2S_3 und als Wismutocker Bi_2O_3 vor. Wismuterze sind nur wenig verbreitet, die hauptsächlichsten Fundorte sind das sächsische Erzgebirge, Kalifornien und Mexiko.

Aus seinen sauerstoffhaltigen Erzen kann das Wismut durch direkte Reduktion mit Kohle, aus den Schwefelerzen nach vorherigem Rösten derselben an der Luft durch die gleiche Operation gewonnen werden.

Es ist das Bismut, welches schon von den Ägyptern als Weinsäure-Lösungsmittel bekannt war.

Es ist ein rötlichweißes, glänzendes, kristallinisches Metall, das an der Luft unverändert bleibt. Sein spez. Gewicht ist = 9,78. In der Kälte wird es so spröde, daß es sich pulvern läßt. Es schmilzt bei 264° C. und destilliert bei Weißglut. An der Luft erhitzt, verbrennt es zu Wismutoxyd Bi_2O_3 . *Wegschmelzen: Bi + 3/2 O₂ = Bi₂O₃ + 3/2 O₂ (abgelesen u. nicht abgelesen).*

In Salzsäure ist es unlöslich, ebenso in verdünnter Schwefelsäure. Konz. heiße Schwefelsäure löst es unter Entwicklung von Schwefligsäureanhydrid zu Wismutsulfat. Salpetersäure löst es schon in der Kälte zu Wismutnitrat. *2 Bi + 6 HNO₃ = Bi₂(NO₃)₆ + 3 H₂O + 3 NO₂ / 2 Bi + 2 HNO₃ = 2 Bi(NO₃)₃ + 2 H₂O + 2 NO₂*

Radioaktives Wismut (d. h. Wismut, welches Becquerelstrahlen aussendet, wird „Polonium“ genannt. Kolloidales Wismut erhält man durch Eintragen von alkalischer Wismuttartratlösung in alkalische Zinnchlorürlösung als braune Flüssigkeit.

Das im Handel vorkommende Wismutmetall ist niemals rein; es enthält stets Spuren von anderen Metallen, wie Blei, Zinn, Kupfer, Antimon, Arsen. Zum Zwecke der Reinigung schmilzt man es mit wenig Salpeter zusammen, wobei die Verunreinigungen leichter oxydiert werden als das Wismut und in die Schlacke übergehen.

Legierungen des Wismuts mit anderen Metallen zeigen fast durchweg einen auffallend niedrigen Schmelzpunkt. Eine Legierung aus 4 Tl. Wismut, 1 Tl. Kadmium, 1 Tl. Zinn und 2 Tl. Blei (Woodsches Metall) schmilzt schon bei 65° C. Eine Legierung aus 2 Tl. Wismut, 1 Tl. Blei und 1 Tl. Zinn (Roses Metall) schmilzt bei 94° C. Beide werden unter dem Namen „Schnelllot“ vielfach zum Löten benützt.

Die Salze des Wismuts leiten sich von dem Wismutoxyd Bi_2O_3 ab. Charakteristisch für sie ist, daß sie durch viel Wasser in unlösliche basische Salze verwandelt werden; die entstehenden Niederschläge sind in Weinsäure unlöslich; hierdurch unterscheiden sich die Wismutsalze von den sonst sich ähnlich verhaltenden Antimonsalzen.

Wismutoxyd, *Bismutum oxydatum*, Bi_2O_3 , kommt als Wismutocker natürlich vor und kann durch Verbrennen von Wismut an der Luft oder durch Glühen von Wismutnitrat dargestellt werden. Es ist ein gelbes, beim Erhitzen dunkler werdendes Pulver, welches in Wasser und in Alkalien unlöslich ist. — Das Wismuthydroxyd $\text{Bi}(\text{OH})_3$ wird aus Wismutsalzlösungen durch starke Basen (Kalilauge) als weißer Niederschlag abgeschieden; durch Trocknen bei 100° C. geht es in das Wismutmetahydrat BiO_2H über. $\text{Bi}(\text{OH})_3 = \text{H}_2\text{O} + \text{BiO}_2\text{H}$.

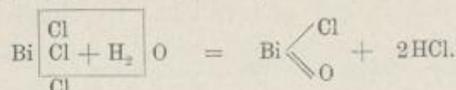


Salze des Wismuts.

Wismuttrichlorid, *Bismutum chloratum*, BiCl_3 , wird durch Einwirkung von Chlor auf metallisches Wismut oder durch Auflösen desselben in Königswasser erhalten. Es bildet eine weiße, fettartige Masse, welche in salzsäurehaltigem Wasser klar löslich ist. Durch viel Wasser

*Wismutoxyjodid-Lösung reagiert auf Alkalische Jodjodid-Lösung von Bi-substitutiv
 2. 2. 2. an ist, Jodjodid an sich ist die Lösung eintritt.*

wird aus einer solchen Lösung ein weißer kristallinischer Niederschlag von Wismutoxychlorid BiOCl abgeschieden.



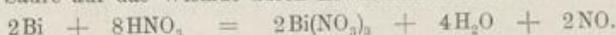
*Bi 2/3 an
 Substitutiv
 gefahren.*

Wismutoxyjodid, BiOJ , *Bismutum oxyjodatum*. Zur Darstellung löst man 9,5 Tl. kristallisiertes Wismutnitrat in 12–15 Tl. Eisessig, verdünnt diese Lösung mit etwas Wasser und trägt sie allmählich unter Umrühren in eine Lösung von 3,2 g Kaliumjodid und 5,5 Tl. Natriumacetat in 250 Tl. Wasser ein. Man wäscht den entstandenen, lebhaft roten Niederschlag mit Wasser und trocknet bei 100°C . — Lebhaft rotes Pulver, unlöslich in Wasser und anderen Lösungsmitteln.

Wismutsulfat, *Bismutum sulfuricum*, schwefelsaures Wismut, $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$, wird durch Auflösen von metallischem Wismut in konz. heißer Schwefelsäure erhalten. Es kristallisiert in feinen, weißen Nadeln und läßt sich mit Hilfe von Schwefelsäure klar in wenig Wasser auflösen. Durch Zusatz von viel Wasser aber fällt aus dieser Lösung unlösliches basisches Wismutsulfat als weißer Niederschlag aus.

Neutrales Wismutnitrat, *Bismutum nitricum neutrale*, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$. Wird Wismutmetall oder Wismutoxyd in einem Ueberschuß von Salpetersäure gelöst, so kristallisiert aus der salpetersauren Lösung das neutrale Salz mit 5 Mol. Wasser in Form großer, durchsichtiger Tafeln aus. In wenig Wasser lösen sich dieselben, namentlich wenn etwas Salpetersäure zugesetzt wurde, klar auf; beim Vermischen mit viel Wasser aber trübt sich die klare Lösung unter Abscheidung eines weißen, aus basischem Wismutnitrat bestehenden Niederschlages. Letzteres ist das von dem Arzneibuche unter dem Namen *Bismutum subnitricum* rezipierte Präparat. Das Arzneibuch gibt nachfolgende Vorschrift:

Darstellung. Zu 5 Tl. Salpetersäure von 1,2 spez. Gewicht, welche auf $75\text{--}90^\circ \text{C}$. erhitzt wurden, wird allmählich, aber ohne Unterbrechung, 1 Tl. grobgepulvertes Wismut eingetragen, und die gegen das Ende sich abschwächende Einwirkung der Säure auf das Wismut durch Erwärmen unterstützt.



Nach erfolgter Auflösung läßt man das Ganze einige Zeit ruhig stehen, filtriert alsdann die klare Flüssigkeit von dem vorhandenen Bodensatze klar ab und dampft sie zur Kristallisation ein. Die Kristalle werden mit wenig salpetersäurehaltigem Wasser einige Male abgospült.

Hierauf reibt man 1 Tl. der Kristalle mit 4 Tl. Wasser sehr fein an und gießt diese Mischung unter Umrühren in 21 Tl. siedendes Wasser.

Sobald der Niederschlag sich abgesetzt hat, wird die überstehende Flüssigkeit entfernt, der Niederschlag gesammelt, nach völligem Abfließen der anhaftenden Flüssigkeit mit einem gleichen Raunteile kalten Wassers nachgewaschen und nach dem Abfließen der Flüssigkeit bei 30°C . ausgetrocknet.

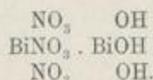
Diese Vorschrift beruht darauf, daß eine Salpetersäure von 1,2 spez. Gewicht das Wismut zu Wismutnitrat auflöst, etwa vorhandenes Arsen aber als unlösliches arsensaures Wismut abscheidet.

Nach dem Eindampfen der Lösung erhält man Kristalle des neutralen Wismutnitrates. Dieselben lösen sich in wenig Wasser unver-

ändert, beim Eintragen dieser Lösung in die vorgeschriebene Wassermenge fällt als weißer Niederschlag basisches Wismutnitrat aus. Die Fällung ist genau nach der Vorschrift des Arzneibuches vorzunehmen. Abweichungen in der Temperatur und der Menge des dazu angewendeten Wassers haben zur Folge, daß man ein Präparat abweichender Zusammensetzung erhält. Auch das Auswaschen des Niederschlages ist aus dem gleichen Grunde mit der angegebenen Wassermenge auszuführen.

Das basische Wismutnitrat ist ein weißes, in Wasser und Alkohol unlösliches Pulver, welches feuchtes blaues Lackmuspapier rötet. Unter dem Mikroskop betrachtet, läßt es sich als aus kleinen Kristallen bestehend erkennen. Je heißer die bei der Fällung angewendeten Flüssigkeiten waren, desto kleiner fallen die Kristalle aus. In starker Salpetersäure löst es sich zu neutralem Wismutnitrat auf, in verdünnter Schwefelsäure zu neutralem Wismutsulfat.

Die chemische Zusammensetzung des basischen Wismutnitrates ließe sich theoretisch nach den unter „basischen Salzen“ (s. S. 26) entwickelten Grundsätzen durch die Formel ausdrücken:



Danach also wäre dasselbe eine Verbindung von neutralem Wismutnitrat mit Wismuthydroxyd. Man kann im allgemeinen auch diese einfache Formel dafür annehmen; indessen ist die Zusammensetzung dieses Präparates je nach der gewählten Bereitungsweise sehr wechselnd, und für das nach der Vorschrift des Arzneibuches erhaltene paßt noch am besten der nachstehende graphische Ausdruck



Das heißt: das Wismutsubnitrat ist eine Verbindung von 1 Mol. $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ mit 2 Mol. $\text{Bi}(\text{OH})_3$. *von Gubler: $\text{Bi}(\text{OH})_3$*

Prüfung. Beim Glühen soll es unter Entwicklung gelbroter Dämpfe (Oxyde des Stickstoffs, z. B. NO_2) 79–82% gelbes Wismutoxyd hinterlassen. (Identitätsprüfung; läßt zugleich erkennen, ob das Präparat unter genauer Berücksichtigung des Arzneibuches dargestellt wurde, da schon geringere Abweichungen die Prozentzahlen des Glührückstandes erheblich beeinflussen.) — 0,5 g Wismutsubnitrat sollen sich in 25 ccm verdünnter Schwefelsäure schon in der Kälte und ohne Entwicklung von Kohlensäureanhydrid zu einer klaren Flüssigkeit lösen. Eine Trübung könnte von gebildetem Bleisulfat herrühren; Kohlensäureentwicklung würde Gehalt an basischem Wismutkarbonat vermuten lassen. — Ein Teil der erhaltenen schwefelsauren Lösung wird mit einem Ueberschuß von Ammoniak versetzt, wodurch das Wismut vollständig als Wismuthydroxyd in Form eines weißen Niederschlages ausfällt. Die abfiltrierte Flüssigkeit soll farblos sein (Blaufärbung würde auf Kupfer deuten). — Ein anderer Teil der schwefelsauren Lösung wird stark mit Wasser verdünnt und mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Die vom ausgeschiedenen braunen Wismutsulfid abfiltrierte Flüssigkeit soll beim Verdampfen keinen Rückstand hinterlassen. Ein solcher könnte von Verunreinigung mit Alkalien oder alkalischen Erden herrühren.

In 5 ccm Salpetersäure sollen sich 0,5 g basisches Wismutnitrat klar auflösen. Eine erhebliche bleibende Trübung könnte von einer Verunreinigung durch schwerlösliches Wismutarseniat herrühren. — Die verdünnte salpetersaure Lösung soll weder durch Silbernitrat, noch durch Baryumnitrat getrübt werden, also frei von Chlor und Schwefelsäure sein. — Mit Natronlauge im Ueberschuß erhitzt, soll es kein Ammoniak entwickeln, also keine Ammoniakverbindungen enthalten; dieselben können in käuflichen Präparaten enthalten sein, da bisweilen in chemischen Fabriken nach einem modifizierten Verfahren Ammoniak bei der Darstellung angewendet wird. — Führt man 1 g basisches Wismutnitrat durch Glühen in Wismutoxyd über und löst dieses nach dem Erkalten und Zerreiben in 3 ccm Zinnchlorürlösung, so soll die gelbe Flüssigkeit im Laufe einer Stunde eine dunklere Färbung nicht annehmen (Arsen).

Wismutkarbonate. Das neutrale Wismutkarbonat ist nicht bekannt; das basische Wismutkarbonat von der Formel $\text{Bi}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2\text{Bi}(\text{OH})_3$ wird erhalten durch Fällen einer Wismutsalzlösung mit Natriumkarbonat. Es ist ein weißes, in Wasser unlösliches Pulver, welches in der Medizin unter dem Namen Bismutum (sub-) carbonicum Anwendung findet. Seiner rein weißen Farbe wegen und weil es ungiftig ist, wird es auch bisweilen an Stelle der giftigen Bleipräparate als weiße Schminke benützt.

Wismutsulfid, Bi_2S_3 , Schwefelwismut, kommt in der Natur als Wismutglanz vor und wird künstlich erhalten durch Fällen einer Wismutsalzlösung mit Schwefelwasserstoff. Es ist ein braunschwarzes, in verdünnten Säuren unlösliches Pulver.

Wismutglanz als Bi_2S_3 (wie in H_2S Fällung aus H_2O Lsg. im Wasserstoffgas) ...

Reaktionen auf Wismutverbindungen.

Mit Schwefelwasserstoff geben sie braunes, in verdünnten Säuren unlösliches Wismutsulfid. ^{*Wird gelöst durch*} Chromsaure Salze erzeugen in Wismutsalzlösungen einen gelben Niederschlag von Wismutchromat, welcher in konzentrierter Salpetersäure löslich, in Kalilauge aber unlöslich ist. ^{*Wird gelöst durch*}

Ammoniak fällt weißes Wismuthydroxyd. — Werden klare Wismutsalzlösungen mit viel Wasser versetzt, so scheiden sich unlösliche basische Salze ab, welche in Weinsäure unlöslich sind und sich dadurch von den sonst ähnlichen basischen Antimonverbindungen unterscheiden.

Wismutglanz 4. Mercurlauge gelbt 2. und scheidet eine Wismutsalzlösung ab, welche ...
 $2\text{Bi}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{S} = \text{Bi}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ $2\text{Bi} + 3\text{H}_2\text{S} = \text{Bi}_2\text{S}_3 + 3\text{H}_2$

Gold.

Aurum. Au = 197,2.

Das Gold findet sich in der Natur hauptsächlich in gediegenem Zustande und ist daher seit den ältesten Zeiten von den Menschen gekannt und benützt. Indessen kommt es nie ganz rein vor, sondern immer mit anderen Metallen, namentlich Silber, legiert. Wichtige Fundstätten von Gold sind: Kalifornien, Brasilien, die Uralgegend, Südafrika, Australien. Uebrigens ist das Gold ein ziemlich weit verbreitetes Metall, doch kommt es meist in nur geringen Mengen vor. So enthält fast jeder Flußsand minimale Mengen von Gold, und am Rhein und an der Donau bestanden früher Goldwäschereien von beträchtlichem Umfang. — In Europa be-

Wird durch Salzsäure ...
Wird durch Salzsäure ...
Wird durch Salzsäure ...
Wird durch Salzsäure ...
Wird durch Salzsäure ...

schr
bürg
ist,
nung
die g
führe
zierte
Bode
ähnl
haltig
lition
in de
abge
von G
Gold
als G
meta
die s
eine
Salpe
hält
Silber
Falle
geha
ver
es si
daß
gelös
mit
Fran
Men
haft
ein
Sch
wird
Kup
es b
Met
cher
von
Blat

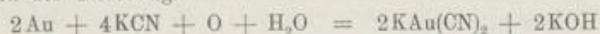
schränkt sich die Goldproduktion auf einige wenige Gegenden, als: Siebenbürgen, Ungarn, Schlesien, Sachsen.

Die Gewinnung des Goldes zerfällt, da es stets von Silber begleitet ist, in die Gewinnung einer silberhaltigen Goldlegierung und in die Trennung dieser Metalle. Im wesentlichen sind es drei Prozesse, nach denen die goldhaltigen Gesteine verarbeitet werden.

1. Der Schlämmprozess. Der goldhaltige Sand oder die zerkleinerten goldführenden Gesteine werden in geeigneten Apparaten (primitiven bis zu den kompliziertesten) durch fließendes Wasser gewaschen. Das spezifisch schwere Gold sinkt zu Boden, während die leichteren Teilchen fortgeschwemmt werden.

2. Das Amalgamierungsverfahren. Ist in seiner Ausführung dem vorigen ähnlich, nur geschieht das Schlämmen unter Zusatz von Quecksilber, welches die goldhaltige Legierung aufnimmt. Aus dem gewonnenen Goldamalgam wird durch Destillation das Quecksilber abgeschieden.

3. Cyanläugerei. Die letzten Reste des wegen der sehr feinen Verteilung in den Erzen bei den beiden ersten Verfahren verbleibenden Goldes werden dadurch abgeschieden, daß man die fein gemahlene Erze wiederholt mit 2–3%igen Lösungen von Cyankalium in der Kälte, aber unter Zutritt der Luft behandelt. Das vorhandene Gold geht nach der Gleichung



als Goldcyanür-Cyankalium in Lösung und wird aus dieser Lösung entweder durch metallisches Zink oder elektrolytisch abgeschieden.



Trennung vom Silber. Die Scheidung des Silbers vom Golde wurde früher durch die sog. Quartation, Scheidung durch die Quart, vorgenommen. Hierbei wurde eine Legierung, welche auf 1 Tl. Gold mindestens 3 Tl. Silber enthielt, mit heißer Salpetersäure behandelt. Das Silber löste sich auf, während Gold zurückblieb. Enthält aber die Legierung mehr Gold als 25%, so gelingt die Scheidung nicht, da das Silber in diesem Falle von Salpetersäure nicht mehr völlig herausgelöst wird. In diesem Falle wird der goldhaltigen Legierung so viel Silber zugeschlomzen, daß der Goldgehalt unter 25% herabgedrückt wird.

Gegenwärtig ist diese Methode ziemlich allgemein durch das Affinierungsverfahren ersetzt. Dasselbe hat den Vorzug der größeren Billigkeit und den, daß es sich auf Legierungen von fast allen Gehalten anwenden läßt. Es beruht darauf, daß von heißer konz. Schwefelsäure wohl Silber und Kupfer, nicht aber Gold aufgelöst wird und ist besonders geeignet, aus nur geringhaltigen Legierungen das Gold mit Vorteil zu gewinnen. So wurden nach diesem Verfahren in der Scheideanstalt zu Frankfurt a. M. die außer Verkehr gesetzten deutschen Silbermünzen (welche geringe Mengen Gold enthielten) mit erheblichem Gewinn auf Gold verarbeitet.

Im kompakten Zustande besitzt das Gold schön gelbe Farbe, lebhaften Glanz und hohe Politurfähigkeit. Aus Lösungen gefällt, bildet es ein braunes Pulver. Das spez. Gewicht des Goldes ist = 19,2–19,6; der Schmelzpunkt liegt bei etwa 1100° C. Durch Zusatz anderer Metalle wird die Farbe des Goldes verändert; durch Silber wird sie heller, durch Kupfer rötlicher. In reinem Zustande ist Gold fast so weich wie Blei; es besitzt aber im Gegensatz zu diesem große Festigkeit und von allen Metallen die höchste Zähigkeit und Dehnbarkeit. Es läßt sich zu Blättchen von $\frac{1}{10000}$ mm Dicke ausschlagen, 0,1 g Gold kann zu einem Drahte von 200 m Länge ausgezogen werden. In dünnen Schichten, z. B. als Blattgold, läßt es das Licht grün oder blau durchscheinen.

Es ist ferner ausgezeichnet durch seine hohe Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse. An der Luft ist es unbedingt beständig; selbst durch Glühen im Sauerstoffstrome kann es nicht oxydiert werden, ebensowenig wird es von Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure oder Alkalien angegriffen. Dagegen löst es sich auf in Königswasser, einer Mischung von 1 Tl. Salpetersäure und 3 Tl. Salzsäure, unter Bildung von Goldchlorid. Die Wirkung des Königswassers ist darauf zurückzuführen, daß dasselbe beim Erwärmen freies Chlor bildet, welches sich mit Gold verbindet (vergl. S. 29). Aehnlich wie Chlor wirkt Brom; Jod dagegen ist fast ohne Einwirkung auf Gold. Schwefelwasserstoff wirkt bedeutend weniger auf Gold ein als auf Silber. Deshalb halten sich Schmucksachen aus Gold länger blank als solche aus Silber.

Seiner Beständigkeit, seines Glanzes und seines hohen Wertes wegen wird das Gold benützt zur Herstellung von Münzen und Schmuckgegenständen. Indessen wendet man zu diesen Zwecken nicht das reine Gold an, welches seiner Weichheit wegen sich zu schnell abnutzen würde, sondern Legierungen desselben mit Silber oder Kupfer. Ersteres macht das Gold heller, letzteres erteilt ihm eine rötliche Farbe. Die deutschen Reichsgoldmünzen enthalten 90% Gold und 10% Kupfer. Dieselbe Zusammensetzung haben auch die englischen und französischen Goldmünzen. In der Praxis wurde der Gehalt der Goldlegierungen früher in Karaten ausgedrückt. Zu Schmuckgegenständen wird meist 14karätiges Gold benützt. Da 24 Karat = 1 Mark sind, so wird damit besagt, daß 14 Tl. Gold mit 10 Tl. eines anderen Metalles (Kupfer oder Silber) legiert sind. Gegenwärtig gilt als Feingehalt die Angabe, wie viel Teile reines Gold in 1000 Tl. einer Legierung enthalten sind. Es ist in Deutschland für Schmucksachen jede Goldlegierung gestattet, wofern sie die Angabe des Feingehaltes trägt. Nur Uhrgehäuse und Geräte aus Gold dürfen nicht geringeren Feingehalt als 585 (= 14 Karat) haben (Gesetz vom 16. Juli 1884). Die Goldsachen müssen außerdem gestempelt sein. Der Goldstempel besteht aus einer Reichskrone, welche von einem Kreise, dem Symbol der Sonne, umgeben ist. Daneben ist die Angabe über den Feingehalt anzubringen, z. B. \odot 585.

Aurum foliatum. Blattgold. Reines Gold wird zu dünnem Blech ausgewalzt. Die dünnen Bleche werden alsdann zunächst zwischen Pergamentblättern, schließlich zwischen Goldschlägerhäutchen (der äußeren, feinen Haut vom Blinddarm des Rindes) zu den bekannten dünnen Blättchen des Blattgoldes ausgeschlagen. Zum Vergolden von Pillen benützt man meist den bei der Fabrikation des Blattgoldes sich ergebenden Abfall.

Es sei in Königswasser vollständig oder unter Hinterlassung von nur geringen Mengen Silberchlorid löslich. — Erwärmt man Blattgold mit Salpetersäure, so werde die von diesem abgegossene Säure durch Ammoniak weder blau gefärbt (Kupfer), noch weiß gefällt (Zinn, Blei). Ferner bewirke Schwefelammonium in der ammoniakalischen Flüssigkeit keinen Niederschlag (Zink, Eisen).

Das Gold gibt zwei Reihen von Verbindungen, die Oxydul- oder Auroverbindungen, welche sich vom Oxydul Au_2O herleiten lassen, und die Oxyd- oder Auriverbindungen, welchen das Oxyd Au_2O_3 entspricht.

Auro- oder Goldoxydulverbindungen.

Aurochlorid, Au_2Cl_2 , Goldchlorür, entsteht als weißes, in Wasser unlösliches Pulver beim Erhitzen von Aurichlorid auf $180^\circ C$.

Aurooxyd, Au_2O , Goldoxydul, entsteht bei Einwirkung von Kalilauge auf Aurochlorid als dunkelviolettes, in Wasser mit blauer Farbe lösliches Pulver. Beim Erhitzen zerfällt es in Gold und Sauerstoff.

Auri- oder Goldoxydverbindungen.

Aurichlorid, *Aurum chloratum*, Goldchlorid, Chlorgold, $AuCl_3$. Wird durch Einwirkung von Chlor oder Königswasser auf Gold gewonnen. Es bildet eine rotbraune, kristallinische, sehr hygroskopische Masse und ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Aus Lösungen des Aurichlorids wird durch Reduktionsmittel (z. B. Phosphor, Ferrosulfat, Oxalsäure, die meisten Metalle) leicht metallisches Gold in fein verteilterm Zustande abgeschieden. Auf der Haut sowie auf Faserstoffen erzeugt Aurichloridlösung einen purpurfarbenen Fleck von fein verteilterm Golde; man benützt es daher bisweilen, um Kolatorien mit roter Schrift zu signieren.

Beim Erhitzen zerfällt es in Gold und Chlor: $2AuCl_3 = Au_2 + 3Cl_2$.

Mit vielen Metallchloriden, z. B. KCl, NaCl, sowie auch mit Ammoniumchlorid und den salzsauren Salzen zahlreicher Alkaloide gibt das Aurichlorid gut kristallisierende Doppelverbindungen, welche als die Salze einer besonderen Säure, der „Goldchloridchlorwasserstoffsäure“ $AuCl_4H (= AuCl_3 + HCl)$ anzusehen sind. Eine derselben ist das Chlorgoldchloridnatrium von der Formel $AuCl_3 \cdot NaCl + 2H_2O$. Man erhält dasselbe durch Auflösen und Kristallisierenlassen äquivalenter Mengen Aurichlorid (303,55 Tl.) und Kochsalz (58,5 Tl.) in Form luftbeständiger, gelbroter Tafeln oder Säulen. Das frühere Arzneibuch hatte unter dem Namen Auro-Natrium chloratum ein Präparat aufgenommen, welches nicht eine einheitliche chemische Verbindung, sondern eine Mischung des eben erwähnten Doppelsalzes mit Kochsalz war.

Auro-Natrium chloratum, Natriumgoldchlorid. 13 Tl. reines Gold werden in einer Mischung von 16 Tl. Salpetersäure und 40 Tl. Salzsäure gelöst, hierauf werden in der mit 40 Tl. Wasser verdünnten Flüssigkeit 20 Tl. ganz reines, scharf getrocknetes Kochsalz gelöst. Die klare, eventuell filtrierte Flüssigkeit wird im Wasserbade zur Trockne eingedampft. Das Präparat bildet ein luftbeständiges, goldgelbes, in 2 Tl. Wasser leicht lösliches, kristallinisches Pulver. Alkohol löst nur das Natriumgoldchlorid, das Kochsalz bleibt ungelöst als weißes Salzpulver zurück.

Prüfung. Beim Erhitzen des Präparates wird fein verteiltes metallisches Gold abgeschieden, welches durch Auswaschen mit Wasser vom Kochsalz getrennt werden kann, und dessen Menge nicht weniger als 30,0% betragen soll. — In einer Ammoniakatmosphäre soll das Präparat keine weißen Nebel bilden, widrigenfalls ihm noch freie Salzsäure anhaften würde, die durch nochmaliges Trocknen zu entfernen wäre.

13 Tl. Gold geben 20,01 Tl. Aurichlorid; diese würden zur Bildung des Doppelsalzes etwa 3,86 Tl. Kochsalz erfordern.

$$\begin{array}{rcl} 197,2 & : & 303,55 = 13 : x \\ \text{Au} & \text{AuCl}_3 & x = 20,01 \\ 303,55 & : & 58,5 = 20,01 : x \\ \text{AuCl}_3 & \text{NaCl} & x = 3,86. \end{array}$$

Das Arzneibuch hatte daher etwa das Fünffache der theoretisch erforderlichen Menge Kochsalz zuzusetzen vorgeschrieben.

Aurihydroxyd, $\text{Au}(\text{OH})_3$, Goldsäure. Beim Erwärmen von Aurichloridlösung mit gebrannter Magnesia entsteht ein brauner Niederschlag von goldsaurem Magnesium. Beim Behandeln desselben mit Salpetersäure wird das Magnesium aufgelöst, und es hinterbleibt Aurihydroxyd $\text{Au}(\text{OH})_3$ oder Aurioxyd Au_2O_3 , je nachdem man verdünnte oder konzentrierte Salpetersäure angewendet hatte. — Beide Verbindungen haben sauren Charakter und geben mit starken Basen Salze, welche Aurate genannt werden.

Aurisulfid, Au_2S_3 , wird aus Aurichloridlösung durch Schwefelwasserstoff als braunschwarzer Niederschlag gefällt. Es löst sich in Schwefelalkalien und auch in Cyankalium auf.

Vergoldung. Viele Metallgegenstände erhalten, um sie vor den oxydierenden Einflüssen der Atmosphäre zu schützen, einen Goldüberzug, d. h. sie werden vergoldet.

Früher war nur die sog. Feuervergoldung üblich. Die gereinigten Metallgegenstände wurden mittels einer Bürste mit Goldamalgam eingerieben, stark gegläht und dann, um der matten Goldschicht Glanz zu erteilen, poliert. — Gegenwärtig wird die Vergoldung auf galvanischem Wege mehr angewendet. Als Bad dient eine Auflösung von Cyangold und Cyankalium, aus welcher durch den galvanischen Strom das Gold auf die zu vergoldenden Gegenstände niedergeschlagen wird.

Handweis der Goldverbindungen v. Arnold, qualitative Analyse S. 88.

Aluminium.

Aluminium. Al = 27,1.

Das Aluminium kommt in gediegenem Zustande in der Natur nicht vor; in Form von Verbindungen aber ist es auf der Erdoberfläche weit verbreitet. So wird kristallisiertes Aluminiumoxyd als Rubin, Saphir, Korund, mit etwas Eisen verunreinigt als Smirgel gefunden. Viel verbreiteter ist es in Verbindung mit Kieselsäure. Von diesen Verbindungen (Aluminiumsilikaten) sollen erwähnt werden Granat, Smaragd, Kaolin, Ton, Steinmark (*medulla saxorum*), weißer und roter Bolus. Ferner kommt es mit anderen kieselsauren Salzen im Feldspat und im Glimmer, endlich als Kryolith $\text{Al}_2\text{F}_6 \cdot 6\text{NaF}$ vor.

Das metallische Aluminium wurde von Wöhler 1827 zuerst dargestellt und kann durch Erhitzen von Aluminiumchlorid oder des Doppelsalzes von Aluminiumchlorid und Natriumchlorid ($\text{Al}_2\text{Cl}_6 \cdot 2\text{NaCl}$) mit metallischem Natrium gewonnen werden. Gegenwärtig wird es (zu Neuhausen in der Schweiz und an den Niagarafällen in Amerika) durch Elektrolyse

Handwritten notes:
 Handweis v. Arnold
 für Aluminium
 by Arnold
 Federstein v. Neuhausen
 Aluminium
 mischt.

des Aluminiumoxyds bei Gegenwart von Kryolith als Flußmittel dargestellt. Es ist ein fast silberweißes Metall von starkem Glanz und hoher Politurfähigkeit, etwa so hart wie Silber und sehr dehnbar, auch schweißbar; es läßt sich z. B. zu dünnen Blättchen ausschlagen und zu feinem Draht ausziehen. Sein spez. Gewicht ist = 2,58. Es schmilzt bei Rotglut (bei ca. 700° C.), verdampft aber nicht. Bei gewöhnlicher Temperatur, wie auch beim Glühen verändert es sich wenig an der Luft, nur dünne Blättchen, im Sauerstoffstrome erhitzt, verbrennen zu Oxyd. In Essigsäure, Phenol, Salzsäure, konzentrierter heißer Schwefelsäure, sowie in ätzenden Alkalien ist es unter Wasserstoffentwicklung löslich. Von Salpetersäure wird es nur wenig angegriffen. Es ist ein guter Leiter der Elektrizität.

Wegen seiner Luftbeständigkeit, seines Glanzes, seiner Härte und seines niedrigen spezifischen Gewichtes wird das Aluminium für viele Zwecke benützt. Napoleon III. hatte es seiner großen Härte wegen zur Herstellung von Münzen in Aussicht genommen, indessen eignet es sich hierzu wegen seines schwankenden Wertes nicht. Seiner großen Leichtigkeit und Unveränderlichkeit wegen dient es zur Anfertigung vieler wissenschaftlichen Apparate. So werden die Balken für feine analytische Wagen und orthopädische Instrumente etc. daraus angefertigt. Mit etwa 90—95% Kupfer gibt es schöne goldähnliche Legierungen, die „Aluminiumbronzen“, welche zur Herstellung vieler Schmuck- und Gebrauchsgegenstände benützt werden, z. B. zu Ketten, Broschen, Uhren, Bleifederhaltern.

Als Magnalium bezeichnet man mit einem Sammelnamen Legierungen von Aluminium mit Magnesium. (Es werden 2—30% Magnesium zugesetzt.) Diese Legierungen sind ausgezeichnet bearbeitbar und widerstandsfähiger als das gewöhnliche Aluminium.

Thermitverfahren. Mischt man Eisenoxyd mit Aluminiumpulver und bringt die Mischung an einer Stelle auf die Entzündungstemperatur, so geht durch die ganze Masse hindurch folgende Reaktion vor sich: $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2 = \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2$, d. h. das Aluminium verbrennt auf Kosten des im Eisenoxyd enthaltenen Sauerstoffs zu Aluminiumoxyd, während das Eisenoxyd zu metallischem Eisen reduziert wird. Die Reaktion verläuft sehr rasch und ist von intensiver Lichterscheinung und Entwicklung hoher Temperatur (ca. 2800° C.) begleitet. Das geschmolzene Aluminiumoxyd bildet eine flüssige Schlacke, welche nach dem Erstarren kristallisiertes Aluminiumoxyd darstellt und als Korubin bezeichnet wird. Das am Grunde der Tiegel befindliche metallische Eisen hat etwa 2500° Temperatur und ist so dünnflüssig, daß es zum Aneinanderschweißen von Schienen, zum Aufschweißen von Eisenteilen auf Gegenstände aus Eisen, zum Ausfüllen von Gußfehlern u. dergl. mehr verwendet wird.

In ähnlicher Weise werden Chromoxyd, Manganoxyde und Titanoxyde zu metallischem Chrom, Mangan und Titan reduziert. Die so erhaltenen Metalle sind kohlenstofffrei.

Die Salze des Aluminiums leiten sich vom Aluminiumoxyd Al_2O_3 ab. Als wichtig hervorzuheben ist, daß das Oxyd allerdings basischen Charakter hat, also mit Säuren Salze gibt, daß dagegen das Aluminiumhydroxyd $\text{Al}_3(\text{OH})_6$ zugleich starken Basen gegenüber den Charakter einer schwachen Säure zeigt, also auch mit starken Basen Salze gibt.

Aluminiumchlorid, *Aluminium chloratum*, Chloraluminium, Al_2Cl_6 . Entsteht durch Erhitzen von Aluminiumfeile in einem Strome von Chlorwasserstoff.



Thermitverb.
 Fe, Al,
 Fe, Mg,
 etc.

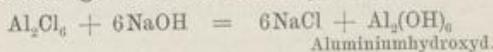
Es sublimiert in weißen, sehr hygroskopischen Blättchen, welche mit Wasser sich zu Aluminiumoxyd und Salzsäure umsetzen.



Mit vielen Metallchloriden vereinigt es sich zu gut kristallisierenden Doppelsalzen, welche von Wasser nicht mehr zerlegt und daher oft, beispielsweise bei der Darstellung des Aluminiummetalles, vorteilhaft anstatt des reinen Aluminiumchlorides in Anwendung gezogen werden, z. B. $AlCl_3 \cdot 2NaCl$.

Aluminiumoxyd, Al_2O_3 , Tonerde. Dieser Körper ist in kristallisiertem und amorphem Zustande bekannt. Kristallisiert kommt er vor als Rubin, Saphir, Korund (geschätzte Edelsteine), weniger rein, d. h. mit Eisen verunreinigt, als Smirgel (*Lapis Smiridis*), welcher ein geschätztes Schleifmittel für Metalle und Edelsteine ist. Die amorphe Modifikation wird durch starkes Glühen des Aluminiumhydroxydes erhalten. Die kristallisierten Modifikationen, sowie auch die geglühte amorphe, sind in Säuren und Alkalien unlöslich, können aber durch Schmelzen mit saurem Kaliumsulfat oder ätzenden Alkalien „aufgeschlossen“ werden.

Aluminiumhydroxyd, *Alumina hydrata*, Tonerdehydrat, $Al_2(OH)_6$. Wird durch Fällen von Aluminiumsalzlösungen (Alaun) mittels Ammoniak oder kohlensauren Alkalien als voluminöser, gallertartiger, weißer Niederschlag erhalten, der zunächst zu einer gummiartigen Masse eintrocknet, schließlich aber in ein weißes Pulver übergeht. Frisch gefällt ist es in Säuren leicht löslich, nach längerem Stehen unter Wasser oder nach dem Trocknen ist es in Säuren schwer löslich, nach dem Glühen unlöslich. — In ätzenden Alkalien löst es sich ziemlich leicht auf, — es zeigt sich in letzterem Verhalten der oben erwähnte säureähnliche Charakter des Aluminiumhydroxydes starken Basen gegenüber. — Versetzt man eine Aluminiumsalzlösung mit einem ätzenden Alkali, so entsteht zunächst ein Niederschlag von Aluminiumhydroxyd.



In einem starken Ueberschuß des Aetzalkalis aber löst sich der Niederschlag wieder auf unter Bildung eines löslichen Salzes.



Die von dem Aluminiumhydroxyd sich ableitenden Salze, in denen dasselbe die Rolle einer Säure vertritt, werden „Aluminate“ genannt. Das vorstehend angeführte von der Formel $Al_2(ONa)_6$ führt den Namen Natriumaluminat.

Das Aluminiumhydroxyd ist ein für manche Industriezweige sehr wichtiger Körper. Es besitzt die Eigenschaft, viele organische Farbstoffe aus ihren Lösungen auszuscheiden und mit ihnen zum Teil sehr schön gefärbte, unlösliche Farblacke zu bilden. Es dient daher in der Färberei und Druckerei als Beizmittel oder Mordant. Zu diesem Zwecke wird es aber nicht als solches, sondern meist in Form löslicher

Hygroskopische Blättchen
sublimiert in weißem Pulver
wird durch starkes Glühen
des Aluminiumhydroxydes erhalten.
von Fe, Mg

Fluorwasserstoff
Hydroxyd
Tl. 10/13

$Al_2(OH)_6 + 6NaOH = 6H_2O + Al_2(ONa)_6$
 $Al_2(OH)_6 + 6NaOH = 6H_2O + Al_2(ONa)_6$
 $Al_2(OH)_6 + 6NaOH = 6H_2O + Al_2(ONa)_6$

Al, OH, 2
Al, OH, 2
Al, OH, 2
Al, OH, 2
Al, OH, 2

*von dem Sulfat des Aluminiums $Al_2(SO_4)_3$ durch H_2O $Al_2(SO_4)_3 + 18H_2O = Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$
als Aluminiumhydroxyd.*

Spiralle für Anorganisch-chemische.

Alaune.

237

Aluminiumsalze (z. B. als Aluminiumacetat oder als Alaun) angewendet, aus denen dann das Hydroxyd durch geeignete Behandlung (Dämpfen oder Behandeln mit Ammoniak) abgeschieden wird. — Jedem Pharmazeuten dürfte bekannt sein, daß z. B. der Farbstoff der Cochenille mit Tonerdeverbindungen einen prachtvoll rot gefärbten Lack (Karmin) gibt, und die schönste und echteste rote Farbe, das Türkischrot, entsteht durch Zusammenwirken von Aluminiumverbindungen und Alizarin. — Auf die gleiche Eigenschaft, organische Farbstoffe anzunehmen, ist auch die Anwendung des Tonerdehydrates (Löwigs Patenttonerde) zum Klären des Honigs zurückzuführen. — Auch für die tierische Hautfaser zeigt das Aluminiumhydroxyd große Verwandtschaft. Es verbindet sich mit ihr, schützt sie vor Fäulnis und wird daher in der sog. Alaun- oder Weißgerberei benutzt. — In großen Quantitäten wird es endlich bei der Papierfabrikation als Füllstoff verbraucht.

Aluminiumsulfat, *Aluminium sulfuricum*, schwefelsaure Tonerde, $Al_2(SO_4)_3$ wird durch Auflösen von Aluminiumhydroxyd in mäßig verdünnter Schwefelsäure erhalten. Es kristallisiert in dünnen Blättchen mit 18 Mol. H_2O und ist in 1,2 Tl. kaltem und weniger als 1 Tl. siedendem Wasser löslich; in Weingeist ist es unlöslich. Die wässrige Lösung reagiert sauer und schmeckt wie alle löslichen Aluminiumverbindungen adstringierend. *$Al_2(OH)_6 + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O$*

Die wässrige Lösung gibt auf Zusatz von Baryumchlorid einen weißen, in Salzsäure unlöslichen Niederschlag (Schwefelsäure). Auf Zusatz von Natronlauge fällt weißes, gallertartiges Aluminiumhydroxyd aus, welches im Ueberschuß des Fällungsmittels löslich ist (Tonerde).

Prüfung von $Al_2(SO_4)_3$ mit H_2O und H_2SO_4 zeigt $Al_2(SO_4)_3$ als $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ und H_2SO_4 als H_2SO_4 .
Prüfung. 1 g des Aluminiumsulfates soll mit 10 ccm Wasser eine farblose Lösung geben, welche weder durch Schwefelwasserstoffwasser verändert (Metalle) noch durch ein gleiches Vol. $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung mehr als opalisierend getrübt werden darf (freie Schwefelsäure). — 20 ccm der 5%igen Lösung sollen durch 0,5 ccm Kaliumferrocyanidlösung nicht sofort gebläut werden (Eisen). — Eine Mischung aus 1 g zuvor bei 100° getrocknetem und zerriebenem Aluminiumsulfat und 3 ccm Zinnchlorürlösung soll im Laufe einer Stunde eine dunklere Färbung nicht annehmen (Arsen, welches voraussichtlich der angewendeten Schwefelsäure entstammen würde).

Das Aluminiumsulfat hat die Eigenschaft, mit Sulfaten der einwertigen Metalle und des Ammoniaks wohlcharakterisierte Doppelverbindungen zu bilden, welche Alaune genannt werden und von hervorragender Bedeutung sind.

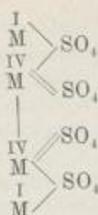
Alaune = Doppelhydrate von Sulfaten zweiwertiger Metalle mit Sulfaten einwertiger Metalle

Die Alaune.

Ein Alaun ist eine chemische Verbindung, in welcher vier Schwefelsäurereste (SO_4) durch 2 Atome gewisser vierwertiger Metalle¹⁾ und 2 Atome gewisser einwertiger Metalle zusammengehalten werden. Es würde daher die allgemeine Formel für die Alaune sein:

¹⁾ Unter 2 Atomen der vierwertigen Metalle ist hier ein Doppelatom mit 6 freien Affinitäten verstanden, z. B. $\equiv Al-Al \equiv$.

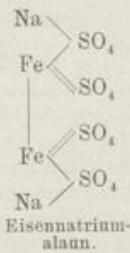
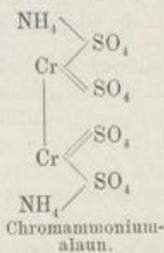
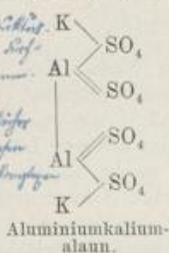
2
2
 Verbindungen von $Al_2(SO_4)_3$ mit $(NH_4)_2SO_4$ in SO_4 + SO_4



Für die als ^{IV}M bezeichneten Atome können eintreten Atome von Aluminium, Eisen, Chrom.

Für die als ^IM bezeichneten können gesetzt werden Atome von Kalium, Natrium, Cäsium, Rubidium, Thallium und die einwertige Gruppe NH_4 , d. i. der Ammoniumrest. Wir erhalten nun einen Alaun, indem wir in dem angegebenen Schema für ^{IV}M entweder Aluminium, Eisen oder Chrom und für ^IM die angeführten einwertigen Elementaratome oder den Ammoniumrest einsetzen. Es zeigt sich auf den ersten Blick, daß die Mannigfaltigkeit der zu erwartenden Alaune eine sehr große ist, daß ferner ein Alaun gar kein Aluminium zu enthalten braucht. Es sollen hier als Beispiele einige Alaunformeln angeführt werden.

3
3
 Beispiele: gleiche Kristallstruktur. Fähigkeit gleicher Verbindungen sich einander Kristallgitter zu bilden.
 Doppelreihe: Reaktion jugendlicher Kristalle können aufeinander wirken, im Gegensatz zu den einfachen Salzen.



Allen Alaunen ist gemeinsam, daß sie als Oktaeder kristallisieren, „sie sind isomorph“. Sie kristallisieren ferner sämtlich, obige Formel zu Grunde gelegt, mit 24 Mol. H_2O , und zwar kristallisieren sie durcheinander; d. h. bringt man einen Aluminiumkaliumalaunkristall in eine gesättigte Lösung eines anderen Alauns, z. B. des Chromkaliumalauns, so kristallisiert ohne Aenderung der Kristallform eine Schicht des letzteren darüber u. s. w. Es lassen sich auf diese Weise vier, fünf, sechs und mehr verschiedene und verschiedenartig gefärbte Alaune schichtenweise übereinander kristallisieren; schneidet man nun einen solchen Kristall mitten durch, so zeigt die Schnittfläche ein Aussehen wie etwa natürlich vorkommender Achat. Der wichtigste aller Alaune ist der Aluminiumkaliumalaun, der Alaun schlechthin oder Alumen des Arzneibuches.

Alumen. Kalialaun. $Al_2K_2(SO_4)_4 + 24H_2O$. Der Alaun wird im großen in den sog. Alaunwerken gewonnen.

Bei uns in Deutschland gelangt hauptsächlich der Alaunschiefer zur Verarbeitung, ein im wesentlichen aus Aluminiumsilikat und Schwefelisen bestehendes Mineral.

Alumstein des Aluminichlorids ist ein Aluminiumhydroxyd, welches durch Chlorwasserstoffsäure in ein lösliches Salz übergeführt wird. Dieses Salz ist ein Ammoniumsalz, welches als ein Ammoniumsalz officinell.

Dasselbe wird längere Zeit hindurch geröstet. Hierbei wird das Schwefeleisen zu schwefelsaurem Eisenoxydul und Schwefelsäure oxydiert.



Die freie Schwefelsäure, wie auch das Eisensulfat wirken nun in der Weise auf das Aluminiumsilikat ein, daß sich lösliches Aluminiumsulfat bildet, während sich Kieselsäure und unlösliche Eisenoxyde abscheiden. Die Masse wird ausgelangt, die eingedampfte Lösung durch Absetzenlassen von Eisenverbindungen möglichst befreit und mit berechneten Mengen Kaliumsulfat versetzt. Es scheidet sich nun „Alaunmehl“ in kleinen Kriställchen ab, welches durch Umkristallisieren in die bekannten großen Alaunkristalle verwandelt wird.

Neben dem Kaliumalaun wird gegenwärtig in großen Mengen auch Ammoniakalaun in der Weise dargestellt, daß man das Aluminiumsulfat mit berechneten Mengen Ammoniumsulfat kristallisieren läßt. Der Ammoniakalaun ist dem Kaliumalaun äußerlich sehr ähnlich und wird seiner größeren Billigkeit wegen in der Technik fast ausschließlich angewendet, vom pharmazeutischen Gebrauch jedoch ist er, wie wir gleich sehen werden, ausgeschlossen.

Versuch. Man löse 70 g kristallisiertes Aluminiumsulfat in 150 g Wasser und füge zu dieser Lösung eine möglichst konzentrierte Auflösung von 18 g Kaliumsulfat. Nach kurzer Zeit scheidet sich der gebildete Kalialaun in Kristallen ab.

Der Kalialaun kristallisiert wie alle Alaune in der Form des Oktaeders mit 24 Mol. Wasser, wenn man die Formel ¹⁾ $Al_2K_2(SO_4)_4 \cdot 24H_2O$ zu Grunde legt. Er ist in 10,5 Thl. Wasser von gewöhnlicher Temperatur und in etwa $\frac{1}{3}$ Thl. siedenden Wassers löslich. Die wäßrige Lösung reagiert sauer und schmeckt süßlich adstringierend. In Alkohol ist er unlöslich.

An der Luft verwittern die Kristalle oberflächlich ein wenig und bedecken sich mit einer weißen pulverigen Schicht. Bei 60° C. verliert er 18 Mol. seines Kristallwassers; bei 92° C. schmilzt er in seinem Kristallwasser und verliert es bei stärkerem Erhitzen vollständig. Die hinterbleibenden porösen Massen waren früher als *Alumen ustum* officinell.

Prüfung. In der sauer reagierenden wäßrigen Lösung soll auf Zusatz von Natronlauge ein gallertartiger Niederschlag entstehen, der sich im Ueberschuß von Natronlauge löst, auf Zusatz von Ammoniumchlorid aber wieder auftritt. Diese Reaktion bezweckt den Nachweis der Tonerde.

Die wäßrige Lösung soll durch Schwefelwasserstoff nicht verändert werden. Eine dunkle Färbung könnte bei dem kristallisierten Präparat von Blei herrühren (die Fabrikation geschieht in bleiernen Gefäßen); bei gepulvertem Alaun könnte sie auch durch Kupfer verursacht werden, falls das Pulvern im kupfernen oder messingenen Mörser vorgenommen wurde. — Beim Versetzen der wäßrigen Lösung mit gelbem Blutlaugensalz darf nicht sofort bläuliche Färbung eintreten (Eisen). — 1 g gepulverter Alaun soll beim Erwärmen mit 3 ccm Wasser und 1 ccm Natronlauge Ammoniak nicht entwickeln; es soll also kein Ammoniakalaun vorliegen.

Der Alaun dient als Beizmittel in der Färberei und Druckerei, ferner zur Darstellung von Lackfarben für die Buntpapier- und Tapetenfabrikation. Mit Kochsalz zusammen wird er in der Weißgerberei angewendet, und endlich wird er in der Papierfabrikation, mit Harzseifen kombiniert, zum Leimen von Papier benützt, um dasselbe undurchlässig zu machen. Gegenwärtig wird der Alaun in der Technik immer mehr durch das Aluminiumsulfat ersetzt.

¹⁾ Für gewöhnlich benützt man die halbierte Formel $AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

Al₂(SO₄)₃ · 18H₂O
Ammoniakalaun:
Fe₂(SO₄)₃ · 9H₂O
Kalialaun:
K₂Al₂(SO₄)₄ · 24H₂O
Alaun des Ammoniums:
NH₄Al(SO₄)₂ · 12H₂O
Alaun des Eisens:
FeAl(SO₄)₂ · 12H₂O

Alumen ustum. Gebrannter Alaun. Wird kristallisierter Kalialaun stark erhitzt, so schmilzt er zunächst in seinem Kristallwasser und gibt dasselbe allmählich vollständig ab. Zugleich aber verflüchtigen sich geringe Mengen Schwefelsäure; es hinterbleibt eine poröse leichte Masse, welche ein Gemenge von Aluminiumoxyd, Kaliumsulfat und entwässertem Alaun ist und früher als *Alumen ustum* officinell war. Das zum medizinischen Gebrauche bestimmte Präparat wird in folgender Weise dargestellt: 100 Tl. Alaunpulver werden in dünnen Schichten so lange bei 50° C. getrocknet, bis 30 Tl. Wasser verflüchtigt sind. Der Rückstand wird in eine Porzellanschale gebracht und im Sandbade unter fortwährendem Rühren bei einer 160° C. nicht übersteigenden Temperatur erhitzt, bis 55 Tl. übrig sind.

Das nach dieser Vorschrift bereitete Präparat ist lediglich entwässertes Alaun. Es unterscheidet sich von dem durch „Brennen“ dargestellten dadurch, daß es in Wasser vollkommen klar löslich ist. —

Zum Klären von Likören etc. eignet es sich weniger als das durch wirkliches Brennen dargestellte, und es dürfte sich empfehlen, zu diesem Zwecke nur wirklich gebrannten Alaun abzugeben.

Kiesel- und Aluminiumsilikate
haben eine sehr veränderliche Zusammensetzung und sind noch wenig untersucht. Ihre allgemeine Formel ist: $xAl_2O_3 + ySiO_2$. Von den natürlich vorkommenden Aluminiumsilikaten sind die wichtigsten Ton und Kaolin oder Porzellanerde. Wichtig sind ferner viele Doppelsilikate, von denen hier der Feldspat und die verschiedenen Glimmerarten genannt werden sollen.

Kaolin oder Porzellanerde ist fast reines Aluminiumsilikat und rein weiß; im Arzneibuche als *Bolus alba* aufgeführt. *Bolus rubra, Bol. Mexicana, sind durch Eisenoxyd gefärbt.*

Ton ist gelb, grünlich oder bläulich gefärbt und besteht aus Aluminiumsilikat, welches mit Eisenoxyd, Kalk und Sand mehr oder weniger verunreinigt ist. Tonsorten von wechselnder Zusammensetzung sind Bolus und Medulla Saxorum. Durch Eisen mehr oder weniger gefärbte Tone sind Bolus rubra, Terra sigillata rubra und Terra di Siena.

Lehm ist sehr unreiner, stets organische Reste enthaltender Ton.

Mergel ist Ton mit einem starken Gehalt an kohlensaurem Kalk.

Porzellan und Fayence. Zur Darstellung von Porzellan werden Kaolin, Quarz und Feldspat in feingemahlenem Zustande in bestimmten Verhältnissen mit Hilfe von Wasser zu einer plastischen Masse gemischt. Die aus dieser hergestellten Gerätschaften kommen, nachdem sie lufttrocken geworden, in den Porzellanofen und werden dort schwach gebrannt. Hierauf werden sie in eine Glasur (aus Kaolin, Quarz, Kalk) getaucht, getrocknet und werden nunmehr erst im Porzellanofen einer hohen Temperatur ausgesetzt. Bei dieser hohen Temperatur schmilzt der Feldspat zu einem Glase, welches die Poren des Tones ausfüllt, zugleich schmilzt die Glasur mit ihrer Unterlage (dem „Scherben“) innig zusammen. Dadurch gewinnt die Masse das durchscheinende Aussehen, welches für Porzellan charakteristisch ist. Nicht glasiertes Porzellan heißt „Biskuitporzellan“. Wurde das Brennen bei relativ niedriger Temperatur ausgeführt, so resultiert eine poröse, nicht durchscheinende Masse, das Fayence (Steingut), welche, um sie gegen Wasser undurchdringlich zu machen, mit einer leicht schmelzbaren Glasur überzogen wird. Fayence ist nicht durchscheinend. — Das Ge-

heimnis der Porzellanbereitung wurde 1709 von dem Apotheker und Alchimisten *Böttger* entdeckt. Derselbe hatte August II. von Sachsen vorgespiegelt, „Gold machen zu können“, und rettete schließlich durch diese wichtige Entdeckung sein Leben.

Gewöhnliche Tongefäße werden aus mehr oder weniger unreinem Ton gefertigt. Man glasiert sie gewöhnlich in der Weise, daß man während des Brennens in den Ofen bezw. in die Töpfe Kochsalz wirft. Dieses wird durch die entweichenden Wasserdämpfe in Salzsäure und Natronhydrat zerlegt, welches letztere auf der Oberfläche des Tones ein leicht schmelzendes Silikat bildet.

Ultramarin. Der natürlich vorkommende Lasurstein, *Lapis Lazuli*, lieferte eine außerordentlich geschätzte blaue Malerfarbe, das Ultramarin, welches früher mit Gold aufgewogen wurde. Im Jahre 1822 gelang es *Gmelin*, dasselbe künstlich darzustellen, aber 1829 kam das Kilo noch auf etwa 500 Mark zu stehen, während es jetzt etwa 1 Mark kostet. Gegenwärtig werden alljährlich über 10 Millionen Kilogramm Ultramarin dargestellt, an denen Deutschland allein mit $\frac{3}{4}$ der ganzen Produktion beteiligt ist.

Die Fabrikation geschieht in der Weise, daß ein Gemenge von Ton, trockner Soda, Schwefel und Holzkohle bei Luftabschluß erhitzt wird. Es bildet sich hierbei zuerst eine grüne Masse — das grüne Ultramarin. Dieses wird nach dem Erkalten mit Wasser ausgewaschen, der Rückstand getrocknet, nochmals mit Schwefel gemischt und dann aufs neue bei Luftzutritt erhitzt, bis die gewünschte blaue Farbe eintritt. Man hat es in der Hand, durch längere oder kürzere Dauer des Brennens blaues Ultramarin von den verschiedensten Nüancen zu gewinnen. Die Konstitution des Ultramarins ist noch nicht recht aufgeklärt; man nimmt an, die Blaufärbung werde durch eine besondere Modifikation des Schwefels, den „blauen Schwefel“, bedingt. Hervorzuheben wäre, daß das Ultramarin durch Säuren unter Abgabe von Schwefelwasserstoff zersetzt wird.

Neben blauem und grünem Ultramarin werden auch rote und violette Sorten erzeugt, über deren Zusammensetzung auch noch wenig bekannt ist. In technischer Hinsicht das wichtigste ist das blaue Ultramarin. Es findet ausgedehnte Verwendung als Anstrichfarbe und zwar sowohl als Oelfarbe wie als Wasserfarbe. Ferner dient es zum Tapetendruck, in der Buntpapierfabrikation, zum Zeugdruck, zum Bläuen des Zuckers und der Wäsche.

Aluminiumkarbid C_3Al_4 . Wird durch Zusammenschmelzen von Aluminiumoxyd + Kohle in elektrischen Ofen bei ca. $3500^\circ C$. in Form gelber durchsichtiger Kristalle erhalten. In den Handel gelangt es als ein grauweißes, erdiges Pulver. Durch *warmes* Wasser wird es langsam unter Bildung von Aluminiumhydroxyd und Methan zerlegt:



Reaktionen auf Aluminiumverbindungen.

Aluminiumsalzlösungen geben mit Ammoniak einen gallertartigen weißen Niederschlag. ^{mit $\frac{1}{2}\%$} Mit Natron- oder Kalilauge geben sie einen weißen Niederschlag, der im Ueberschuß der ätzenden Alkalien löslich ist, durch Zusatz von Ammoniumchlorid zu dieser Lösung aber wieder entsteht.

Aluminiumsalz löst sich in $(NH_4)_2CO_3$ Lösung. hat charakterist. Geruch, wird sehr giftig: Alkalisch-metall. (s. oben) $Al_2O_3 + 3H_2O$ NaOH

Wird nicht durch $NaOH$ gelöst, sondern durch Na_2CO_3 gelöst.

Eisen. *Ferrum.* Fe = 56.

Das Eisen kommt auf der Erdoberfläche in gediegenem Zustande nur ausnahmsweise, z. B. in manchen Meteorsteinen, vor. In Form von Verbindungen dagegen ist es weit verbreitet. Die wichtigsten Eisenerze sind:

Fe₂O₃ (Hämatit)
Fe₃O₄ (Magnetit)
Fe(OH)₃ (Raseneisenerz)
FeCO₃ (Spatereisenerz)
FeS₂ (Pyrit)
Fe₂S₃ (Sphärothit)
Fe₂(SO₄)₃ (Sulphateisenerz)
Fe₂(PO₄)₃ (Phosphateisenerz)
Fe₂(SiO₄)₃ (Silicateisenerz)
Fe₂(CO₃)₃ (Carbonateisenerz)
Fe₂(ClO₄)₃ (Chlorateisenerz)
Fe₂(NO₃)₃ (Nitrateisenerz)
Fe₂(C₂O₄)₃ (Oxalateisenerz)
Fe₂(C₂H₃O₄)₃ (Acetateisenerz)
Fe₂(C₂H₃O₂)₃ (Formateisenerz)
Fe₂(C₂H₃O₂)₃ (Oxalateisenerz)
Fe₂(C₂H₃O₂)₃ (Oxalateisenerz)
 Magnetisenerz (Eisenoxyduloxyd Fe₃O₄), Roteisenerz oder Hämatit (Lapis Haematitis) Fe₂O₃, Brauneisenerz und Raseneisenerz (Hydroxyde des Eisens) und Spateisenerz oder kohlen-saures Eisenoxydul Fe(CO₃). Endlich der in mächtigen Lagern vorkommende Schwefelkies FeS₂. Für den tierischen und pflanzlichen Organismus ist das Eisen von außerordentlicher Wichtigkeit, beispielsweise ist es ein wesentlicher Bestandteil des Blutes und des in den grünen Blattorganen der Pflanzen vorkommenden Chlorophylls.

Zur Gewinnung des Eisens können direkt nur die sauerstoffhaltigen Eisenerze benützt werden, die schwefelhaltigen müssen vorher von ihrem Schwefelgehalte durch Abrösten befreit werden.

Im allgemeinen unterscheidet man drei Hauptarten von Eisen, welche sich chemisch namentlich durch ihren verschiedenen Kohlenstoffgehalt charakterisieren, nämlich: 1. Roheisen oder Gußeisen, 2. Stahl und 3. Schmiede- oder Stabeisen. Davon abgesehen nennt man „Schweißeisen“ das im schwammförmigen (nicht geschmolzenen) Zustande, „Flußeisen“ dagegen das im geschmolzenen Zustande erhaltene Eisen.

Gußeisen oder Roheisen enthält 3–5% Kohlenstoff, welcher teils chemisch gebunden (als Eisenkarbid), teils in Form von Graphit demselben mechanisch beigemischt ist, und etwa 8–10% anderer Elemente, von denen die wichtigsten Phosphor, Silizium, Schwefel, Mangan und Kupfer sind. — Es wird bei etwa 1200° C. dünnflüssig und füllt beim Erstarren die Formen mit großer Reinheit und Schärfe aus; es liefert daher vortreffliche Gußstücke. Seiner Sprödigkeit wegen kann es weder geschweißt noch geschmiedet, noch auch gebogen werden. Es enthält den Kohlenstoff zum Teil chemisch gebunden, zum Teil mechanisch als Graphit beigemischt. — Durch rasches Abkühlen von geschmolzenem Gußeisen erhält man das sog. weiße Roheisen. Es ist von weißlicher Farbe, besitzt grobkörnige Struktur und ist noch spröder und härter als das gewöhnliche oder graue Gußeisen. Es schmilzt bei 1500° C. zu einer breiartigen Masse, welche zum Gießen nicht verwendbar ist. Es enthält den Kohlenstoff vorwiegend chemisch gebunden und nur zum geringeren Teile als Graphit beigemischt. Gußeisen, welches Mangan enthält, besitzt großblättrige Struktur und wird Spiegeleisen genannt. Es wird bei 1500–1600° C. dünnflüssig und liefert vorzügliche Abgüsse.

Schmiedeisen oder Stabeisen enthält 0,1–0,5% Kohlenstoff. Es ist hellgrau, mehr oder weniger glänzend, von faseriger Struktur und zackigem Bruch, sehr fest, weich und geschmeidig und läßt sich kalt bearbeiten (ist streckbar). Sein Schmelzpunkt liegt sehr hoch (bei 2100° C.). In der Rotglut läßt es sich schmieden und schweißen, d. h. zwei glühende Schmiedeisenstücke lassen sich durch Hämmern vereinigen. Durch raschen Temperaturwechsel oder durch häufige Erschütterungen geht die faserige Struktur in eine kristallinische über und damit die ursprüngliche Zähigkeit des Schmiedeisens verloren. Dies ist die Erklärung dafür, weshalb schmiedeeiserne Eisenbahnradsreifen und Wagenachsen bisweilen ohne äußere Ursache brechen.

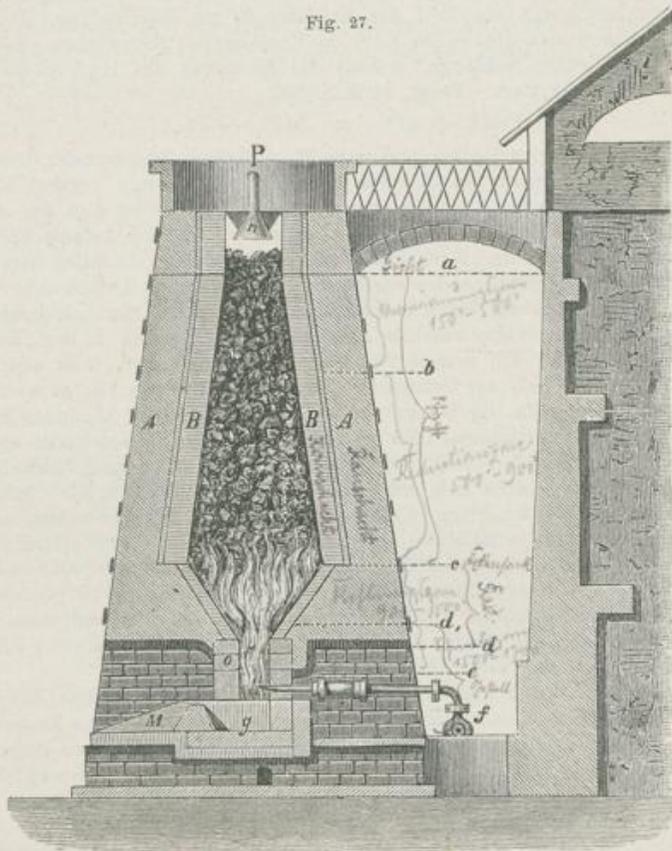
Stahl enthält 0,5–2% Kohlenstoff, steht also bezüglich seines Kohlenstoffgehaltes in der Mitte zwischen den beiden erstgenannten. Er vereinigt in sich die Eigenschaften des Gußeisens und des Schmiedeisens, ist hart wie das erstere und zähe wie das letztere, er ist elastisch. Der Stahl ist lichtweiß, von feinkörniger Struktur, die selbst durch Walzen oder Strecken nicht verändert wird, und sehr hart. Er läßt sich ebenso wie Eisen in rotglühendem Zustande schweißen und schmilzt bei 1700–1900° C. Wird glühender Stahl rasch abgekühlt, so wird er so hart und spröde, daß er selbst Glas zu ritzen im stande ist. Der Kohlenstoff des Stahls ist chemisch gebunden.

Metallurgie des Eisens.

Die Gewinnung des Eisens aus seinen Erzen erfolgt im großen in den sog. „Hochöfen“, welche für einen kontinuierlichen Betrieb eingerichtet sind. Das in diesen Öfen erzeugte Eisen ist stets Guß- oder Roheisen und dient als Ausgangsmaterial für die Bereitung des Stahles und des Schmiedeisens.

Ein Hochofen ist ein 15–20 m hoch aufgeführter Schachtofen. Der äußere Mantel, der „Rauschacht“ A, besteht aus gewöhnlichen guten Ziegeln, die innere Höhlung B, der „Kernschacht“, ist mit feuerfesten, sog. Schamotteziegeln ausgekleidet. Der Horizontalschnitt zeigt sich an jedem Teile des Ofens kreisrund, der

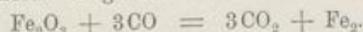
Fig. 27.



Vertikalschnitt indessen zeigt die in beistehender Skizze veranschaulichten Verhältnisse. Die innere Höhlung hat die Gestalt zweier mit den Grundflächen aufeinander gestellten, abgestumpften Kegel; der größere obere, a–c, heißt „der Schacht“, der kleinere untere, c–d, „die Rast“. Der Teil des Ofens, welcher den größten Durchmesser besitzt, bei c, wird Kohlensack genannt. Unterhalb der Rast verengert sich der Ofen zu dem sog. Gestell, d–f. In dem untersten Teile g des Ofens, dem Herde, sammelt sich das geschmolzene Eisen an und kann durch mehrere „Abstichöffnungen“ abgelassen werden, welche während des Schmelzens mit Lehm verschmiert werden. Die oberste Oeffnung a des Ofens dient zum Einfüllen der Charge, d. h. der Erze, Kohlen und Zuschläge und heißt Gicht. Die für den Prozeß notwendige Luft wird durch das bei f in den Ofen einmündende Gebläse eingeblasen, welches je nach den Verhältnissen durch Dampf- oder Wasserkraft betrieben

wird. Gegenwärtig benützt man auf 200—600° C. vorgewärmte Luft und erzielt so bedeutende Ersparnisse an Brennmaterial.

Soll ein Ofen in Betrieb gesetzt oder „angeblasen“ werden, so wird er mit abwechselnden Schichten von Eisenerz, Kohle und Zuschlägen bis zur Gicht hinauf gefüllt oder chargiert. Die Kohle wird entweder als Holzkohle, in den meisten Fällen aber als Koks angewendet. Der „Zuschlag“ hat den Zweck, eine leicht schmelzbare Schlacke zu bilden, und richtet sich stets nach der Natur der Erze. Kieselsäurearme Erze erhalten einen Zuschlag von Kieselsäure, meist in Form von Sand; zu an Kieselsäure sehr reichen Erzen wird gewöhnlich Kalk zugeschlagen. — Der vollständig chargierte Ofen wird nun unten angezündet und der Verhüttungsprozess, sobald das Feuer intensiv genug ist, durch Einblasen von erhitzter Luft unterstützt. Es verbrennt nun ein Teil des Kohlenstoffs zu Kohlenäure. Die letztere wird beim Passieren des glühenden Koks in Kohlenoxyd übergeführt. Das Kohlenoxyd aber ist diejenige Substanz, welche die Eisenerze der Hauptsache nach zu metallischem Eisen reduziert. Vergl. auch S. 137.



Der ganze Vorgang aber verläuft durchaus nicht so einfach, wie es nach dieser Formel erscheinen könnte. In einem im Betriebe befindlichen Hochofen beträgt die Temperatur in dem Teile zwischen a und b etwa 150—500° C. Es ist dies die sog. „Vorwärmungszone“, innerhalb welcher die Erze getrocknet und aufgelockert werden. Sie sinken allmählich in die „Reduktionszone“ b—c, wo sie unter dem Einflusse reduzierender Gase, namentlich des Kohlenoxydes, bei einer Temperatur von etwa 500—900° C. zu metallischem Eisen reduziert werden, welches ziemlich kohlenstofffrei und daher in dieser Temperatur unschmelzbar ist (Eisenschwamm). In der „Kohlungszone“ c—d, 900—1500° C., nimmt das Eisen Kohlenstoff auf, teils aus dort vorhandenem Kohlenstoff, teils aus Cyanverbindungen und Kohlenoxyd; es wird dadurch schmelzbar und gelangt in der Schmelzzone d—e, 1500—1700° C., zum Schmelzen. Dort wirkt ein Teil seines Kohlenstoffes reduzierend auf die in den Erzen enthaltenen Verunreinigungen, verwandelt z. B. Oxyde des Phosphors, Siliziums, Schwefels in die betreffenden Elemente, welche sich mit dem Eisen verbinden. Zugleich gelangen die den Erzen beigemengten Zuschläge (Kalk und Kieselsäure) zum Schmelzen und bilden die auf dem geschmolzenen Roheisen schwimmende Schlacke (einen Glasfluß), welche die Hauptmenge der in den Erzen enthaltenen Verunreinigungen aufnimmt und zugleich das gebildete Eisen vor Oxydation schützt. Hat sich im Gestell genügend Eisen angesammelt, so wird zunächst die Schlacke durch eine hierfür bestimmte Oeffnung des Ofens, und schließlich durch die Abstichöffnung das geschmolzene Eisen abgelassen, „abgestochen“, und direkt in Formen geleitet.

Die Schlacke war früher ein außerordentlich lästiges Abfallsprodukt. Gegenwärtig wird auch sie verwertet, indem man sie entweder in flüssigem Zustande durch Einleiten in kaltes Wasser granuliert und dann mit Hilfe von Kalk zu Ziegeln formt, oder indem man sie durch einen Dampfstrom in Schlackenwolle verwandelt, welche als schlechter Wärmeleiter zum Umhüllen von Dampfleitungen, ferner zum Ausfüllen von Fußböden etc. verwendet wird.

Der Betrieb eines Hochofens ist, wenn er nicht durch zwingende Ursachen, z. B. dringende Reparaturen, Mangel an Material oder durch schlechte Konjunktur unterbrochen wird, ein kontinuierlicher, da das Erlöschen (Ausblasen) bezw. die Wiederinbetriebsetzung (das Anblasen) eines Ofens mit bedeutenden Kosten verknüpft ist. Die Betriebszeit eines Ofens, die „Kampagne oder Hüttenreise“, richtet sich nach der Dauerhaftigkeit des verwendeten feuerfesten Materials und beträgt im Durchschnitt 2—10 Jahre.

Schmiedeeisen.

Zur Gewinnung des Schmiedeeisens wird das Roh- oder Gußeisen in sog. „Frischherden“ unter Einblasen von Luft und unter Zusatz von Schlacke bildenden Substanzen geschmolzen. Hierbei verbrennt der

Erhitzt 2100° C

91-0,5% C

Kohlenstoff zum größten Teile zu flüchtigem Kohlenoxyd und Kohlen-säureanhydrid, die übrigen Verunreinigungen (Phosphor, Schwefel, Silizium) werden gleichfalls oxydiert und von der Schlacke aufgenommen. Dieser Prozess — das Herdfrischen — wird so oft wiederholt (ein- bis dreimal), bis der Kohlenstoffgehalt auf das gewünschte Minimum herabgedrückt ist. Die von der Schlacke befreite, noch glühende Masse, „die Luppe“, kommt nun unter den „Hammer“ oder geht durch Walzen, wodurch der Kohlenstoff bis auf ein Minimum entfernt und die Masse möglichst gleichmäßig durchgearbeitet wird.

Gegenwärtig wird die Hauptmenge des Schmiedeeisens im flüssigen Zustande als „Fluß-eisen“ durch den Bessemerprozeß und den Thomas-Gilchrist-Prozeß gewonnen. S. S. 242.

Stahl. *0,5-2% C.* *Erhitzung 1800° C.*

Der Stahl steht bezüglich seines Kohlenstoffgehaltes, wie schon erwähnt, zwischen Gußeisen und Schmiedeeisen. Man wird ihn daher sowohl durch Zufuhr von Kohlenstoff aus dem Schmiedeeisen (Kohlung) als auch durch Entziehung von Kohlenstoff aus dem Gußeisen (Entkohlung) gewinnen können.

a) Aus Schmiedeeisen durch Zufuhr von Kohlenstoff.

Zementstahl. Zur Darstellung desselben werden Stangen oder Blöcke reinsten Schmiedeeisens in tönernen Kästen in Holzkohlenpulver eingebettet und unter Luftabschluß 8—10 Tage bis zur Rotglut erhitzt. Das Eisen nimmt dabei von außen nach innen Kohlenstoff auf. Der so erhaltene Stahl muß, um ihm eine gleichmäßige Verteilung der Kohlenstoffs zu geben, mehrere Male umgeschmiedet werden. Zu dem Zementstahl sind die besten Stahlsorten zu rechnen, z. B. der Damaszener und Toledoaner Stahl. — Auf demselben Prinzip beruht das in der Kleintechnik übliche Verstählen von Schmiedeeisen (Härten) durch gelbes Blutlaugensalz. Letzteres scheidet beim Erhitzen Kohlenstoff ab, welcher vom Eisen aufgenommen wird. Zementstahl wird gegenwärtig nur in beschränktem Umfange dargestellt.

b) Aus Gußeisen durch Entziehung von Kohlenstoff.

Frischstahl. Durch dieses Verfahren kann nur ein sehr reines, von Phosphor, Schwefel und Silizium möglichst freies Gußeisen in Stahl übergeführt werden. — Das Gußeisen wird unter Luftzutritt so lange geschmolzen, bis der gewünschte Kohlenstoffgehalt erreicht ist.

Puddelstahl. Das Gußeisen wird in Flammöfen bei Luftzutritt geschmolzen und öfter umgerührt, bis eine schwammartige Masse resultiert.

Bessemerstahl. Um den Bessemerprozeß wirklich verstehen zu können, muß man sich in Erinnerung bringen, daß die Schmelzpunkte der verschiedenen Eisensorten erheblich auseinander liegen. Gußeisen 1500° C., Stahl 1900° C., Schmiedeeisen 2100° C., daß ferner das Gußeisen durchschnittlich 5% Kohlenstoff, außerdem noch Silizium und Phosphor enthält. Nach diesen gewichtsprozentigen Verhältnissen ist man im allgemeinen nur zu leicht geneigt, diesen Gehalt an Kohlenstoff als eine sozusagen unwesentliche Verunreinigung anzusehen. Man gewinnt jedoch ein ganz anderes Bild der Sache, wenn man diese Gewichtsprocente in Volumenverhältnisse überträgt. Unzweifelhaft wird mancher der Leser überrascht sein, wenn er vernimmt,

daß diejenige Menge Kohlenstoff, welche in 1 cbm Gußeisen enthalten ist, = 2 cbm Holzkohle entspricht. Mit diesem Kohlenstoffgehalt muß man beim Bessemerprozeß als Heizmaterial rechnen.

In einem birnförmigen Gefäße aus Schmiedeeisen, welches inwendig mit feuerfestem Material ausgefüttert ist, „Birne oder Konverter“, werden etwa 8000 kg Gußeisen geschmolzen; in die geschmolzene Masse wird von dem Boden der Birne aus komprimierte Luft in feinen Strahlen eingeblasen. Es verbrennen nun zuerst (neben kleinen Mengen Eisen) der in dem Gußeisen enthaltene Kohlenstoff und das Silizium zu Kohlensäure und Kieselsäure. Die dabei erzeugte Wärme (Silizium steht im Wärmeeffekt dem Kohlenstoff etwa gleich) ist so bedeutend, daß die Temperatur der Masse über 2000° C., in der Regel bis auf 2900° C. steigt, also auf eine Temperatur, bei welcher sowohl Stahl wie Schmiedeeisen flüssig sind. Der Umstand, daß der ganze Bessemerprozeß innerhalb 20–30 Minuten beendet ist, hat zur Folge, daß nur eine relativ geringe Wärmemenge verloren gehen kann, so daß bei diesem Verfahren die Schmelztemperatur des Stahles und Schmiedeeisens nur durch die im Gußeisen enthaltenen 5% Kohlenstoff erreicht wird, während bei dem Frisch- und Puddelprozeß, welcher viele Tage in Anspruch nimmt, wegen des bedeutenden Wärmeverlustes der gleiche Effekt selbst durch Anwendung großer Mengen Brennmaterial nicht erreicht werden kann. (Bei den ebengenannten Prozessen verbrauchen 100 kg Gußeisen ca. 100 kg Steinkohlen.) — Ist durch den Bessemerprozeß die Entkohlung des Eisens eingetreten, so wird der Wind abgestellt, dem flüssigen Schmiedeeisen (also dem „Flußeisen“) eine berechnete Menge kohlenstoffhaltigen Eisens zugesetzt und der erhaltene Gußstahl sofort in die bereitstehenden Formen (Kokillen) ausgegossen. Den Endpunkt beim Bessemerprozeß findet man durch spektralanalytische Beobachtung der aus dem Halse der Birne herausschlagenden Flammen.

Bis etwa 1878 konnte nach diesem Verfahren nur fast phosphorfreies Eisen zum Bessemerprozeß benützt werden, und unsere deutschen Eisenerze, welche durchschnittlich alle stark phosphorhaltig sind, waren deshalb zur Erzeugung von Stahl ungeeignet. So hatte *Krupp* bis zu dieser Zeit stets 5 Dampfer unterwegs, welche die phosphorfreien Eisenerze aus Spanien und Afrika holen mußten. Seit 1878 indessen ist durch das Entphosphorungsverfahren von *Thomas* und *Gilchrist* auch für unsere Eisenerze die Verarbeitung auf Stahl erschlossen. Das Verfahren von *Thomas* und *Gilchrist* beruht auf der Erkenntnis folgender Tatsachen: Bei dem Bessemerprozeß verbrennt zuerst das Silizium, dann der Kohlenstoff. In der Zeit, die zwischen diesen beiden Reaktionen liegt, erfolgt die Verbrennung des Phosphors zu Phosphorsäure, welche in die Schlacken übergeht. Enthalten die letzteren aber freie Kieselsäure, und solche war ja in dem damals benützten feuerfesten Material stets vorhanden, so wird durch die Kieselsäure Phosphorsäure wiederum in Freiheit gesetzt, und durch das bei der Verbrennung des Kohlenstoffs gebildete Kohlenoxyd zu Phosphor reduziert, welcher sich wieder mit dem Eisen verbindet. Es war also zur Entphosphorung des Eisens nötig, die Bildung freier Kieselsäure zu verhindern; — die beiden genannten Forscher erreichten diesen Zweck durch Anwendung eines feuerfesten basischen Fütterungsmaterials für den Konverter, welches die entstehende Kieselsäure sofort bindet. Als solches erwies sich der natürlich vorkommende Dolomit ($\text{CaCO}_3, \text{MgCO}_3$) vorzüglich geeignet; dieser bindet die in Freiheit gesetzte Kieselsäure und Phosphorsäure zu Silikaten und Phosphaten, und letztere können durch das entstehende Kohlenoxyd nun nicht mehr zu Phosphor reduziert werden, bleiben also in der Schlacke. Abgesehen davon, daß dies Verfahren namentlich auf die Entwicklung der deutschen Eisenindustrie auf das günstigste eingewirkt hat, ist dasselbe auch für die Landwirtschaft wertvoll geworden, da es vorteilhaft ist, die abfallenden, mehrere Prozente Phosphorsäure enthaltenden Schlacken zu Düngzwecken zu verwenden (*Thomas-schlacke*).

Die Härte des Stahles richtet sich nach seinem Kohlenstoffgehalt. Durch Wiedererwärmen kann man dem Stahl jede gewünschte Stufe von Weichheit geben. Einen praktischen Maßstab der Härte bezw. der Weichheit hat man in den sog. Anlauffarben, welche der Stahl beim Erhitzen

annimmt. In der Praxis macht man daher die Stahlgegenstände zuerst etwas härter, als sie sein sollen, und gibt ihnen dann durch „Anlassen“ den gewünschten Härtegrad, indem man sich nach den Anlauffarben richtet. Gelb angelaufener Stahl ist sehr hart, blau angelaufener namentlich sehr elastisch. Scheren läßt man braun, Messerklingen purpurrot anlaufen. Durch anhaltendes Glühen kann man dem Stahl seinen Kohlenstoffgehalt und damit zugleich seine Härte und Elastizität ganz entziehen (Ausglühen von Eisendraht).

Die größte Härte erlangt der Stahl dadurch, daß man ihn zum Glühen erhitzt und alsdann durch Eintauchen in kaltes Wasser plötzlich abkühlt.

chem. nimmt Fe durchfallt durch Kohlenstoff von Fe⁺ mit H₂ ausbleibt werden, bis (auf große pyrophor Fe bildet.)

Ganz reines Eisen ist fast silberweiß und sehr weich. Sein spez. Gewicht ist = 7,8. In trockener Luft bleibt es unverändert; in feuchter Luft „rostet“ es, d. h. es wird oxydiert unter Bildung von Eisenhydroxyd Fe₂(OH)₆. Weil dieser Prozeß nicht auf die Oberfläche sich beschränkt, sondern allmählich die ganze Masse in Mitleidenschaft zieht, so spricht man von einem „Zerfressen des Eisens durch Rost“. — Beim Erhitzen im Luft- oder im Sauerstoffstrom verbrennt es zu Eisenoxyduloxyd Fe₃O₄. — In verdünnter Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure löst es sich unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung der betreffenden Ferro- oder Oxydulsalze. Heiße Salpetersäure löst es unter Abscheidung von Stickoxyd zu salpetersaurem Eisenoxyd Fe₂(NO₃)₆. — Eisen, welches kurze Zeit in konzentrierte Salpetersäure getaucht und dann schnell abgespült wurde, ist passiv, d. h. es löst sich in Säuren nicht mehr auf. (Ist neuerdings für Bauzwecke nutzbar gemacht.) Eine wichtige Eigenschaft des Eisens, welche es mit Nickel und Kobalt teilt, ist ferner die, daß es vom Magneten angezogen wird und selbst magnetische Eigenschaften annimmt, und zwar wird Schmiedeeisen leichter magnetisch wie Stahl, verliert aber seinen Magnetismus auch schneller wie dieser.

Das Arzneibuch hat das metallische Eisen in zwei Formen, als *Ferrum pulveratum* und als *Ferrum reductum* aufgenommen.

Ferrum pulveratum, Eisenpulver, wird fabrikmäßig in Tirol durch Bearbeitung eines möglichst reinen Schmiedeeisens mit großen, durch Wasserkraft getriebenen Feilen dargestellt. Die so hergestellte Eisenfeile wird in Stahlmörsern gepulvert, hierauf durch ein Luftgebläse sortiert. Je reiner das zur Verwendung gelangende Eisen, desto reiner wird auch das Eisenpulver ausfallen. Das fabrikmäßig dargestellte ist häufig von dunkelgrauer bis schwarzgrauer Farbe, und da das Arzneibuch ein „graues“ Pulver fordert, so muß beim Einkauf auf die Farbe Rücksicht genommen werden. Das reinste Eisenpulver liefern gefeilte Klaviersaiten. — Es ist ein schweres, graues, schwach metallglänzendes

Handwritten notes in the right margin:
 Fe₂(OH)₆ bildet sich
 in feuchter Luft
 Fe₃O₄ bildet sich
 beim Erhitzen
 Fe₂(NO₃)₆ bildet sich
 in konzentrierter
 Salpetersäure
 Fe₂(OH)₆ bildet sich
 in feuchter Luft
 Fe₃O₄ bildet sich
 beim Erhitzen
 Fe₂(NO₃)₆ bildet sich
 in konzentrierter
 Salpetersäure

Handwritten notes at the bottom of the page:
 Fe₂(OH)₆, Fe₃O₄, Fe₂(NO₃)₆

Pulver, das vom Magneten angezogen wird und sich in verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure unter Wasserstoffentwicklung auflöst. Die so erhaltene Lösung gibt selbst in großer Verdünnung mit rotem Blutlaugensalz einen blauen Niederschlag von Turnbells Blau. Es enthalte mindestens 98% metallisches Eisen.

Prüfung. 1 g gepulvertes Eisen soll sich in einer Mischung von 10 ccm Wasser und 10 ccm Salzsäure bis auf einen geringen Rückstand leicht auflösen (ungelöst bleiben würden Kohlenstoff [Graphit] und Kieselsäure; falls sie in größeren Mengen vorhanden sind, würde man vermuten können, daß das Eisenpulver aus Gußeisen hergestellt wurde). — Das hierbei entweichende Gas darf einen mit Bleiacetatlösung benetzten Papierstreifen sofort nicht mehr als bräunlich färben (die Braunfärbung wird durch Entwicklung von Schwefelwasserstoff und durch Bildung von Bleisulfid verursacht). — Ein Teil der sauren Lösung soll, nachdem das Eisen durch Salpetersäure oxydiert und hierauf durch einen Ueberschuß von Ammoniak ausgefällt wurde, ein Filtrat geben, welches durch Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert wird (Dunkelfärbung = Kupfer oder Blei, weiße Trübung = Zink). — Ein Gemisch aus 0,2 g gepulvertem Eisen und 0,2 g Kaliumchlorat ($KClO_3$) werde in einem geräumigen Probierrohre mit 2 ccm Salzsäure übergossen, und die Mischung, nachdem die Einwirkung beendet ist, bis zur Entfernung des freien Chlors erwärmt. Wird alsdann 1 ccm des Filtrats (welches Ferrichlorid und etwa vorhandenes Arsen als Arsensäure enthält) mit 3 ccm Zinnchlorürlösung versetzt, so soll innerhalb 1 Stunde eine braune Färbung nicht eintreten (Arsen). — Ueber die Bestimmung des Eisengehaltes s. Maßanalyse.

Ferrum (Hydrogenio) reductum, reduziertes Eisen. Dieses Präparat sollte theoretisch reines metallisches Eisen sein; in der Praxis aber ist es ein Gemisch von feinverteiltem metallischem Eisen und Eisenoxyduloxyd (Fe_3O_4). Zur Darstellung kleinerer Mengen füllt man ein Verbrennungsrohr mit möglichst reinem Eisenoxyd oder oxalsaurem Eisenoxydul, leitet einen konstanten Strom von reinem Wasserstoffgas (s. S. 35) darüber und erhitzt längere Zeit bei dunkler Rotglut. Der Inhalt des Rohres wird allmählich schwarz; die Reaktion, welche sich durch nachstehende Gleichung ausdrücken läßt,



ist als beendet anzusehen, wenn sich am Ende des Rohres Wasser nicht mehr kondensiert. Man läßt im Wasserstoffstrome vollständig erkalten und füllt das erkaltete Präparat in Gläser. Zur Erlangung eines guten Präparates ist wichtig, daß das zur Verwendung gelangende Wasserstoffgas rein und namentlich von Schwefelwasserstoff und Arsenwasserstoff frei ist. Man erlangt dies durch Einschaltung des bei Wasserstoff (S. 35) erwähnten Waschsystems. Ferner muß man im Wasserstoffstrom erkalten lassen, da das glühende Eisen an der Luft sofort zu Eisenoxyduloxyd verbrennen würde. Endlich darf die Temperatur nicht zu hoch gehalten werden, da man sonst ein zusammengesintertes und deshalb viel Eisenoxyd einschließendes Präparat erhalten würde. Die Temperatur darf aber auch nicht zu niedrig sein, da das reduzierte Eisen sonst leicht pyrophorisch wird, d. h. es entzündet sich auch nach dem Erkalten freiwillig an der Luft und verbrennt zu Fe_3O_4 . — Es ist ein graues,

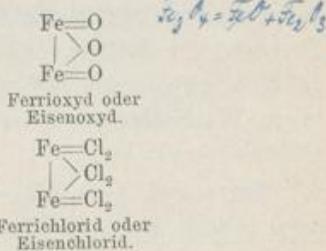
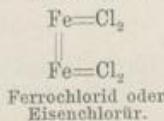
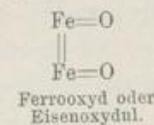
glanzloses Pulver, welches vom Magneten angezogen wird und beim Erhitzen an der Luft zu schwarzem Eisenoxyduloxyd verglimmt. Es enthalte mindestens 90 % metallisches Eisen.

Prüfung. 1 g reduziertes Eisen muß sich in einer Mischung von 10 ccm Wasser und 10 ccm Salzsäure fast vollständig auflösen. — Das hierbei entweichende Gas sei fast geruchlos und färbe einen mit Bleiacetatlösung benetzten Papierstreifen sofort nicht mehr als bräunlich (Schwefelwasserstoff, vergl. bei Ferrum pulveratum). — 10 ccm Wasser, mit 2 g reduziertem Eisen geschüttelt, sollen rotes Lackmuspapier nicht verändern, das Filtrat soll beim Verdunsten einen wägbaren Rückstand nicht hinterlassen (Natriumkarbonat, welches dem bei der Darstellung benützten Eisenoxyd infolge mangelhaften Auswaschens anhaftet). — Ein Gemisch von 0,2 g reduziertem Eisen und 0,2 g Kaliumchlorat werde in einem geräumigen Probierröhre mit 2 ccm Salzsäure übergossen, und die Mischung, nachdem die Einwirkung beendet ist, bis zur Entfernung des freien Chlors erwärmt. Wird alsdann 1 ccm des Filtrats mit 3 ccm Zinnchlorürlösung versetzt, so soll innerhalb 1 Stunde eine braune Färbung nicht eintreten (Arsen s. S. 281). Ueber die Bestimmung des Eisengehaltes s. Maßanalyse.

Fe bildet folgende Oxyde: FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeCl₂, FeCl₃ (s. auch unten).

Das Eisen bildet zwei Salzreihen, nämlich Oxydulsalze und Oxydsalze. Die Oxydulsalze oder Ferrosalze leiten sich von dem Eisenoxydul oder Ferrooxyd Fe₂O₃, die Oxydsalze oder Ferrisalze von dem Eisenoxyd oder Ferrioxyd Fe₂O₃ ab.

Wie schon in der Einleitung bemerkt wurde, können wir uns diese Verbindungen vom vierwertigen Eisen ausgehend dadurch erklären, daß wir annehmen, zwei Eisenatome lagern sich unter Umständen mit je einer oder je zwei Affinitäten aneinander und verbrauchen die übriggelassenen Valenzen zur Bindung anderer Elementaratome:



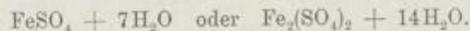
Sehen wir von dieser theoretischen Betrachtung ab, so erkennen wir, daß das einzelne Eisenatom in den Oxydulverbindungen zwei einwertige Atome, in den Oxydverbindungen aber drei einwertige Atome zu binden im stande ist. Mit anderen Worten: in den Oxydulverbindungen erscheint das Eisenatom zweiwertig, in den Oxydverbindungen dreiwertig; wir erklären uns dieses Verhalten durch die eben angeführte Hypothese, daß die vierwertigen Eisenatome einen Teil ihrer Valenzen in gegenseitiger Bindung halten.

In der Praxis pflegt man beim Schreiben der Formeln für die Eisenverbindungen nur die tatsächlichen Verhältnisse zum Ausdruck zu bringen,

d. h. man schreibt die Oxydulverbindungen und Oxydverbindungen, wo es angeht, in halbierten Formeln. Das Eisenoxydul wird also durch die Formel FeO ausgedrückt, welche praktisch das gleiche besagt, wie die Formel Fe_2O_3 ; das Eisenchlorür erhält den Ausdruck FeCl_2 , das Ferrosulfat die Formel FeSO_4 .

Durch diese Schreibweise wird den faktischen Verhältnissen, daß nämlich in den Oxydulverbindungen das Eisenatom zweiwertig, in den Oxydverbindungen dagegen dreiwertig erscheint, vollkommen Rechnung getragen; man muß nur im Auge behalten, in welcher Weise wir diese Tatsachen mit der von uns angenommenen Vierwertigkeit des Eisens in Einklang bringen können.

Da die meisten Lehrbücher die halbierten Formeln gebrauchen, so sollen diese auch hier in Anwendung kommen, da andernfalls, namentlich bei Angabe des Kristallwassers, sich scheinbar erhebliche Differenzen ergeben würden. Der Eisenvitriol kristallisiert mit 7 Mol. H_2O , wenn wir diesem Salze die Formel FeSO_4 zu Grunde legen. Nehmen wir aber die verdoppelte Formel an, so muß auch das Kristallwasser verdoppelt werden, man hätte also die Wahl zwischen den beiden folgenden Ausdrücken



Um diese verwirrenden Konsequenzen zu vermeiden, sollen also, wo es angeht, die halbierten Formeln benützt werden.

*FeO im Wasser gelöst: Ferrosalze
Fe₂O₃ " " " Ferrioxydsalze*

Ferro- oder Eisenoxydulverbindungen.

*Oxydulverbind. sind grün gefärbt.
Oxydverbind. sind gelb gefärbt.*

Dieselben entstehen durch Auflösen von Eisen in verdünnten Säuren und können auch durch Reduktion der Ferriverbindungen erhalten werden. Im wasserhaltigen Zustande sind sie meist hell gefärbt, im wasserfreien Zustande oft farblos. Sie haben die Neigung, Sauerstoff aufzunehmen, „sich zu oxydieren“ (schon an der Luft) und in die entsprechenden Oxyd-(Ferri-)Verbindungen überzugehen. Sie wirken daher in vielen Fällen als Reduktionsmittel.

Ferrooxyd, FeO , Eisenoxydul. Wird durch Reduktion von Ferrioxyd mittels Kohlenoxyd erhalten

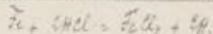


und bildet ein schwarzes Pulver, welches sich an der Luft, namentlich beim Erhitzen, leicht in Ferrioxyd Fe_2O_3 verwandelt.

Fe(OH)₂ + 2H₂O = Fe(OH)₃ + H₂

Ferrohydroxyd, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, Eisenoxydulhydrat, wird erhalten durch Fällen von Eisenoxydulsalzlösungen (*Ferrum sulfuricum*) mit Kalilauge bei Abwesenheit von Luft. Es ist ein ursprünglich weißer Niederschlag, welcher durch Sauerstoffaufnahme sehr bald bläulichgrün wird und schließlich in braunes Ferrihydroxyd übergeht.

Ferrochlorid, FeCl_2 , *Ferrum chloratum*, Eisenchlorür, entsteht durch Auflösen von Eisen in Salzsäure. Aus wässriger Lösung



kristallisiert das Salz mit $4\text{H}_2\text{O}$ in schönen grünen Kristallen, die leicht zerfließen und sich an der Luft leicht oxydieren. Der Sonne ausgesetzt verwittert das Salz; es hinterbleibt ein grünlichweißes Kristallpulver der Zusammensetzung $\text{FeCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Beim Erhitzen im Wasserbade wird das Wasser vollständig abgegeben; es hinterbleibt das wasserfreie Salz als weißes Pulver mit grünlichem Stich, welches etwas haltbarer als das kristallisierte Präparat ist. — Eine Lösung des Ferrochlorids in Wasser war früher unter dem Namen *Liquor Ferri chlorati* officinell.

Ferrobromid, FeBr_2 , Eisenbromür, wird durch Auflösen von Eisen in Bromwasserstoffsäure erhalten. Aus der konzentrierten wäßrigen Lösung kristallisiert das Salz mit $6\text{H}_2\text{O}$ in blaugrünen Tafeln.

Ferrojodid, FeJ_2 , Eisenjodür, *Ferrum jodatum*, entsteht durch Zusammenbringen von Jod mit Eisenpulver im Ueberschuß bei Anwesenheit von Wasser. Die Reaktion wird eventuell durch schwaches Erwärmen unterstützt.



Aus der konzentrierten wäßrigen Lösung, die sich übrigens leicht oxydiert und daher möglichst schnell eingedampft werden muß, scheidet sich das Salz in hellgrünen Kristallen mit $4\text{H}_2\text{O}$ ab. — Um diesem Präparate eine größere Haltbarkeit zu verleihen, schrieben frühere Pharmakopöen vor, es mit reduzierenden Stoffen, z. B. Milchzucker, zu mischen. Eine solche Mischung von bestimmtem Eisenjodürgehalt war das früher officinelle *Ferrum jodatum saccharatum*, dessen Haltbarkeit indessen auch nur eine begrenzte ist. Der *Liquor Ferri jodati* des Arzneibuches enthält 50 % wasserfreies FeJ_2 . Er jodiert auf 5% Fe J₂.

Ferrosulfat, $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$, *Ferrum sulfuricum*, schwefelsaures Eisenoxydul, Eisenvitriol, wird in reinem Zustande erhalten durch Auflösen möglichst reinen Eisens in verdünnter Schwefelsäure. Aus der wäßrigen Lösung kristallisiert das Salz $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ in großen grünen Kristallen, welche zur Oxydation neigen und leicht oberflächlich verwittern. In Alkohol ist das Salz unlöslich. Das Arzneibuch hat zur Darstellung eines haltbaren und reinen Präparates folgende Vorschrift gegeben:

2 Tl. durch Abreiben von etwaigem Eisenoxyd befreiter Eisendraht werden mit einer Mischung von 3 Tl. Schwefelsäure und 8 Tl. Wasser übergossen. Unter Wasserstoffentwicklung wird das Eisen zu Ferrosulfat gelöst, die Auflösung wird eventuell durch Erwärmen unterstützt.



Das Arzneibuch hat einen kleinen Ueberschuß an Eisen vorgeschrieben, um die Auflösung von Kupfer, welches in keinem Eisen fehlt, zu verhindern. Die erhaltene Ferrosulfatlösung wird nun in ein 4 Tl. Spiritus enthaltendes Gefäß hineinfiltriert, indem man das Filtrat beständig durchrührt. Da das Ferrosulfat in Alkohol unlöslich ist, so scheidet es sich durch diese Manipulation und zwar in Form eines feinen Kristallmehles ab. Dasselbe wird möglichst schnell von der Mutterlauge abfiltriert, mit Alkohol gewaschen, bis es kaum noch sauer reagiert, und dann auf Fließpapier

bei Lufttemperatur rasch getrocknet. Das durch Alkohol gefällte Ferrosulfat hat die nämliche Zusammensetzung wie das aus Wasser kristallisierte, nämlich $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$.

Man erhält es so als hellgrünes Kristallpulver, welches sich in 1,8 TL. Wasser zu einer grünlichblauen Flüssigkeit löst, die auf Zusatz von Baryumnitrat einen weißen Niederschlag von Baryumsulfat, auf Zusatz von rotem Blutlaugensalz (Ferricyankalium) einen blauen Niederschlag von Turnbulls Blau gibt. Die wäßrige, mit ausgekochtem Wasser bereitete Lösung des Ferrosulfates soll kaum sauer reagieren!

Prüfung. Werden 2 g Ferrosulfat in Wasser gelöst und; nach dem Oxydieren durch Salpetersäure oder Bromwasser, mit Ammoniak gefällt, so soll sich ein farbloses Filtrat ergeben (Blaufärbung würde Kupfer anzeigen), welches durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden (eine weiße Fällung würde Zink, eine fleischfarbene Mangan anzeigen) und beim Abdampfen und Erhitzen keinen Rückstand hinterlassen soll. Derselbe könnte aus Verunreinigung durch Alkalien, bezw. Magnesia bestehen.

Ferrum sulfuricum siccum. Beim Liegen an trockener Luft, schneller beim Erhitzen auf 100°C . verliert das Ferrosulfat 6 Mol. Kristallwasser, während das letzte Mol. Wasser (das sog. Konstitutionswasser) erst bei 300°C . entweicht. Unter dem Namen Ferrum sulfuricum sicc. hat das Arzneibuch ein Präparat aufgenommen, welches erhalten wird, wenn man 100 TL. Ferrosulfat in einer Porzellanschale bei 100°C . so lange erhitzt, bis der Rückstand 64—65 TL. beträgt. Das Präparat entspricht annähernd der Formel $\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Ueber die Gehaltsbestimmung s. Maßanalyse.

Ferrum sulfuricum crudum, roher Eisenvitriol, wird in der Großtechnik gewonnen, indem man natürlich vorkommendes Schwefel-eisen, FeS_2 , durch Rösten in Einfach-Schwefel-eisen, FeS , überführt und dieses unter bisweiligem Besprengen mit Wasser der Oxydation durch die Luft überläßt, $\text{FeS} + 2\text{O}_2 = \text{FeSO}_4$. Der gebildete Eisenvitriol wird durch Ausziehen mit Wasser und Kristallisieren gesammelt. Dieses Produkt ist stets stark verunreinigt, namentlich mit Eisenoxyd, freier Schwefelsäure, mit Kupfersulfat und Zinksulfat und Tonerdeverbindungen. Es dient zu Bädern und Desinfektionszwecken und in der Technik zur Gerberei, Tintenfabrikation und zum Färben.

Ferro-Ammonium sulfuricum, Ferro-Ammoniumsulfat, Mohrsches Salz, $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$. Eine filtrierte Lösung von 100 TL. kristallisiertem Ferrosulfat und 48 TL. Ammoniumsulfat in 600 TL. Wasser und 5 TL. verdünnter Schwefelsäure wird durch Abdampfen zur Kristallisation gebracht.

Helle, bläulichgrüne Kristalle. Man kann das Salz auffassen als kristallisiertes Ferrosulfat, in welchem 1 Mol. H_2O durch 1 Mol. Ammoniumsulfat ersetzt ist. Sehr haltbares Salz! Enthält rund $\frac{1}{7}$ seines Gewichtes an metallischem Eisen. Dient zur Titerstellung von Kaliumpermanganatlösungen für die Maßanalyse.

Ferrophosphat, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, *Ferrum phosphoricum oxydulatum,* phosphorsaures Eisenoxydul, wird aus Oxydulsalzlösungen (*Ferrum sulfuricum*) durch Natriumphosphat gefällt. Es ist ein anfangs weißes Pulver, das aber durch Oxydation an der Luft bald eine bläuliche Farbe

annimmt. Das übliche, in den Offizinen unter dem obigen Namen vorrätige blaue Präparat ist daher ein Gemisch von Ferrophosphat mit Ferriphosphat. In Säuren ist es leicht löslich. $3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{Na}_2\text{O} + 2\text{P}_2\text{O}_5 = 2\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 + 4\text{Na}_2\text{O}$

Ferrokarbonat, FeCO_3 , *Ferrum carbonicum (oxydulatum)*, kommt in der Natur als Spateisenstein kristallisiert vor. Künstlich erhält man dasselbe durch Fällen einer Ferrosalzlösung mit Natriumkarbonat als amorphem, weißen oder bläulichweißen Niederschlag, welcher sich an der Luft sehr rasch oxydiert und unter Abgabe von Kohlensäureanhydrid in Ferrihydroxyd übergeht. Bei Anwesenheit von reduzierenden Substanzen, z. B. Zucker, wird die leichte Oxydierbarkeit dieses Präparates erheblich gemindert. Eine solche Mischung von Ferrokarbonat mit Rohrzucker und Milchzucker hat das Arzneibuch unter dem Namen Ferrum carbonicum saccharatum rezipiert. $\text{FeSO}_4 + 2\text{NaHCO}_3 = \text{FeCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
 $2\text{FeSO}_4 + 3\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = 2\text{FeCO}_3 + 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5 + 2\text{CO}_2$

***Ferrum carbonicum saccharatum*,** zuckerhaltiges Ferrokarbonat.

Darstellung. 5 Tl. Ferrum sulfuricum cristallisatum werden in 20 Tl. kochendem Wasser gelöst und sofort in eine, eine lauwarm bereitete, klare Lösung von 3,5 Tl. Natrium bicarbonicum in 50 Tl. Wasser enthaltende Flasche hineinflutiert. Man mischt die Flüssigkeiten gut durcheinander, füllt das Gefäß mit heißem Wasser vollständig auf und bedeckt es lose mit einem Stopfen. Die überstehende Flüssigkeit wird, sobald der Niederschlag sich abgesetzt hat, mit Hilfe eines Hebers entfernt, und der Niederschlag durch Aufgießen von heißem Wasser so lange gewaschen, bis alle Schwefelsäure entfernt ist. Die betreffende Flasche ist bei dieser Operation stets vollständig mit heißem Wasser anzufüllen. Der Niederschlag wird sodann auf einem dichten Leinentuche gesammelt, von dem anhaftenden Wasser durch gelindes Pressen möglichst befreit, in einer Porzellanschale mit 1 Tl. Milchzucker und 3 Tl. Rohrzucker gemischt, und die Masse auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, zerrieben und mit so viel trockenem Zuckerpulver vermischt, daß das Gewicht des Ganzen = 10 Tl. ist. Diese Vorschrift ist streng einzuhalten, namentlich ist zum Auswaschen nur durch Kochen von Luft befreites Wasser anzuwenden, damit eine Oxydation des Ferrokarbonates nach Möglichkeit verhütet wird.

Prüfung. Es sei ein grünlichgrünes, süßes, etwas nach Eisen (styptisch) schmeckendes Pulver, welches 9,5–10% metallisches Eisen enthalten soll. — In Salzsäure soll es sich unter reichlicher Kohlensäureentwicklung zu einer grünlichgelben Flüssigkeit lösen, welche nach dem Verdünnen mit Wasser sowohl mit gelbem als auch mit rotem Blutlaugensalze blaue Niederschläge geben soll. Ein Eisenoxydgehalt ist also zugelassen. — Die mit Hilfe einer möglichst geringen Menge Salzsäure dargestellte wäßrige Lösung (1 = 50) darf durch Baryumnitratlösung höchstens schwach getrübt werden (weißer N. = Baryumsulfat). Ueber die Bestimmung des Eisengehaltes s. Maßanalyse.

Ferrosulfid, FeS , *Ferrum sulfuratum*, Einfach-Schwefel-eisen, Eisensulfür, wird durch Zusammenschmelzen äquivalenter Mengen (56 Tl.) Eisenpulver (oder Späne) und (32 Tl.) Schwefel erhalten. Es bildet grauschwarze Massen von metallischem Bruch. In Wasser ist es unlöslich, es löst sich dagegen in allen verdünnten Säuren leicht unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas auf.



diert daher als bequemstes Material für Darstellung von Schwefelwasser-

Wie tief Fällung
von Ferrum Sulfid
Mengen mit
 2FeSO_4
 $\text{FeSO}_4 + 2\text{NaHCO}_3$
 $\text{FeSO}_4 + 2\text{NaHCO}_3$
 $\text{FeSO}_4 + 2\text{NaHCO}_3$

stoffgas. Als Säure wendet man entweder Salzsäure oder Schwefelsäure an, doch ist erstere vorzuziehen, weil das gebildete Ferrochlorid (FeCl_2) nicht so leicht auskristallisiert, wie das eventuell entstehende Ferrosulfat $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$. *Handwritten note: Handfließen der Salzsäurelösung FeCl₂ kommt in der Natur auf in gelben Krystallen vor. Handfl. von Eisensulfat (Pyrit)*

Reaktionen der Ferro- oder Eisenoxydulverbindungen.

Handwritten note: Stahl-Ätzwasser (Lösung von 10% FeCl₂ in HCl) färbt sich blau auf Handflächensystem (s. S. 191) (s. S. 191) (s. S. 191)

Mit rotem Blutlaugensalze geben sie einen blauen Niederschlag von Turnbulls Blau. *Ferriferrocyanid*

Kaliumpermanganat in saurer Lösung wird entfärbt; die Eisenoxydulverbindungen gehen dabei in die entsprechenden Oxydsalze über.

Gerbsäure erzeugt in reinen Eisenoxydulsalzlösungen keine Fällung; enthalten aber diese — was stets der Fall ist — kleine Mengen von Eisenoxydsalzen, so entsteht blauschwarze Fällung.

Handwritten note: Ferrisulfid färbt Handfl. färbt sich blau auf Handflächensystem (s. S. 191) (s. S. 191) (s. S. 191)

Ferri- oder Eisenoxydverbindungen.

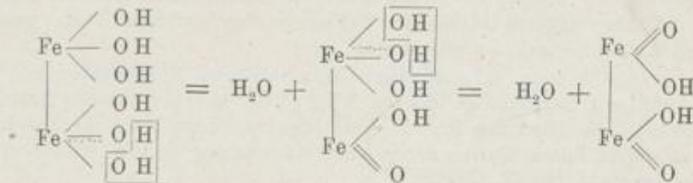
Ferrioxyd, Fe_2O_3 , Eisenoxyd, *Ferrum oxydatum*, kommt in der Natur kristallisiert als Eisenglanz (stahlgrau) vor, ferner als Hämatit *(Lapis haematitis)*, welcher vom Volke „Blutstein“ oder Rötel genannt wird. Mit Tonerde verbunden, findet es sich in vielen Mineralien, z. B. im roten Ocker, in der Terra Siena u. a. Künstlich kann es erhalten werden durch starkes Glühen aller sauerstoffhaltigen Eisenverbindungen, z. B. des entwässerten Ferrosulfates, an der Luft. Das bei der Fabrikation der Nordhäuser Schwefelsäure abfallende Ferrioxyd führt die Namen Colcothar, Caput mortuum, Totenkopf. — In reinem Zustande gewinnt man es durch Glühen von reinem Ferrihydroxyd $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$, s. dieses. Das reine Eisenoxyd ist ein braunrotes Pulver, welches, namentlich wenn es stark gegläht wurde, in Säuren nur schwer löslich ist. In der Therapie wird es bisweilen unter dem Namen *Ferrum oxydatum fuscum* verschrieben und kann dann leicht durch Glühen des wohl überall noch vorrätigen *Ferrum hydricum* erhalten werden.

Ferrihydroxyd, $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$, Eisenhydroxyd, *Ferrum hydroxydatum*, *Ferrum hydricum*. Das normale Eisenhydroxyd der vorstehenden Zusammensetzung erhält man durch Fällen einer Ferrisalzlösung (*Ferrum sesquichloratum* oder *sulfuricum oxydatum*) mit Kalihydrat, Natronhydrat, Ammoniak oder Magnesiumoxyd bei niedriger Temperatur.



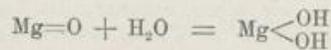
In der Praxis wendet man meist Ammoniak als Fällungsmittel an, weil Ammoniaksalze sich leichter auswaschen lassen als die entsprechenden Kalium- oder Natriumverbindungen. — Es bildet einen voluminösen, gallertartigen, braunen Niederschlag, der sich in Säuren leicht und auch in neutralen Eisenoxydsalzlösungen (s. Ferrioxychlorid) auflöst.

Wird die Fällung bei erhöhter Temperatur vorgenommen, oder aber wird das normale Präparat erwärmt oder längere Zeit hindurch aufbewahrt, so tritt Wasserabspaltung ein, und es resultieren wasserärmere Eisenhydroxyde, von der Zusammensetzung $Fe_2O_5H_4$ und $Fe_2O_4H_2$

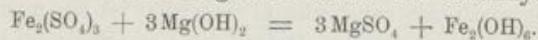


welche sich besonders durch ihre schwierigere Löslichkeit in verdünnten Säuren von dem normal zusammengesetzten $Fe_2(OH)_6$ unterscheiden. — Das normale Eisenhydroxyd $Fe_2(OH)_6$ bildet den wirksamen Bestandteil des früher officinellen *Antidotum Arsenici*, s. S. 118. Das letztere wird dargestellt, indem man 100 Tl. Liquor Ferri sulfurici oxydati mit 250 Tl. Wasser vermischt und dann dieser Lösung unter Umschütteln und möglichster Vermeidung jeder Erwärmung in kleinen Portionen einen durch Anreiben von 15 Tl. Magnesia usta mit 250 Tl. Wasser hergestellten Brei hinzufügt.

Der chemische Vorgang ist ein sehr einfacher. Das Magnesiumoxyd (Magnesia usta) verbindet sich mit Wasser zu Magnesiumhydroxyd; dieses setzt



sich mit dem Ferrisulfat zu Magnesiumsulfat und Ferrihydroxyd um.



Die Wirkung des Ferrihydroxydes beruht darauf, daß sich dasselbe mit arseniger Säure zu unlöslichem arsenigsaurem Eisenoxyd, Ferriarsenit $(AsO_3)_2Fe_2$, verbindet.



Da diese Eigenschaft nur dem normalen Hydroxyd $Fe_2(OH)_6$, nicht aber den wasserärmeren Hydroxyden $Fe_2O_5H_4$ und $Fe_2O_4H_2$ zukommt, so erklärt sich daraus, weshalb die Pharm. Germ. II bei der Bereitung dieses wichtigen Arzneimittels die Vermeidung jeder Erwärmung und die Darstellung „non nisi ad dispensationem“ vorschrieb.

Eine weitere wichtige Eigenschaft des Ferrihydroxydes ist die, daß es sich in Zucker bei Gegenwart von freiem Natriumhydroxyd unter Bildung von Natriumferrisaccharat auflöst. Auf Grund dieses Verhaltens ist von dem Arzneibuch das Präparat Ferrum oxydatum saccharatum solubile aufgenommen worden, welches eine Mischung des Natriumferrisaccharates mit Zucker ist.

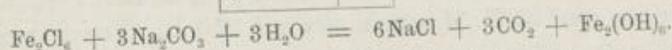
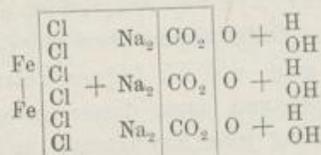
Ferrum oxydatum saccharatum, Eisenzucker.

Darstellung. 30 Tl. Eisenchloridlösung werden mit 150 Tl. Wasser ver-

dünnt; dann wird nach und nach unter Umrühren eine Lösung von 26 Tl. Natriumkarbonat (kristallisiert) in 150 Tl. Wasser in der Weise zugesetzt, daß man einen neuen Zusatz von Natriumkarbonatlösung erst dann wieder macht, wenn der durch einen vorhergehenden Zusatz entstandene Niederschlag sich wieder gelöst hat. Dieses Wiederauflösen findet gegen das Ende der Fällung nicht mehr statt. Nach beendeter Fällung wird das ausgeschiedene Eisenhydroxyd durch Dekantieren gewaschen, bis alles Natriumchlorid bis auf Spuren entfernt ist, alsdann auf einem angefeuchteten Tuche gesammelt und nach dem Abtropfen gelinde abgepreßt.

Hierauf vermischt man in einer Porzellanschale den Niederschlag mit 50 Tl. Zuckerpulver und mit Natronlauge bis zu 5 Tl. (d. h. mit nicht mehr Natronlauge als 5 Tl.), erwärmt die Mischung bis zur Auflösung, verdampft sie zur Trockne und mischt dem zu einem feinen Pulver zerriebenen Rückstande so viel Zuckerpulver zu, daß das Gesamtgewicht 100 Tl. beträgt.

Zu dieser Vorschrift wäre Nachstehendes hinzuzufügen: Durch Fällen von Ferrichlorid (Liquor Ferri sesquichlorati) mit Natriumkarbonat in wäßriger Lösung entsteht unter Entweichen von Kohlensäureanhydrid Ferrihydroxyd.



Das Wiederauflösen des zunächst gefällten Ferrihydroxydes findet nur im Anfange der Fällung statt, so lange nämlich noch genügende Mengen von unverändertem Ferrichlorid vorhanden sind, um das Ferrihydroxyd zu (basischem) Ferrioxychlorid zu lösen (s. S. 254).

Das Ferrihydroxyd hat, wie schon erwähnt, die Eigenschaft, mit Zucker bei Gegenwart von Natriumhydroxyd die in Wasser lösliche Verbindung Natriumferrisaccharat zu bilden.

Das *Ferrum oxydatum saccharatum (solubile)* ist ein rotbraunes, süßes, etwas nach Eisen schmeckendes Pulver, dessen Eisengehalt mindestens = 2,8% metallischem Eisen entsprechen soll; mit 20 Tl. heißem Wasser soll es eine völlig klare, rotbraune, kaum alkalisch reagierende Lösung geben, welche durch Zusatz von gelbem Blutlaugensalz (Kaliumferrocyanid) nicht verändert werden soll. Wird aber Salzsäure hinzugefügt, so soll ein anfangs schmutzig grüner, allmählich rein blau werdender Niederschlag von Berlinerblau entstehen. (Reaktion auf Eisenoxyd; dieselbe tritt aber erst auf Zusatz von Salzsäure ein, weil in dieser organischen Verbindung das Eisen maskiert ist und weil das Berlinerblau auch in alkalischer Flüssigkeit nicht gebildet wird.) (Siehe Blutlaugensalze.)

Prüfung. Die 5%ige Lösung mit einem Ueberschuß von verdünnter Salpetersäure erhitzt, darf nach dem Erkalten durch Silbernitrat nur schwach getrübt werden, es dürfen also nur geringe Mengen Chloride vorhanden sein. — Ueber die Bestimmung des Eisengehaltes s. Maßanalyse.

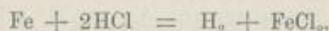
Ferrichlorid, FeCl_3 , Eisenchlorid, wird in wasserfreiem Zustande durch Verbrennen von dünnem Eisendraht im Chlorstrom in Form kantharidenglänzender Blättchen erhalten. Diese sind sehr hygroskopisch und in Wasser, Alkohol und Aether löslich. — Eine wäßrige Auflösung des

Ferrichlorids ist unter dem Namen *Liquor Ferri sesquichlorati* officinell.

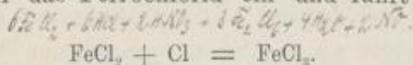
Liquor Ferri sesquichlorati, Eisenchloridlösung.

Darstellung. Abgeriebene Eisendrahtstücke oder eiserne Nägel werden in einem geräumigen Kolben mit der vierfachen Menge reiner Salzsäure übergossen, die Auflösung des Eisens wird durch schwaches Erwärmen befördert. Sobald eine Gasentwicklung nicht mehr stattfindet, filtriert man, wäscht das auf dem Filter hinterbleibende Eisen gut aus und wägt dasselbe nach dem Trocknen. Durch Subtraktion desselben von der angewendeten Eisenmenge findet man das Gewicht des in Lösung gegangenen Eisens. Auf je 100 Tl. in Lösung befindlichen Eisens setzt man dem Filtrat 260 Tl. reiner Salzsäure sowie 135 Tl. reiner Salpetersäure zu und erwärmt die Mischung auf dem Dampfbade so lange, bis die Farbe derselben von Rotbraun in Braun übergegangen ist und ein Tropfen nach dem Verdünnen mit Wasser mit rotem Blutlaugensalz (Ferricyankalium) keine blaue Färbung mehr gibt, bis also alles Eisenoxydulsalz in Eisenoxydsalz übergegangen ist. Hierauf bringt man das Ganze in eine tarierte Porzellanschale, dampft auf dem Wasserbade so lange ein, bis der Rückstand für je 100 Tl. in Lösung gegangenen Eisens 483 Tl. beträgt. Der Rückstand wirkt so oft wieder mit Wasser verdünnt und auf 483 Tl. eingedampft, bis die Salpetersäure vollständig entfernt ist. Schließlich wird die noch warme Flüssigkeit mit so viel destilliertem Wasser gemischt, daß ihr Gewicht die zehnfache Menge des gelösten Eisens beträgt. Das Eindampfen darf nicht weiter als bis auf 483 Tl. fortgesetzt werden, da sich sonst leicht unlösliches basisches Ferrichlorid abscheidet. Zur Erläuterung dieser Vorschrift sei folgendes bemerkt:

Das Eisen löst sich in der Salzsäure unter Wasserstoffentwicklung zu Ferrochlorid,



Das Arzneibuch schreibt einen Ueberschuß von Eisen vor, um die Auflösung der in jedem technischen Eisen befindlichen Metalle, Kupfer, Blei, zu verhindern. Die erhaltene Ferrochloridlösung wird mit Salzsäure und Salpetersäure erwärmt. Eine solche Mischung entwickelt, wie unter Königswasser (S. 29) erwähnt wurde, freies Chlor unter gleichzeitiger Bildung von niederen Oxyden des Stickstoffs (NO und NO₂). Das Chlor wirkt oxydierend auf das Ferrochlorid ein und führt dasselbe in Ferrichlorid über,



Die Oxyde des Stickstoffs entweichen zum Teil, teilweise aber lösen sie sich in der Eisenlösung und verleihen derselben eine charakteristische dunkle Färbung. Um diese Stickstoffverbindungen vollkommen zu entfernen, und um die überschüssige Salzsäure zu verjagen, ist von dem Arzneibuche die Konzentration auf 483 Tl. und wiederholtes Verdünnen mit Wasser und Eindampfen vorgeschrieben. Ein gutes Präparat muß frei sein von fremden Metallen, von basischem Salz, von freier Salzsäure und Salpetersäure und von Eisenoxydulverbindungen. — Der *Liquor Ferri sesquichlorati* ist eine gelbbraune Flüssigkeit, welche bei einem spez. Gewicht von 1,280—1,282 rund 10 % metallisches Eisen (oder 29 % FeCl₃) enthält. Mit Wasser verdünnt gibt er auf Zusatz von Silbernitrat einen weißen Niederschlag von Chlorsilber, auf Zusatz von

gelbem Blutlaugensalz (Ferrocyankalium) einen blauen Niederschlag von Berlinerblau. $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ Ferriferricyanid

Prüfung. Nähert man einen mit wäbrigem Ammoniak befeuchteten Glasstab der Flüssigkeit, so dürfen sich keine weißen Nebel bilden, widrigenfalls liegt Verunreinigung durch freie Salzsäure vor. — Ebenso darf ein mit Zinkjodidstärkelösung befeuchtetes Papier, über die Flüssigkeit gehalten, sich nicht blau färben, sonst wäre noch freies Chlor vorhanden. — 3 Tropfen der Flüssigkeit, mit 10 ccm des Liquor Natrii thiosulfurici bis zum Sieden erhitzt, sollen nach dem Erkalten nur wenige Flöckchen von Ferrihydroxyd abscheiden. Diese Prüfung richtet sich gegen einen Gehalt an Ferrioxychlorid, da nur das Ferrichlorid, nicht aber das Ferrihydroxyd sich mit dem Natriumthiosulfat umsetzt. — Mit der zehnfachen Menge Wasser verdünnt und mit Salzsäure angesäuert, soll auf Zusatz von rotem Blutlaugensalz (Ferrocyankalium) kein blauer Niederschlag entstehen; es soll also kein Eisenoxydulsalz vorhanden sein. — Werden 5 ccm des Präparates nach dem Verdünnen durch 20 ccm Wasser mit Ammoniak im Ueberschuß versetzt und bis zum Zusammenballen des entstandenen Niederschlages geschüttelt, so soll das Filtrat farblos sein. (Blaufärbung würde Kupfer anzeigen.) Ein Teil des Filtrates wird verdampft und schwach gegläht; es darf keinen Rückstand hinterlassen (Alkalien oder alkalische Erden). — Werden 2 ccm dieses Filtrates mit 2 ccm konzentrierter reiner Schwefelsäure gemischt und mit 1 ccm Ferrosulfatlösung überschichtet, so darf sich an der Berührungsstelle keine braune, von Salpetersäure herrührende Zone bilden. Endlich darf das mit Essigsäure angesäuerte Filtrat durch Baryumnitrat nicht getrübt (Schwefelsäure), noch durch gelbes Blutlaugensalz verändert werden. Letzteres Reagens würde durch eine Braunfärbung Kupfer, durch einen weißen Niederschlag Zink anzeigen. — Wird 1 ccm Eisenchloridlösung mit 3 ccm Zinnchlorürlösung versetzt, so soll innerhalb einer Stunde eine dunklere Färbung nicht eintreten (Arsen).

Ferrum sesquichloratum, kristall. Eisenchlorid. Werden 1000 Tl. des officinellen Liquor Ferri sesquichlorati im Wasserbade bis auf 483 Tl. eingedampft, so erstarrt der Rückstand, falls er an einen kühlen, vor Feuchtigkeit geschützten Ort (Exsikkator) gebracht wird, nach dem Erkalten zu einer gelben kristallinischen Masse. Es ist dies das von dem Arzneibuche rezipierte Ferrum sesquichloratum von der Formel $\text{FeCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$. — Dasselbe bildet gelbe, kristallinische, sehr hygroskopische Massen, die an der Luft leicht zerfließen und in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind. Die Prüfung auf Reinheit geschieht in der unter Liquor Ferri sesquichlorati angegebenen Weise.

Ein wasserärmeres Präparat von der Zusammensetzung $\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ wird in Form dunkelroter Kristallwarzen erhalten, wenn man eine bis zur Sirupkonsistenz eingeeengte Eisenchloridlösung unter Abschluß von Feuchtigkeit erkalten läßt.

Aufbewahrung. Da das Ferrichlorid durch den Einfluß des Sonnenlichtes zu Ferrochlorid reduziert wird, so ist es vor Licht geschützt aufzubewahren.

Das Ferrichlorid besitzt in wäufiger Lösung die Eigenschaft, frisch gefälltes Ferrihydroxyd aufzulösen und mit diesem lösliches basisches Ferrichlorid (Ferrioxychlorid) zu bilden. Eine solche Lösung ist unter dem Namen *Liquor Ferri oxychlorati* officinell.

Liquor Ferri oxychlorati, Eisenoxychloridlösung. Frühere Beobachtungen hatten ergeben, daß man durch Dialyse einer

Mischung von Ferrichloridlösung mit Ferrihydroxyd eine Eisenlösung erhalte, in welcher durch Silbernitrat sich Chlor nicht nachweisen lasse. Man glaubte, eine lösliche Modifikation des Ferrihydroxydes gefunden zu haben und nannte das Präparat *Liquor Ferri oxydati dialysati*. Spätere Untersuchungen lehrten, daß dies nicht richtig sei, daß die betreffende Lösung vielmehr ein lösliches basisches Ferrichlorid (*Ferrioxychlorid*) enthalte, in welchem das Chlor so maskiert ist, daß es sich durch die gewöhnlichen Reaktionen nicht nachweisen läßt, und daß man das gleiche Präparat durch Auflösen von frisch gefälltem Ferrihydroxyd in Ferrichlorid erhalten könne.

Darstellung. 35 Tl. *Liquor Ferri sesquichlorati* werden mit 160 Tl. destilliertem Wasser verdünnt und unter Umrühren in eine Mischung von 35 Tl. *Liquor Ammonii caustici* und 320 Tl. destilliertem Wasser eingetragen. Der entstandene Niederschlag wird durch Dekantieren gewaschen, bis das ablaufende Wasser nach dem Ansäuern mit Salpetersäure durch Silbernitrat nicht mehr getrübt wird, hierauf auf ein leinenes Kolatorium gebracht und vorsichtig abgeprefßt. Die resultierende krümelige Masse wird mit etwas Wasser angerieben und nach Zusatz von 3 Tl. Salzsäure unter bisweiligem Umschütteln so lange bei mittlerer Temperatur stehen gelassen, bis völlige Lösung erfolgt ist, und die Flüssigkeit alsdann auf das spez. Gew. 1,050 gebracht.

Aus der Ferrichloridlösung wird durch Ammoniak Ferrihydroxyd gefällt (s. S. 254). Etwa der $\frac{1}{9}$ Tl. desselben wird durch die zugefügte Salzsäure in Ferrichlorid verwandelt, welches die übrigen $\frac{8}{9}$ zu einem basischen Ferrichlorid (oder Ferrioxychlorid) von der ungefähren Zusammensetzung $\text{FeCl}_3 + 8\text{Fe}(\text{OH})_3$ auflöst.

Der *Liquor Ferri oxychlorati* ist eine klare, rotbraune, geruchlose Flüssigkeit von wenig adstringierendem Geschmack. Er enthält 3,5% metallisches Eisen und läßt sich mit Wasser sowohl wie auch mit Alkohol klar mischen. Mit vielen neutralen Salzen, z. B. Ferrosulfat, gibt er Niederschläge; mit Eiweißlösung entsteht unlösliches Eisenalbuminat.

Prüfung. Wird 1 ccm der Flüssigkeit mit 19 ccm Wasser verdünnt, so soll sich nach dem Ansäuern mit 1 Tropfen Salpetersäure, auf Zusatz von 1 Tropfen der volumetrischen Silberlösung, bei durchfallendem Lichte keine Trübung zeigen. Es soll daher kein auf die gewöhnliche Weise nachweisbares Chlor vorhanden sein. Der Chlorgehalt der Lösung kann nachgewiesen werden durch Schmelzen einer getrockneten Menge mit Soda. Die filtrierte wäßrige Lösung der Schmelze gibt nach dem Ansäuern mit Salpetersäure auf Zusatz von Silbernitrat weißes Silberchlorid.

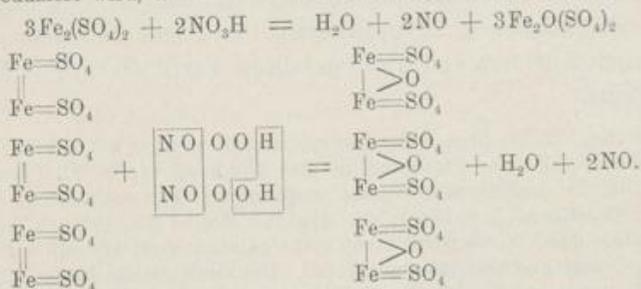
An Stelle von *Liquor Ferri oxydati dialysati* darf *Liquor Ferri oxychlorati* abgegeben werden. In Frankreich heißt das Präparat auch *Fer Bravais*.

Ferrisulfat, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, *Ferrum sulfuricum oxydatum*, schwefelsaures Eisenoxyd, wird durch Oxydation des Ferrosulfates mittels Salpetersäure bei Gegenwart von Schwefelsäure erhalten.

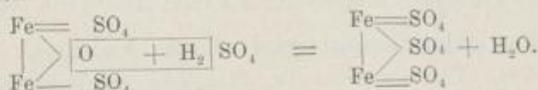
Liquor Ferri sulfurici oxydati. Zur Darstellung werden 70 Tl. Ferrosulfat (*Ferrum sulfuricum pur.*) in 40 Tl. Wasser gelöst und mit 15 Tl. konzentrierter reiner Schwefelsäure sowie 18 Tl. reiner Salpetersäure vermischt in einem Kolben auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis die Flüssigkeit braun und klar geworden ist und ein Tropfen, mit Wasser verdünnt und mit rotem Blutlaugensalz versetzt, sich nicht mehr blau färbt, d. h. bis alles Eisenoxydsulfat in Eisenoxydsulfat übergeführt

ist. Hierauf verdampft man die Lösung in einer tarierten Porzellanschale bis auf 100 Tl., löst diesen Rückstand in wenig Wasser auf, verdampft ihn wiederum bis auf 100 Tl. und wiederholt diese Operationen so oft, bis an der heißen Flüssigkeit der Geruch nach Salpetersäure nicht mehr wahrzunehmen und letztere auch durch eine chemische Prüfung nicht mehr nachzuweisen ist. Alsdann verdünnt man die Lösung nach dem Erkalten mit destilliertem Wasser bis auf 160 Tl.

Den hierbei stattfindenden Vorgang kann man sich zweckmäßig in zwei Phasen verlaufend vorstellen. — Die Salpetersäure oxydiert, indem sie dabei selbst zu Stickoxyd (NO) reduziert wird, das Ferrosulfat zu Ferrioxysulfat.



Das gebildete Ferrioxysulfat wird durch die vorhandene Schwefelsäure in Ferrisulfat umgewandelt.



Der ganze Vorgang würde sich also durch nachstehende Formel ausdrücken lassen:



Das gebildete Stickoxyd ist anfangs in der Ferrisulfatflüssigkeit gelöst und erteilt derselben eine charakteristische dunkle Färbung. Um dasselbe zu entfernen, wurde von der Pharm. Germ. II das mehrmalige Abdampfen vorgeschrieben. — Der Liquor Ferri sulfurici oxydati ist eine klare, etwas dickliche, bräunlich gelbe Flüssigkeit von 1,428—1,430 spez. Gewicht, die 10% metallisches Eisen enthält. Mit Wasser verdünnt, gibt sie auf Zusatz von Baryumnitrat einen starken weißen Niederschlag von Baryumsulfat (Schwefelsäure); auf Zusatz von gelbem Blutlaugensalz (Ferrocyankalium) einen dunkelblauen Niederschlag von Berlinerblau (Eisen).

Der Liquor Ferri sulfurici oxydati dient besonders zur Darstellung des Arsenikantidots (s. S. 115 u. 255).

Ferrinitrat, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, salpetersaures Eisenoxyd, wird durch Auflösen von Eisen oder Eisenoxyd in Salpetersäure und Verdampfen der überschüssigen Säure gewonnen und bildet eine braungelbe Lösung, aus der nur schwierig Kristalle zu erhalten sind. Die wässrige Lösung findet technische Anwendung, z. B. als Eisenbeize.

Ferriphosphat, $\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$, Ferrum phosphoricum oxydatum, phosphorsaures Eisenoxyd, wird durch Fällen einer Ferrisalzlösung, z. B. Ferrichlorid, mit Natriumphosphat (Na_2HPO_4) als ein weißes Pulver erhalten, welches in Wasser und Essigsäure unlöslich, dagegen in anderen Säuren löslich ist.

Ferripyrophosphat, $\text{Fe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$, Ferrum pyrophosphoricum, pyrophosphorsaures Eisenoxyd, entsteht durch Fällen einer

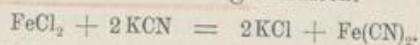
Ferrisalzlösung mit Natriumpyrophosphat in der Kälte und bildet ein in Wasser und Essigsäure unlösliches weißes Pulver, das in Mineralsäuren löslich ist. Wichtig ist, daß dieses Salz sich in einem Ueberschuß von Natriumpyrophosphat unter Bildung des Doppelsalzes $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_7\text{Na}_4$ löst. Eine Lösung dieser Verbindung in Wasser, mit Kohlensäure imprägniert, kommt im Handel als „pyrophosphorsaures Eisenwasser“ vor.

Ferrisulfid, FeS_2 , Zweifach-Schwefeleisen, kommt in der Natur als Schwefelkies, Eisenkies, Pyrit vor und dient namentlich zur Gewinnung von Schwefelsäure. *ausgestrichelt ist gelblich weißer Pulver vom Ferrisulfid in d. Lösung für schwachen Ringel*

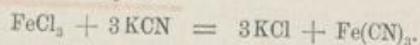
Cyanverbindungen des Eisens¹⁾.

Wie mit den Halogenen, so vereinigt sich das Eisen auch mit der Cyangruppe, dem einwertigen Rest $-\text{C}\equiv\text{N}$, welchen man auch durch das Symbol $-\text{Cy}$ auszudrücken pflegt.

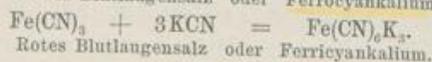
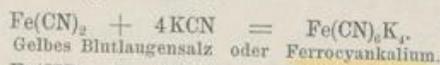
Ferrocyanid, $\text{Fe}(\text{CN})_2$, wird durch Fällen einer Ferrosalzlösung mit Kaliumcyanid als brauner Niederschlag erhalten.



Ferricyanid, $\text{Fe}(\text{CN})_3$, entsteht in gleicher Weise durch Fällen einer Ferrisalzlösung mit Kaliumcyanid



Beide Niederschläge lösen sich in einem Ueberschuß von Kaliumcyanid auf; aus den resultierenden Lösungen kristallisieren die sog. Blutlaugensalze.



Die Blutlaugensalze können nicht als einfache Doppelsalze des Ferrocyanides bzw. des Ferricyanides mit Kaliumcyanid angesehen werden, denn es ist in ihnen ohne Zerstörung des Moleküles — wie solche etwa durch Schmelzen mit Soda und Salpeter erfolgt — weder das Eisen noch die Cyanwasserstoffsäure nachzuweisen, sie müssen vielmehr als Salze eigentümlich konstituierter Säuren, die vorstehend angeführten als die Kaliumsalze der Ferrocyanwasserstoffsäure $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}_4$ bzw. der Ferricyanwasserstoffsäure $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}_3$ aufgefaßt werden.

Ferrocyanidkalium, $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$, *Kalium ferrocyanatum*, Kaliumferrocyanid, gelbes Blutlaugensalz, wurde früher durch Glühen verkohlter, stickstoffhaltiger, tierischer Substanzen (Blut, Hörner, Hufe,

¹⁾ Der Uebersichtlichkeit wegen, und weil die meisten Lehrbücher diesem Gebrauch folgen, sind auch hier die halbierten Formeln gewählt; man bleibe sich aber bewußt, daß alle Formeln eigentlich verdoppelt werden müßten.

Lederabfälle) mit Pottasche und Eisen gewonnen. Hierbei verbinden sich zunächst der Kohlenstoff und Stickstoff der organischen Substanzen mit dem Kalium der Pottasche zu Kaliumcyanid, der Schwefel der organischen Substanzen gibt mit dem Eisen Schwefeleisen. Wird nun die Masse mit Wasser ausgelaugt, so setzen sich Kaliumcyanid und Schwefeleisen zu Ferrocyankalium und Schwefelkalium um:

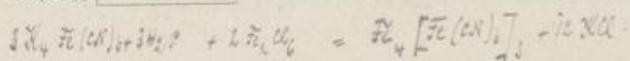
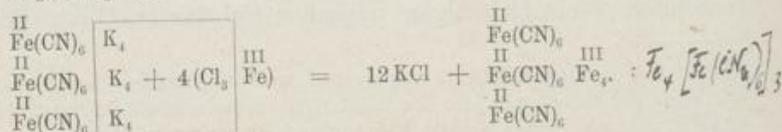


Gegenwärtig wird das Ferrocyankalium aus den abgebrauchten Gasreinigungsmassen der Leuchtgasfabrikation dargestellt. In diesen sind die Cyanverbindungen als Salze der Ferrocyanwasserstoffsäure $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}_4$ enthalten. Durch Behandeln der Massen mit Aetzkalk werden diese Salze in Ferrocyancalcium übergeführt, welches durch Kaliumkarbonat in unlösliches Calciumkarbonat und lösliches Ferrocyankalium umgewandelt wird. Ueber die direkte Darstellung aus Stickstoff s. S. 179.

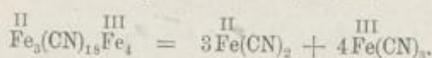
Das gelbe Blutlaugensalz kristallisiert aus seiner wässrigen Lösung mit 3 Mol. H_2O in Form großer gelber, quadratischer Prismen, welche in 3–4 Tl. Wasser löslich sind. Bei 100°C . verlieren die Kristalle alles Wasser und zerfallen in ein weißes Pulver. Wird das Salz mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, so entweicht die Hälfte des Cyans als Cyanwasserstoff oder Blausäure (Darstellungsmethode der Blausäure). Es fällt in essigsaurer Lösung Eiweiß schon in starker Verdünnung. — Versetzt man eine konzentrierte wässrige Lösung mit starker Salzsäure oder konz. Schwefelsäure, so scheidet sich die freie Ferrocyanwasserstoffsäure als weißes, an der Luft bald blau werdendes Pulver aus. —

Ebenso wie durch Kalium können die H-Atome der Ferrocyanwasserstoffsäure auch durch andere Metalle vertreten werden. Es entstehen dann die bezüglichen Salze dieser Säure. Man erhält dieselben durch Umsetzung des Ferrocyankaliums mit den betreffenden Metallsalzen; beispielsweise das Ferrocyan Silber $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Ag}_4$ aus Ferrocyankalium und Silbernitrat als weißen Niederschlag, das Ferrocyan Kupfer $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Cu}_2$ aus Ferrocyankalium und Cuprisulfat als rotbraunen Niederschlag (wichtige Kupferreaktion!), das Ferrocyanzink $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Zn}_2$ aus Ferrocyankalium und Zinksulfat als weißen Niederschlag, der früher als *Zincum ferrocyanatum* offizinell war.

Aber auch durch Eisenatome, z. B. durch die dreiwertigen Atome des Eisenoxyds kann der Wasserstoff dieser Säure vertreten werden, indem man Ferrisalzlösungen mit Ferrocyankalium umsetzt. Das dabei entstehende ferrocyanwasserstoffsäure Eisenoxyd ist ein tiefblauer, unter dem Namen Berliner Blau bekannter Niederschlag von der Formel $\text{Fe}_3(\text{CN})_{12}\text{Fe}_4$.

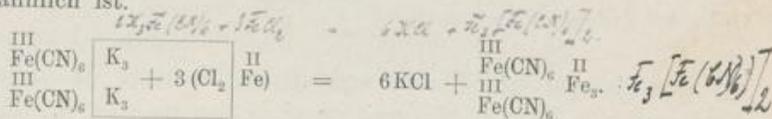


Die Bildung des Berlinerblaus ist als charakteristische Reaktion für Ferriverbindungen von großer Wichtigkeit. Das Berlinerblau ist unlöslich in Säuren, wird aber leicht von ätzenden Alkalien, z. B. Natronhydrat, Kalihydrat, Kalkhydrat zerlegt unter Abscheidung von unlöslichem Ferrihydroxyd und Bildung von löslichen Salzen der Ferrocyanwasserstoffsäure. Dem Gedächtnisse prägt sich die Zusammensetzung des Berliner Blaus leicht ein, wenn man es sich als eine Verbindung von 3 Mol. Ferrocyanid mit 4 Mol. Ferricyanid merkt, denn:

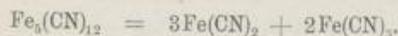


Ferricyankalium, $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$, *Kalium ferricyanatum*, Kaliumferricyanid, rotes Blutlaugensalz, entsteht durch Einleiten von Chlor (oder Brom) in eine Lösung von Ferrocyanalkalium, bis ein Tropfen derselben mit einem Ferrisalze blaue Färbung nicht mehr gibt. $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4 + \text{Cl} = \text{KCl} + \text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$. Aus der wässrigen Lösung kristallisiert das rote Blutlaugensalz $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ in Form roter Prismen. Aus einer konzentrierten wässrigen Lösung desselben wird durch Salzsäure die sehr leicht zersetzliche Ferricyanwasserstoffsäure $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}_3$ abgeschieden.

Auch diese Säure liefert durch Ersetzung der Wasserstoffatome mit Metallen wohlcharakterisierte Salze. Das wichtigste ist dasjenige, welches durch Ersetzung der H-Atome mit zweiwertigen Eisenatomen der Oxydulreihe, also durch Umsetzung des Ferricyankaliums mit Ferrosalzen entsteht, das Turnbillsblau $\overset{\text{III}}{\text{Fe}_2(\text{CN})_{12}} \overset{\text{II}}{\text{Fe}_3}$, ferricyanwasserstoffsaures Eisenoxydul, welches in seinen Eigenschaften dem Berlinerblau ganz ähnlich ist.

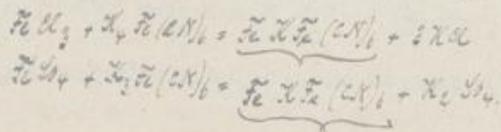


Das Turnbillsblau ist in Säuren unlöslich, von ätzenden Alkalien wird es zersetzt unter Abscheidung von unlöslichem Ferrohydroxyd und Bildung löslicher Alkalisalze der Ferricyanwasserstoffsäure. Es kann betrachtet werden als eine Verbindung von 3 Mol. Ferrocyanid mit 2 Mol. Ferricyanid:



Das rote Blutlaugensalz ist ein wichtiges Reagens auf Ferroverbindungen. Nur mit diesen erzeugt es das Turnbillsblau; mit Ferriverbindungen gibt es nur eine bräunliche Färbung.

Das Turnbillsblau ist identisch mit dem Berlinerblau. Es ist identisch mit dem Turnbillsblau.



$[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$

Reaktionen,

durch welche sich Ferro- und Ferriverbindungen unterscheiden.

Verhalten der möglichst neutralen Lösungen von:

gegen	Ferro(Oxydul)salzen	Ferri(Oxyd)salzen
Ammoniak bei Gegenwart von Salmiak.	Keine Fällung, durch Oxydation an der Luft aber entsteht braunes Ferrihydroxyd.	Braunroter Niederschlag von Ferrihydroxyd.
Kaliumrhodanid (Kaliumsulfocyanid).	Keine Färbung.	Blutrote Färbung, die durch Zusatz von Mercurichlorid $HgCl_2$ verschwindet.
Ferrocyankalium (gelbes Blutlaugensalz).	Weißer, sich schnell bläuender Niederschlag.	Sofort tiefblauer Niederschlag von Berlinerblau, unlöslich in Säuren, zersetzbar durch ätzende Alkalien.
Ferricyankalium (rotes Blutlaugensalz).	Sofort tiefblauer Niederschlag von Turnbullsblau, zersetzbar durch ätzende Alkalien, unlöslich in Säuren.	Braune Färbung, aber kein Niederschlag.
Gerbsäure.	Keine Fällung.	Blauschwarzer Niederschlag von gerbsaurem Eisenoxyd.

Mangan.

Manganum. Mn = 55.

Das Mangan ist ein sehr verbreitetes Element. In gediegenem Zustande, aber in kleinen Mengen, ist es in den meisten Meteorsteinen gefunden worden. — Auf unserem Planeten kommt es hauptsächlich als Pyrolusit oder Braunstein (MnO_2) vor; außerdem findet es sich als Hausmannit (Mn_3O_4), als Braunit (Mn_2O_3), als Manganit ($Mn_2O_3 \cdot H_2O$) und als Manganspat ($MnCO_3$). Die wichtigsten Fundstätten von Manganerzen in Deutschland sind: Thüringen, Nassau, Siegerland in Westfalen, Harz und sächsisches Erzgebirge.

Das metallische Mangan wird durch Reduktion der Oxyde mit Aluminiumpulver nach dem sog. Thermitverfahren (s. S. 235) dargestellt. Es ist ein sehr hartes, grauwweißes Metall mit rötlichem Schimmer, welches nur in sehr hoher Hitze schmilzt. Gegenwärtig wird dasselbe in Verbindung mit anderen Metallen zu wertvollen Legierungen benützt. So ist beispielsweise die aus 90 Tl. Kupfer und 10 Tl. Mangan bestehende Manganbronze durch besondere Festigkeit, Härte und Flüssigkeit des Gusses ausgezeichnet. Eisenlegierungen mit 20–80% Manganengehalt heißen Ferromangan.

Vom Mangan leiten sich eine Reihe von Sauerstoffverbindungen, außerdem zwei Säuren ab.

Es heißt (Salz. Mangansalz) nicht auf MnO_2 + Salz.

Alle Hydratwasserstoffe (Bismutform. usw.) enthalten mit H_2O : H_2O .

Mangan.

MnO	Mn₂O₃	Mn₂O₅	MnO₂
Manganoxydul.	Manganoxyduloxyd.	Manganoxyd.	Mangansuperoxyd.

Beständige Salze gibt indessen nur das Manganoxydul MnO; die Salze desselben werden Manganosalze genannt. Alle übrigen Oxyde haben bei der Salzbildung die Neigung, in diese Oxydulreihe zurückzugehen. Auf dieses Verhalten sind die oxydierenden Eigenschaften der höheren Oxyde des Mangans zurückzuführen.

Die Säuren des Mangans

MnO₂H₂
Mangansäure.

MnO₂H
Uebermangansäure.

Uebermangansäure

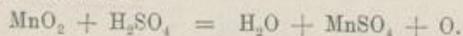
sind zwar in freiem Zustande nicht bekannt, indessen kennen wir eine Anzahl von ihnen sich ableitender, wohlcharakterisierter Salze.

Manganooxyd, MnO, Manganoxydul, entsteht durch Glühen von Mangankarbonat bei Luftabschluss, ferner durch Glühen aller Manganoxyde im Wasserstoffstrom. Es unterscheiden sich hierdurch die Manganoxyde von den Oxyden des Eisens. Während die letzteren durch Glühen im Wasserstoffstrom in metallisches Eisen verwandelt werden, geht die Reduktion der bezüglichen Manganverbindungen nur bis zum Manganoxydul. Letzteres ist ein hellgrünes Pulver, welches sich in Säuren unter Bildung der betreffenden Manganosalze löst.

Manganhydroxyd, Mn(OH)₂, Manganoxydulhydrat, wird durch Fällen von Manganosalzen mit ätzenden Alkalien als weißlicher Niederschlag erhalten, der sich an der Luft unter Bildung von Manganhydroxyd (Mn[OH]₂) bald bräunt (Manganbister). Diese leichte Oxydationsfähigkeit des Manganhydroxyds ist technisch von Wichtigkeit. Auf ihr beruht der sog. Weldonprozeß, bei welchem die Manganchlorürlaugen wieder in Mangansuperoxyd übergeführt werden.

Manganochlorid, MnCl₂, Manganum chloratum, Manganchlorür, entsteht durch Auflösen von Mangankarbonat in verdünnter Salzsäure. Es wird in großen Quantitäten als Nebenprodukt bei der Chlorbereitung aus Mangansuperoxyd und Salzsäure erhalten (s. S. 39). Aus wässriger Lösung kristallisiert das Salz in großen, rosaroten Tafeln mit 4 Mol. H₂O. Beim Erhitzen wird das Wasser abgegeben, zugleich aber entweicht etwas Salzsäure, und es bleibt ein basisches Manganochlorid zurück. Um das wasserfreie neutrale Salz darzustellen, erhitzt man das Doppelsalz $MnCl_2 + 2NH_4Cl + H_2O$.

Manganosulfat, MnSO₄, Manganum sulfuricum, schwefelsaures Manganoxydul, wird durch Auflösen von Mangankarbonat in verdünnter Schwefelsäure oder durch Erhitzen von Mangansuperoxyd mit konz. Schwefelsäure erhalten



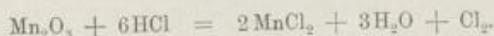
Aus wässriger Lösung kristallisiert das Salz in rhombischen rosenroten Kristallen und zwar bei gewöhnlicher Temperatur mit 5 Mol. H₂O,

bei + 6° C. aber mit 7 Mol. H₂O, bei etwa 30° C. mit 4 Mol. H₂O. Die wäßrige Lösung ist neutral.

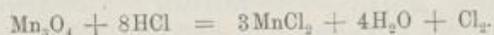
Manganokarbonat, MnCO₃, Manganum carbonicum, kohlensaures Manganoxydul, kommt natürlich als Manganspat vor und kann durch Fällen aller Mangansalzlösungen mit Natriumkarbonat oder Natriumbikarbonat als ein weißes Pulver erhalten werden, das an der Luft einen rötlichen Ton annimmt. Es ist in verdünnten Säuren unter Bildung der betreffenden Manganosalze löslich.

Manganosulfid, MnS, Schwefelmangan, kommt in der Natur als Manganblende vor. Künstlich wird es durch Fällen von Mangansalzlösungen mit Schwefelalkalien als fleischfarbener Niederschlag erhalten, der in allen verdünnten Säuren löslich ist.

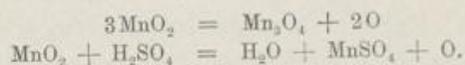
Manganioxyd, Mn₂O₃, kommt natürlich als Braunit vor und kann durch Glühen aller Manganoxyde im Sauerstoffstrom erhalten werden. Es bildet ein schwarzes Pulver. Beim Erhitzen desselben mit Salzsäure wird Chlor frei.



Manganoxyduloxyd, Mn₃O₄ = MnO · Mn₂O₃, findet sich als Hausmannit und entsteht durch anhaltendes Glühen aller Manganoxyde an der Luft. Es unterscheidet sich hierdurch das Mangan vom Eisen, dessen Verbindungen beim Glühen an der Luft in Eisenoxyd Fe₂O₃ übergehen. Das Manganoxyduloxyd ist ein dunkelbraunes Pulver, welches, mit Salzsäure erhitzt, wegen seines Gehaltes an Manganioxyd gleichfalls Chlor bildet.



Mangandioxyd, MnO₂, Manganum hyperoxydatum, Mangansuperoxyd, Manganhyperoxyd, kommt als Pyrolusit oder Braunstein in schwarzgrauen, strahligen Massen natürlich vor. Es ist die wichtigste aller Manganverbindungen und das Ausgangsmaterial zur Darstellung aller Manganpräparate. Beim Glühen für sich allein, sowie beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure gibt das Mangansuperoxyd Sauerstoff ab, daher dient es zur Bereitung von Sauerstoff:



Beim Erwärmen mit Salzsäure wird Chlor frei; es dient daher das Mangansuperoxyd sowohl in der Laboratoriumspraxis als auch in der Großtechnik zur Gewinnung von Chlor (s. S. 39). In kalter Salzsäure löst sich das Mangansuperoxyd ohne Entwicklung von Chlor zu einer braunen Flüssigkeit auf; dieselbe enthält wahrscheinlich das Mangantetra-

und weiterhin hier sind 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100.

Hydrat $K_2MnO_4 \cdot 2H_2O$ = Mangansäure
 $KMnO_4$ = Uebermangansäure

Mangansäure und Uebermangansäure. *ignitum. Sphärisch.*

Die Säuren des Mangans sind in freiem Zustande nicht bekannt, wohl aber kennt man gut charakterisierte Salze derselben, welche Manganate, bezw. Permanganate genannt werden. Man erhält diese durch Schmelzen von Mangansuperoxyd mit ätzenden Alkalien an der Luft, am besten unter Zusatz von Oxydationsmitteln wie Kaliumchlorat $KClO_3$ oder Kaliumnitrat KNO_3 . Es bilden sich zunächst die durch ihre grüne Färbung ausgezeichneten Manganate, welche in wässriger Lösung schon durch Einwirkung des Sauerstoffes der Luft in Permanganate übergehen. Die wichtigsten Salze beider Säuren sind die Kaliumsalze.

K_2MnO_4
 $KMnO_4$
 $K_2MnO_4 \cdot 2H_2O$
 $KMnO_4 \cdot H_2O$

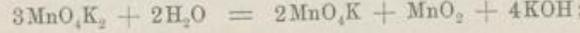
Kaliummanganat, K_2MnO_4 , mangansaures Kalium, bildet sich durch Zusammenschmelzen von Braunstein mit Aetzkali an der Luft, am besten unter Zusatz von Kaliumchlorat oder Salpeter. Die erhaltene graugrüne Schmelze löst sich in Wasser mit dunkelgrüner Farbe; aus der alkalischen wässrigen Lösung kristallisiert unter der Luftpumpe das Kaliummanganat in Form dunkelgrüner, metallisch glänzender, rhombischer Prismen heraus. In Wasser löst sich dasselbe bei Gegenwart von Aetzkali oder Aetznatron unverändert auf, durch reines Wasser aber wird es unter Abscheidung von braunem Mangansuperoxyd in Kaliumpermanganat übergeführt. Die Lösung nimmt dabei eine intensiv violette Färbung an. Dieser leichte Farbenwechsel hat dem Kaliummanganat den Namen des mineralischen Chamäleon eingetragen; indessen versteht man gegenwärtig unter Chamäleon mehr das Kaliumpermanganat.

K_2MnO_4
 $KMnO_4$
 $K_2MnO_4 \cdot 2H_2O$
 $KMnO_4 \cdot H_2O$

Kaliumpermanganat, $KMnO_4$, *Kalium permanganicum*, übermangansaures Kalium, mineralisches Chamäleon.

100 Th. trockenes Aetzkali, 80 Th. Braunstein und 70 Th. Kaliumchlorat werden innig gemischt, mit 25 Th. Wasser angefeuchtet, eingetrocknet und unter bisweiligem Umrühren in einem hessischen Tiegel so lange schwach geglüht, bis eine gezogene Probe sich in wenig Wasser mit dunkelgrüner Farbe löst, d. h. bis die Bildung von Kaliummanganat vor sich gegangen ist. — Der glühende Brei wird auf eine Eisenplatte ausgegossen, noch warm gepulvert und mit der 15fachen Menge oder so viel kochendem destilliertem Wasser behandelt, bis die Farbe der Lösung in Violett übergeht; s. vorher bei Kaliummanganat. Man filtriert durch Glaswolle, neutralisiert mit Salpetersäure und bringt die Lösung durch Abdampfen zur Kristallisation.

Die Umwandlung des Kaliummanganats in Kaliumpermanganat durch bloßes Wasser geht nach folgender Gleichung vor sich:



sie wird beschleunigt durch Neutralisation der Manganatlösung mittels Salpetersäure und durch Einblasen eines Luftstromes in die Kaliummanganatlösung.

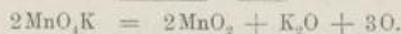
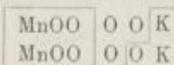
Frisch bereitet bildet das Kaliumpermanganat fast schwarze, rhombische Kristalle mit grünlichem Reflex. Nach längerer Aufbewahrung

nehmen dieselben, ohne sich sonst zu ändern, eine mehr stahlblaue Farbe an. In 16 Tl. Wasser löslich, gibt es eine blaurote Flüssigkeit, welche durch Reduktionsmittel bezw. leicht oxydierbare Körper, z. B. Ferrosalze, Schwefligsäure, Oxalsäure, Weingeist u. a. reduziert wird. In neutraler oder alkalischer Flüssigkeit erfolgt dabei Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat, $MnO(OH)_2$, bei Gegenwart genügender Mengen von Säure entsteht eine klare farblose Manganosalzlösung.

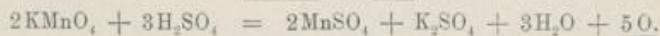
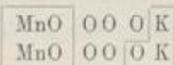
Prüfung. 0,5 g des Salzes mit 2 ccm Weingeist und 25 ccm destilliertem Wasser gekocht, sollen ein farbloses Filtrat geben, welches nach dem Ansäuern mit Salpetersäure durch Silbernitrat sowohl wie durch Baryumnitrat nur opalisierend getrübt werden darf (Chlor und Schwefelsäure). — Wird einer Lösung von 0,5 g des Salzes in 5 ccm heißem Wasser allmählich Oxalsäure bis zur Entfärbung zugesetzt, so soll eine Mischung von 2 ccm des klaren Filtrates mit 2 ccm Schwefelsäure beim Ueberschichten mit 1 ccm Ferrosulfatlösung eine gefärbte Zone nicht zeigen (Salpetersäure). Dieselbe könnte vorhanden sein, wenn bei der Bereitung Salpeter oder Salpetersäure benützt worden war.

Das Kaliumpermanganat verdankt seine Anwendung in der Therapie, Chemie und Technik dem Umstande, daß es an leicht oxydierbare Körper Sauerstoff abgibt, also oxydierend wirkt. Das Oxydationsvermögen ist verschieden stark, je nachdem eine saure oder alkalische Lösung zur Anwendung gelangt:

In neutraler oder alkalischer Lösung geben 2 Mol. Kaliumpermanganat 3 Atome Sauerstoff ab, zugleich findet Ausscheidung von Mangansuperoxyd statt.



In saurer Lösung (schwefelsaurer) dagegen geben 2 Mol. Kaliumpermanganat unter Bildung von Manganoxydul 5 Atome Sauerstoff ab.



Diese Tatsachen hat man sich fest einzuprägen, um die Verwendung des Kaliumpermanganates zur volumetrischen Analyse verstehen zu können (s. Maßanalyse).

Wegen der leichten Abgabe von Sauerstoff gehört das Kaliumpermanganat zu denjenigen Präparaten, bei deren Gebrauch Vorsicht geboten ist. Werden leicht oxydierbare organische Körper, z. B. Alkohol, Aldehyd, Glyzerin u. a., mit demselben in Substanz zusammengebracht, so steigert sich die Reaktion zuweilen bis zur Entzündung.

Ueberhaupt können durch Zusammenreiben von trockenem Kaliumpermanganat mit trockenen organischen Körpern oder Jod, Brom, Schwefel, Schwefelverbindungen, leicht heftige Explosionen erfolgen; das Kaliumpermanganat verhält sich wegen seines hohen Gehaltes an leicht abspaltbarem Sauerstoff etwa wie Kaliumchlorat (s. S. 62). Die wäßrige Lösung des Kaliumpermanganates zersetzt sich leicht, namentlich durch Einfluß des Sonnenlichtes, unter Abscheidung von Mangansuperoxyd.

In Substanz sowohl, wie in wäßriger Lösung ist das Kaliumpermanganat stets vor Licht geschützt, in mit Glasstopfen versehenen Flaschen aufzubewahren.

Stärkelänge des K₂O₂ soll nur im Verhältniß 100 : 200 enthalten und die Manganerzeugung 100 : 100, und die von der
letzte hier bestimmt von der (100) Wäsk.
Reaktionsschema stoffmäßig bromwasser färbt
ferment von (100) f.
 Reaktionen.

Stell d. Säuren, verdunst
falls verdunst
von Cr₂O₃.
 Alle Manganverbindungen geben, mit Soda und Salpeter geschmolzen, eine grüne, mangansaure Salze enthaltende Schmelze. — Durch Zusatz von Schwefelammonium zu den Mangansalzen entsteht ein fleischfarbiger Niederschlag von Manganosulfid MnS, der in allen Säuren, auch in Essigsäure, löslich ist. *Reinigung des Chroms mit 2-3 ccm. H₂O₂ in einigen Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit versetzt färbt sich ganz schwarz, was die Verbindung H₂O₂ mit dem Chromoxyd beweist.*

Chrom.

Chromium. Cr = 52,1.

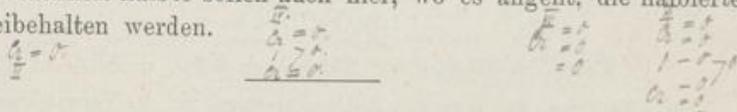
Fe Cr₂O₄ =
Cr₂O₃ + FeO.
 Das Chrom kommt in der Natur namentlich als Chromeisenstein $Cr_2O_4 \cdot Fe$, in geringeren Mengen als Rotbleierz $CrO_4 \cdot Pb$ vor. Der Chromeisenstein, welchen man als eine Verbindung von Chromoxyd mit Eisenoxydul $Cr_2O_3 \cdot FeO$ betrachten kann, dient als Ausgangsmaterial zur Darstellung aller Chrompräparate. Zu diesem Zwecke wird er vorher durch Schmelzen mit Kaliumkarbonat und Salpeter in Kaliumchromat übergeführt.

Das metallische Chrom wird nach dem sog. Thermitverfahren (s. S. 235) durch Reduktion von Chromoxyd mit Aluminiumpulver dargestellt. Es ist ein graues, sprödes, sehr schwer schmelzbares Metall von großer Härte (ritz Glas), löst sich in Salzsäure und Schwefelsäure, wird aber von Salpetersäure nicht angegriffen (es wird „passiv“, s. S. 247). *Das Chrom bildet ein feinstes Pulver, welches sich mit verd. H₂O₂ zu einem Chromperoxyd färbt.*

Das Chrom bildet drei Reihen von Verbindungen, die Chromo- oder Chromoxydulverbindungen, die Chromi- oder Chromoxydverbindungen und die Verbindungen der Chromsäure. Sie lassen sich sämtlich von nachstehenden Sauerstoffverbindungen ableiten:

Cr_2O_2	Cr_2O_3	CrO_2
Chromoxydul oder Chromoxyd.	Chromoxyd oder Chromoxyd.	Chromtrioxyd oder Chromsäureanhydrid.

Der Einfachheit halber sollen auch hier, wo es angeht, die halbierten Formeln beibehalten werden.



Die Chromverbindungen sind sämtlich unbeständige Körper, welche leicht in die entsprechenden Chromverbindungen übergehen. Da sie außerdem bisher praktische Wichtigkeit noch nicht erlangt haben, so sollen sie hier unberücksichtigt bleiben. Wichtiger sind die

Chromi- oder Chromoxydverbindungen.

Dieselben können sämtlich aus den Chromsäureverbindungen durch reduzierende Agentien, z. B. Alkohol, Schwefligsäure, Schwefelwasserstoff u. s. w. erhalten werden.

Chromchlorid, $CrCl_3$, wird durch Glühen eines Gemenges von Chromoxyd und Kohle im Chlorstrom erhalten. Es sublimiert, so dargestellt, in

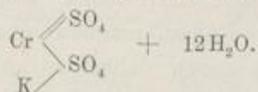
glänzenden, violetten, wasserfreien Blättchen. — Löst man dagegen Chromhydroxyd $\text{Cr}(\text{OH})_3$ in starker Salzsäure auf, so scheiden sich beim Verdunsten der Lösung grüne Kristalle der Zusammensetzung $\text{CrCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ aus. Es existiert daher das Chromichlorid in zwei Modifikationen, der violetten und der grünen.

Chromhydroxyd, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, Chromoxydhydrat, wird aus Lösungen von Chromoxydsalzen durch Alkalien als graublauer Niederschlag gefällt. Derselbe löst sich leicht in starken Säuren unter Bildung der bezüglichen Chromisalze. In kalter Kali- oder Natronlauge löst es sich mit dunkelgrüner Farbe; beim Erhitzen der Lösung scheidet sich jedoch wieder Chromhydroxyd aus. Beim Glühen geht es in Chromoxyd über.

Chromoxyd, Cr_2O_3 , *Chromium oxydatum*, Chromoxyd, wird durch Erhitzen von Chromhydroxyd als amorphes grünes Pulver erhalten. Wenn es stark geglüht wurde, so ist es in Säuren nahezu unlöslich. — Mit Silikaten oder Boraten zusammengeschmolzen, bildet es grüne Glasflüsse; aus diesem Grunde dient es zur Fabrikation grünen Glases und findet es Verwendung in der Glas- und Porzellanmalerei. In neuerer Zeit wird ein besonders schönes grünes Chromoxyd unter dem Namen *Guignets Grün* als Ersatz des gesetzlich verbotenen Schweinfurtergrüns als Malerfarbe, und namentlich zum Zeug- und Tapetendruck benützt.

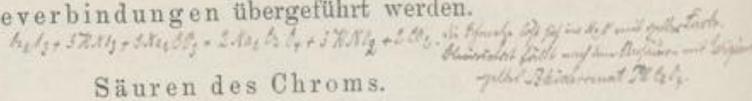
Chromisulfat, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, schwefelsaures Chromoxyd, wird durch Auflösen von Chromhydroxyd in Schwefelsäure erhalten. Es kristallisiert beim Verdunsten der wässrigen Lösung mit $18\text{H}_2\text{O}$ in violettblauen Oktaedern, die sich in Wasser mit violetter Farbe lösen. Erwärmt man die wässrige Lösung, so geht ihre violette Farbe in Grün über, und beim Verdunsten erhält man eine amorphe grüne Masse. Nach längerem Stehen geht jedoch die Farbe der grünen wässrigen Lösung wieder in Violett über. Es existiert daher auch das Chromisulfat in zwei verschiedenen Modifikationen.

Löst man berechnete Mengen Chromisulfat und Kaliumsulfat in Wasser und läßt kristallisieren, so erhält man tief dunkelviolette Kristalle von *Chromalaun* $\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$. Die Konstitution dieser Verbindung läßt sich durch nachstehende Formel ausdrücken (s. Alaun, S. 238):



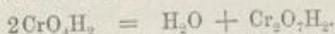
Der Chromalaun löst sich bei 15°C . in 7 Tl. Wasser auf. Bei 75°C . wird die Lösung grün, nimmt aber beim Erkalten allmählich wieder violette Färbung an. Er dient als Mordant (Beize) in der Färberei, ferner zum Unlöslichmachen von Leim und Gummi, und wird endlich in großem Maßstabe in Verbindung mit Blauholzabkochungen zur Bereitung der billigen blauvioletten Schreibtinten verwendet.

Alle Chromoxydverbindungen können durch Oxydationsmittel, z. B. durch Schmelzen mit Soda und Salpeter (auch Natriumsuperoxyd), in Chromsäureverbindungen übergeführt werden.

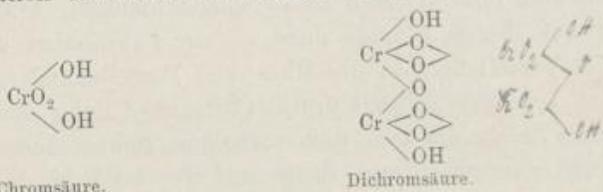


Säuren des Chroms.

Die dem Chromsäureanhydrid oder Chromtrioxyd CrO_3 entsprechende Chromsäure CrO_4H_2 ist in freiem Zustande nicht bekannt, wohl aber kennen wir gut charakterisierte Salze, welche sich von ihr ableiten. Außerdem gibt es noch Salze der gleichfalls in freiem Zustande nicht bekannten Dichromsäure oder Pyrochromsäure $Cr_2O_7H_2$, welche man sich theoretisch durch Zusammentreten von 2 Mol. Chromsäure unter Abspaltung von 1 Mol. H_2O entstanden denken kann.

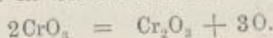


Ihre Konstitution läßt sich durch nachstehende Formel ausdrücken:



$2Cr_2O_3 + 3H_2SO_4 = 2Cr_2(SO_4)_3 + 3H_2O$

Chromtrioxyd, CrO_3 , Chromsäureanhydrid, *Acidum chromicum*, Chromsäure, wird durch Versetzen einer gesättigten Kaliumdichromatlösung mit dem anderthalbfachen Volumen konz. Schwefelsäure erhalten. Nach dem Erkalten der Mischung kristallisiert das Chromtrioxyd in Form dunkelbraunroter Nadeln aus, welche mit konz. Salpetersäure gewaschen und durch Absaugen auf porösen Tonplatten möglichst schnell getrocknet werden. Sie sind in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, die Lösungen reagieren stark sauer. Beim Erhitzen zerfällt das Chromtrioxyd in Sauerstoff und Chromoxyd



Reines Chromsäureanhydrid enthält Schwefelsäure

Reines Chromsäureanhydrid ist nicht hygroskopisch; wenn es dagegen Schwefelsäure enthält, ist es an der Luft sehr leicht zerfließlich. Die sehr stark ätzenden Eigenschaften dieses Körpers, welche seine Verwendung in der Medizin bedingen, machen in seiner Handhabung größte Vorsicht zur Pflicht. Die durch denselben erzeugten Aetzwunden sind sehr schmerzhaft und heilen nur schwierig. Die Aetzwirkung der Chromsäure beruht darauf, daß diese mit Eiweiß eine unlösliche Verbindung eingeht.

$2K_2Cr_2O_7 + 2H_2SO_4 = 2K_2SO_4 + 2H_2CrO_4$

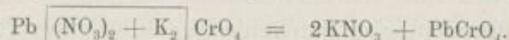
Kaliumchromat, CrO_4K_2 , *Kalium chromicum neutrale* oder *flavum*, gelbes Kaliumchromat. Zur Darstellung wird eine Kaliumdichromatlösung mit so viel Kaliumkarbonat oder Aetzkali versetzt, daß die Lösung eine zitronengelbe Farbe annimmt. Beim Verdunsten hinter-

bleiben undurchsichtige, gelbe, rhombische Kristalle der Zusammensetzung K_2CrO_4 . Diese sind in Wasser leicht, in Alkohol aber nicht löslich. Die wässrige Lösung reagiert schwach alkalisch; durch Zusatz von Säuren nimmt sie rote Färbung an infolge von Bildung des dichromsauren Salzes. — In der Analyse dient das neutrale Kaliumchromat als Indikator bei der maßanalytischen Bestimmung des Silbers und des Chlors. In der Technik ist es durch das an Chromsäure reichere und besser kristallisierende Kaliumdichromat $Cr_2O_7K_2$ fast vollständig verdrängt.

Natriumchromat, CrO_4Na_2 , chromsaures Natrium, wird dem Kaliumchromat analog dargestellt. Es kristallisiert mit $10H_2O$, ist sehr zerfließlich und leicht löslich; da es aus diesem Grunde nur schwer rein zu gewinnen ist, findet es nur ausnahmsweise Verwendung.

Silberchromat, CrO_4Ag_2 , entsteht durch Umsetzen von Silbernitrat mit neutralem Kaliumchromat als roter Niederschlag, der in Salpetersäure und auch in Ammoniak leicht löslich ist. Auf der Erzeugung dieser roten Verbindung beruht die Anwendung des Kaliumchromats als Indikator bei der Silbertitrierung (siehe Maßanalyse).

Bleichromat, CrO_4Pb , chromsaures Blei, *Plumbum chromicum*, entsteht durch Umsetzung löslicher Bleisalze mit chromsauren Salzen als schön gelber Niederschlag.

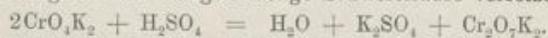


In Säuren, auch Salpetersäure, ist es unlöslich; leicht löslich dagegen in Natron- oder Kalilauge. Unter dem Namen „Chromgelb“ findet es als Malerfarbe und in der Zündholzindustrie ausgedehnte Verwendung.

Baryumchromat, CrO_4Ba , chromsaures Baryum, wird durch Fällen von löslichen Barytsalzen mit chromsauren Salzen erhalten. Es ist ein hellgelber, in stark verdünnten Säuren und in Alkalien unlöslicher Niederschlag. Wird durch Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure zersetzt unter Bildung von Baryumsulfat, bezw. Baryumchlorid oder Baryumnitrat. Technische Verwendung findet das Baryumchromat namentlich in der Zündholzindustrie.

Kaliumdichromat, $Cr_2O_7K_2$, *Kalium dichromicum*, Kaliumbichromat, pyrochromsaures Kalium, saures (rotes) chromsaures Kalium.

Zur Darstellung wird eine Mischung von feingepulvertem Chromeisenstein mit Salpeter und Pottasche längere Zeit bis zum Schmelzen erhitzt. Die Schmelze, welche unlösliches Eisenoxyd und leicht lösliches Kaliumchromat enthält, wird ausgelaugt, und die gelbe Lösung mit der nötigen Menge Schwefelsäure versetzt.



Durch den Säurezusatz geht die Farbe der gelben Lösung in Rot über, und beim Eindampfen werden rote Kristalle der Zusammensetzung $K_2Cr_2O_7$ erhalten.

Das Kaliumdichromat bildet tief gelbrote Kristalle, die beim Er-

hitzen, ohne sich zu zersetzen, zu einer braunen Masse zusammenschmelzen. Es ist in 10 Tl. Wasser gewöhnlicher Temperatur löslich. Die wäßrige Lösung reagiert sauer und nimmt, wenn sie mit Salzsäure angesäuert wurde, beim Erwärmen mit einem gleichen Volumen Alkohol eine dunkelgrüne Farbe an (Reduktion zu Chromchlorid). Leitet man in die wäßrige Lösung des Salzes Schwefelwasserstoff, so wird dieser zu Schwefelsäure oxydiert, die Chromsäure aber zu Chromoxyd reduziert, und man erhält Chromalaun.

Das Kaliumdichromat wurde früher als das saure Salz der Chromsäure angesehen und daher saures chromsaures Kalium genannt. Gegenwärtig aber wird es, trotz seiner sauren Reaktion, als das neutrale Salz der Dichromsäure $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{H}_2$ betrachtet, da es keinen durch Metall vertretbaren Wasserstoff mehr besitzt.

Durch Einwirkung von Alkalien wird es wieder in neutrales Chromat übergeführt.



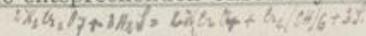
Die Reaktionen dieses Salzes sind im allgemeinen dieselben wie die des neutralen Kaliumchromates.

Seiner stark ätzenden Eigenschaften wegen hat es seinen Platz unter den Separanden gefunden.

Technisch wird das Kaliumdichromat verwendet zur Füllung von sog. gesundheitsunschädlichen galvanischen Elementen (*Grenets* Tauchbatterie), ferner wird es in ausgedehntem Maßstabe benützt bei der Zeugdruckerei und Färberei; bei der Teerfarbenfabrikation und bei der Darstellung von vielen chemischen Produkten. In allen Fällen wird es in Anwendung gezogen wegen seiner Eigenschaft, in saurer Lösung oxydierend zu wirken. Setzt man es einer Lösung von Leim zu, so wird dieser in Wasser unlöslich, wenn er nach dem Trocknen dem Sonnenlicht ausgesetzt wird. (Leimen von Pergamentpapier, Gelatinedruckverfahren.)

Prüfung. Die mit Salpetersäure stark angesäuerte wäßrige Lösung (1:100) soll weder durch Baryumnitrat (Schwefelsäure) noch durch Silbernitrat (Chlor) verändert, noch soll die mit Ammoniak versetzte wäßrige Lösung durch Ammoniumoxalat getrübt werden (Calciumsalze).

Alle Chromsäureverbindungen können in saurer Lösung durch Reduktionsmittel (z. B. Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, Zinnchlorür, Alkohol) in die entsprechenden Chromoxydverbindungen übergeführt werden.



Reaktionen auf Chromoxydverbindungen.

Durch Ammoniak wird ein graugrüner Niederschlag von Chromhydroxyd erzeugt. — Beim Schmelzen mit Soda und Salpeter

werden sie in chromsaure Salze übergeführt; die Schmelze ist gelb gefärbt. Nach dem Ansäuern der letzteren mit Essigsäure bringt Bleiacetat einen gelben Niederschlag hervor.

Über Chromylchlorid CrO_2Cl_2 / F. W. Schmidt 1895 Ann. 1.

Reaktionen auf Chromsäureverbindungen.

Silbernitrat erzeugt in neutralen Lösungen rotes Silberchromat CrO_4Ag_2 , das in konzentrierter Salpetersäure und auch in Ammoniak löslich ist. — Bleinitrat gibt gelben Niederschlag von Bleichromat CrO_4Pb , der in Salpetersäure und Essigsäure unlöslich, in ätzenden Alkalien löslich ist.

Baryumchlorid bewirkt Bildung von gelbem unlöslichen Baryumchromat CrO_4Ba . — Durch Reduktionsmittel werden alle Verbindungen der Chromsäure in sauren Lösungen in die entsprechenden Chromoxydverbindungen übergeführt und geben dann auch deren Reaktionen.

Kobalt.

2. Element
Cobaltum. Co = 59,0.

Das Kobalt findet sich in der Natur hauptsächlich als Speiskobalt CoAs_2 und als Kobaltglanz CoS_2 . CoAs_2 , meist von Nickel begleitet.

Das metallische Kobalt, *Cobaltum*¹⁾, wird durch Reduktion des Kobaltoxyduls mit Kohle im Wasserstoffstrome, auch nach dem Thermitverfahren (s. S. 235) erhalten. Es ist fast silberweiß, mit einem Stich ins Rötliche, und besitzt großen Glanz und außerordentliche Härte. Sein spez. Gewicht ist etwa 8,5. Es wird vom Magneten angezogen, aber schwächer als Eisen. Gegen Luft, Wasser und verdünnte Säuren ist es ziemlich beständig, nur von Salpetersäure wird es leicht zu salpetersaurem Kobaltoxydul gelöst.

Die beständigen und wichtigsten Salze des Kobalts leiten sich von dem Kobaltoxyd oder Kobaltoxydul CoO her; sie werden Kobalto- oder Kobaltoxydulsalze genannt und sind in wasserhaltigem Zustande durchweg pfirsichrot, in wasserfreiem Zustande blau gefärbt. Die den Eisenoxydsalzen entsprechenden Kobaltisalze leiten sich vom Kobaltioxyd Co_2O_3 ab, sind aber weniger gut bekannt.

Kobaltochlorid, CoCl_2 , Kobaltchlorür, wird durch Auflösen von Kobaltoxydul in Salzsäure erhalten und kristallisiert mit $6\text{H}_2\text{O}$ in pfirsichroten Prismen. In wasserfreiem Zustande ist es blau.

Lösungen dieses Salzes finden gelegentlich als sympathetische Tinte Verwendung. Schreibt man nämlich mit einer dünnen Auflösung des Kobaltochlorides auf Papier, so sind die Schriftzüge fast unsichtbar, durch bloßes Erwärmen aber treten sie in blauer Farbe hervor und verschwinden allmählich wieder unter dem Einfluß

¹⁾ Mit dem metallischen Kobalt ist nicht zu verwechseln der „Scherbenkobalt“, welcher nach S. 112 aus metallischem Arsen besteht.

der Luftfeuchtigkeit. — Die sog. Barometerblumen bezw. Wetterbilder sind gleichfalls mit diesem Salze imprägniert. In trockener Luft nehmen sie blaue Färbung an, die bei zunehmender Feuchtigkeit wieder in Blaufärbung übergeht.

Kobaltohydroxyd, $Co(OH)_2$, Kobaltoxydulhydrat, wird aus Kobaltosalzlösungen durch ätzende Alkalien als roter, an der Luft infolge Oxydation sich bald bräunender Niederschlag erhalten. In Säuren ist es leicht löslich.

Kobaltooxyd, CoO , Kobaltoxydul, wird durch Glühen von Kobaltohydroxyd bei Luftabschluß als ein grünliches Pulver erhalten. Es hat die wertvolle Eigenschaft, Glasflüsse schön blau zu färben, und findet aus diesem Grunde ausgedehnte Verwendung als blaue Schmelzfarbe für Glas und Porzellan. Die in der Analyse zur Beobachtung der Flammenfärbungen gebrauchten Kobaltgläser verdanken ihre blaue Färbung gleichfalls dem Kobaltooxyd.

Kobaltonitrat, $Co(NO_3)_2$, *Cobaltum nitricum oxydulatum*, salpetersaures Kobaltoxydul, ist das am meisten gebrauchte Kobaltsalz. Es wird durch Auflösen von Kobaltoxydul in verdünnter Salpetersäure erhalten und kristallisiert aus Wasser mit $6H_2O$ in pfirsichroten Prismen. Es wird gleichfalls zu sympathetischen Tinten und namentlich in der Lötrohranalyse benützt (s. diese).

Kobaltosulfid, CoS , Schwefelkobalt, fällt als schwarzes Pulver durch Versetzen von Kobaltsalzlösungen mit Schwefelalkalien (Schwefelammonium) aus und ist in allen konz. Mineralsäuren leicht löslich.

Zur Oxydreihe gehört das:

Kobaltinitrit-Kaliumnitrit, $Co(NO_2)_2 \cdot 3KNO_2 + xH_2O$, Salpetrigsaures Kobaltoxydkalium. Dasselbe scheidet sich als gelbes, spezifisch schweres Kristallpulver ab, wenn man zu einer mit Essigsäure stark angesäuerten Kobaltsalzlösung eine konzentrierte Kaliumnitritlösung zusetzt. Es wird alsdann das Kobaltosalz zunächst oxydiert, in Kobaltinitrit übergeführt, welches sich mit dem Kaliumnitrit zum obigen Doppelsalz verbindet. Dient zur analytischen Unterscheidung des Kobalts vom Nickel und wird außerdem auch therapeutisch angewendet.

9. April, qual. Analyse S. 65. Reaktionen auf Kobaltverbindungen.

Durch Kalihydrat wird aus den Salzlösungen blaues, bald grünlich werdendes Kobaltohydroxyd $Co(OH)_2$ gefällt. Durch Ammoniak wird zunächst blaviolett Kobaltohydroxyd gefällt, welches im Ueberschuß des Ammoniaks mit pfirsichroter bis blauer Farbe löslich ist. — Kaliumnitrit fällt aus stark essigsäuren Lösungen gelbes salpetrigsaures Kobaltoxydkalium $Co(NO_2)_2 \cdot 3KNO_2 + xH_2O$. — Die Phosphorsalzperle wird von allen Kobaltverbindungen intensiv blau gefärbt. — Schwefelammonium bringt einen schwarzen Niederschlag von Kobaltosulfid CoS hervor, der nur in konz. Mineralsäuren löslich ist.

Handwritten notes:
Kobaltlösung in gelber oder violetter Lösung...
Kaliumnitrit fällt...
Schwefelammonium...
Phosphorsalzperle...

Nickel. *1, 9. 1000.*

Niccolum. Ni = 58,7.

Im gediegenen Zustande findet es sich nur in Meteorsteinen, in Verbindung mit anderen Elementen kommt es vor, und zwar immer von Kobalt begleitet, im KupfERNickel NiAs und im Nickelglanz NiS₂. NiAs₂. — Fundorte der Nickelerze sind namentlich: der Harz, das Erzgebirge, Schlesien, Thüringen, Steiermark und Schweden.

Die metallurgische Abscheidung des Nickelmetalles ist ein sehr komplizierter Prozeß, dessen Erläuterung hier zu weit führen würde. In reinem Zustande erhält man es durch starkes Glühen von Nickeloxalat im Wasserstoffstrom, ferner erhält man es durch elektrolytische Scheidung der Nickelsalze.

Das Nickel ist ein grauweißes Metall und besitzt magnetische Eigenschaften, aber in schwächerem Maße als das Eisen. Sein spez. Gewicht schwankt je nach der Bearbeitung zwischen 8,8 und 9,1. Im Handel kommt es in würfelförmigen Stücken vor, die stets geringe Mengen von Kupfer, Eisen, Wismut enthalten. — An der Luft bleibt es unverändert, und dieser Umstand, sowie die hohe Politurfähigkeit des Nickels haben die ausgedehnte technische Verwendung desselben veranlaßt. Von Salzsäure und Schwefelsäure wird es nur wenig angegriffen, leicht dagegen löst es sich in Salpetersäure.

Geschmolzenes Nickel ist brüchig und nicht dehnbar. Durch einen Zusatz von 1/2% Magnesium wird dieser Uebelstand beseitigt und man erhält ein walzbares und schiedbares Metall, welches sich sogar mit Eisen zusammenschweißen läßt. — In großem Maßstabe werden gegenwärtig nickelplattierte Eisenbleche in der Weise dargestellt, daß Blöcke von Stahl oder Eisen auf einer Seite oder beiderseitig mit dicken Nickelblechen zusammengeschweißt und dann noch glühend ausgewalzt werden. Vermöge seiner Dehnbarkeit wird das Nickel selbst auf den feinsten Blechen als gleichmäßiger, mechanisch nicht zu trennender Ueberzug über das Eisen verteilt.

Die bedeutendste Verwendung findet das Nickel als Münzmetall. Die deutschen Reichsmünzen bestehen aus einer Legierung von 25% Nickel und 75% Kupfer. Der hohe Wert des Nickels, sowie der Umstand, daß die Herstellung geeigneter Legierungen große Erfahrung erfordert, daß ferner zum Prägen der Nickelmünzen sehr starke Maschinen nötig sind, lassen es zu diesem Zwecke besonders geeignet erscheinen, indem dadurch eine gewisse Garantie gegen Falschmünzerei geboten wird. — Neusilber besteht aus 50% Kupfer, 25% Nickel und 25% Zink. *kleine Münze*

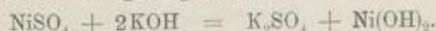
Zur Vernickelung auf galvanischem Wege dient ein Bad von Nickelammoniumsulfat.

Verbindungen des Nickels.

Das Nickel gibt zwei Verbindungen mit Sauerstoff: NiO Niccoloxyd (Nickeloxydul) und Ni₂O₃ Niccolioxyd (Nickeloxyd). Die Salze leiten sich jedoch sämtlich von dem Niccolooxyd NiO ab.

Niccolooxyd, NiO, wird als graugrünes, in Säuren leicht lösliches Pulver durch Erhitzen von Niccolokarbonat bei Luftabschluß erhalten. Durch starkes Glühen im Wasserstoffstrome wird es zu Metall reduziert.

Niccolohydroxyd, Ni(OH)₂, wird als apfelgrüner Niederschlag durch Alkalien aus Nickelsalzlösungen gefällt.



Es ist in Ammoniak leicht löslich; beim Erhitzen spaltet es sich in H_2O und NiO .

Niccolochlorid, $NiCl_2$, wird durch Auflösen von Nickel in Königswasser erhalten. Es kristallisiert aus der wässrigen Lösung mit 6 Mol. H_2O in Form grüner monokliner Prismen, die in Wasser leicht löslich sind. In wasserfreiem Zustande ist das Salz gelb.

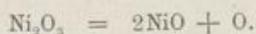
Niccolosulfat, $NiSO_4$, wird durch Auflösen von Niccolooxyd in verdünnter Schwefelsäure erhalten. Aus der wässrigen Lösung kristallisiert es mit 7 Mol. H_2O in grünen rhombischen Prismen und ist mit Magnesiumsulfat isomorph.

Niccoloammoniumsulfat, *Niccolo-Ammonium sulfuricum*, $NiSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$. Wird durch Zusammenkristallisieren von Niccolosulfat mit Ammoniumsulfat dargestellt. Ist die dem Mohrschen Salz entsprechende Nickelverbindung. Grüne Kristalle, namentlich zu galvanischen Nickelbädern verwendet.

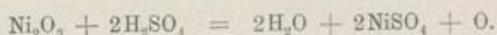
Niccolonitrat, $Ni(NO_3)_2$, entsteht durch Lösen von Nickel oder Niccolooxyd in Salpetersäure. Aus der wässrigen Lösung kristallisiert es mit 6 Mol. H_2O in smaragdgrünen, leicht löslichen und zerfließlichen Prismen, bei vorsichtigem Erhitzen geht es in Niccolioxyd Ni_2O_3 über, welches durch stärkeres Glühen in Sauerstoff und Niccolooxyd zerfällt.

Niccolosulfid, NiS , Schwefelnickel, wird durch Schwefelammonium aus Nickelsalzlösungen in Form eines schwarzen Niederschlags gefällt, der in konz. Mineralsäuren leicht löslich ist. In gelbem Schwefelammonium lösen sich gleichfalls geringe Mengen dieser Verbindung auf und erteilen der Lösung eine braune Färbung.

Niccolioxyd, Ni_2O_3 , entsteht durch vorsichtiges Erhitzen von Niccolonitrat als schwarzes Pulver, welches bei stärkerem Glühen unter Sauerstoffabgabe in Niccolooxyd übergeht, s. oben.



Salze, welche sich von diesem Oxyd ableiten ließen, sind nicht bekannt. Beim Behandeln mit Säuren entstehen vielmehr unter Freiwerden von Sauerstoff stets Salze der Niccolo- oder Oxydulreihe, z. B.



Reaktionen auf Nickelverbindungen.

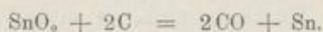
P. Trautw., qualit. Analyse 4. 86.
Kaliumhydroxyd bringt in Nickelsalzlösungen einen apfelgrünen Niederschlag von Niccolhydroxyd $Ni(OH)_2$ hervor, der in Ammoniak leicht löslich ist. — Schwefelammonium fällt schwarzes, in Essigsäure unlösliches Niccolosulfid NiS . — Die Phosphorsalzperle wird gelb gefärbt, die Färbung ist auch nach dem Erkalten beständig.

*Beim Erhitzen z. B. in 200°C. in Ammonium fällt Hydroxyd $Ni(OH)_2$. Wird in einem Gemisch von H_2 und N_2 erhitzt, so geht es in Ni_3 über.
Einkristalle fallen gelblich, beim Erhitzen in 200°C. geht es in schwarzes Ni_2O_3 über, welches sich in H_2 auflöst.
 $2Ni(OH)_2$ zerfällt in Ni_2O_3 und H_2O .
 $Ni_2(OH)_2 + 2H_2SO_4 + 2O = Ni_2O_3 + 5H_2O + 4BeSO_4$ (beim Erhitzen von $Ni_2(OH)_2$ in H_2)*

Zinn.Stannum. Sn = 118,5. *6, H. v. d. W.*

Das Zinn kommt in der Natur hauptsächlich als Zinnstein SnO_2 vor; Hauptfundorte sind in Europa das Erzgebirge und Cornwallis, außerhalb Europas Malakka, Banka und Biliton. *Handwritten note: Zinnstein SnO₂*

Zinnreiche Erze können direkt verhüttet werden, zinnarme werden zunächst gemahlen und geschlämmt. Bei dieser letzten Operation gelingt es, das Zinndioxyd auf Grund seines spez. Gewichtes von anderen Oxyden zum größten Teile zu trennen. Das auf diese Weise angereicherte Erz wird, um Eisen, Kupfer und Wismut der Hauptsache nach zu entfernen, mit Salzsäure ausgezogen und schließlich unter Zusatz von Kohle in Schachtöfen reduziert.



Das erhaltene rohe oder Werkzinn ist stets noch mit anderen Metallen verunreinigt und wird, um es von diesen zu trennen, langsam zum Schmelzen gebracht. Das leicht schmelzbare Zinn fließt ab, während eine schwer schmelzbare, die verunreinigenden Metalle (Kupfer, Eisen, Arsen) enthaltende Legierung zurückbleibt.

Das reinste im Handel vorkommende Zinn ist das von Banka, Malakka und Biliton.

Das Zinn ist von fast silberweißer Farbe, mit einem Stich ins Bläuliche, und besitzt starken Metallglanz. Es hat ein kristallinisches Gefüge; das beim Biegen eines nicht gehämmerten (d. i. gegossenen) Zinnstabes entstehende, Zinngeschrei genannte Geräusch rührt davon her, daß die einzelnen Kristalle sich aneinander reiben. Das kristallinische Gefüge läßt sich auch sehr schön durch Anätzen mit Säuren (Salzsäure) zeigen; ein so behandeltes Zinn heißt „moiriert“.

Das Zinn hat das spez. Gewicht = 7,3 und ist nächst dem Blei das weichste unter den Schwermetallen. Es ist außerdem leicht schmelzbar (bei 232°C .) und läßt sich zu dünnen Blättchen auswalzen (Zinnfolie oder Stanniol).

Bei gewöhnlicher Temperatur bleibt es an der Luft unverändert und *Sn in HCl* ist auch gegen chemische Einflüsse ziemlich widerstandsfähig. Dieser Umstand bedingt seine Anwendung zum Verzinnen von kupfernen und eisernen Kochgefäßen, ferner zum Verzinnen von Eisenblech und Draht, aus dem gleichen Grunde dient das Stanniol zum Verpacken von Konsumartikeln, z. B. Schokolade, Tee, Tabak, Käse u. a. Außerdem wird die Zinnfolie noch in Verbindung mit Quecksilber als Spiegelbelag benützt.

Bei starker Kälte, etwa unter -30°C ., wird das Zinn kristallinisch und zerfällt dann. Dieser Vorgang heißt „Zinnpest“.

Verzinnungen dürfen nicht mehr als 1% Blei enthalten, ebenso darf Stanniol, welches zum Verpacken von Nahrungs- und Genußmitteln dient, nicht mehr als 1% Blei enthalten. — Eß-, Trink- und Kochgeschirre dürfen nicht aus Legierungen hergestellt oder damit gelötet sein, welche in 100 Tl. mehr als 10 Tl. Blei enthalten. Reichsgesetz vom 25. Juni 1887.

An der Luft erhitzt, verbrennt das Zinn zu Stannioxyd SnO_2 , in Salzsäure löst es sich beim Erwärmen unter Wasserstoffentwicklung zu

Stannochlorid SnCl_2 . — $\text{Sn} + 2\text{HCl} = \text{SnCl}_2 + \text{H}_2$. — Von starker Salpetersäure wird es zu Stannioxyd SnO_2 oxydiert.

Zinnlegierungen: Lösselthl. 17. Sn mit 1/2-1/3 Zinn. Vanadylchlorid: Zinn + Vanad. Fortwährentalt. 27. Zinn 17. B. des Zinnchlorids eine Stannioxydchlorid.

Verbindungen des Zinns.

Das Zinn gibt mit Sauerstoff zwei Verbindungen: SnO Stannoxyd oder Zinnoxidul und SnO_2 Stannioxyd oder Zinnoxid. Beide Verbindungen bilden mit Säuren Salze. Die vom Stannoxyd SnO sich ableitenden werden Stanno- oder Zinnoxidulsalze genannt, die vom Stannioxyd derivierenden heißen Stanni- oder Zinnoxidsalze.

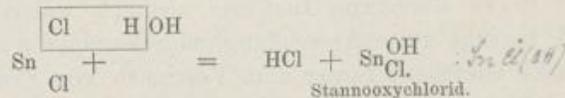
Das Stannioxyd SnO_2 verbindet sich außerdem noch mit ätzenden Alkalien zu salzartigen Verbindungen, es verhält sich diesen gegenüber also wie ein Säureanhydrid (etwa wie CO_2 oder SiO_2).



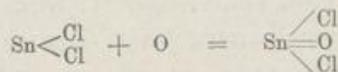
Aus diesem Grunde pflegt man das Stannioxyd SnO_2 auch als Zinnsäureanhydrid zu bezeichnen; die von demselben sich ableitenden Salze heißen Stannate.

Stanno- oder Zinnoxidulverbindungen.

Sn + 2HCl = SnCl₂ + H₂ Stannochlorid, SnCl_2 , *Stannum chloratum*, Zinnchlorür, wird durch Auflösen von metallischem Zinn in heißer konz. Salzsäure erhalten. Aus der wäßrigen Lösung kristallisiert es mit 2 Mol. H_2O in kleinen Nadeln oder großen Kristallen, die an der Luft leicht zu einer weißgelben Salzmasse zerfließen. In wenig Wasser löst es sich unverändert auf; durch Zusatz von viel Wasser aber wird es ähnlich wie die entsprechenden Wismut- und Antimonverbindungen in unlösliches basisches Salz (Stannoxychlorid) verwandelt



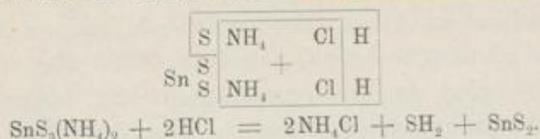
Das Stannochlorid absorbiert sowohl in fester Form wie in Lösung energisch Sauerstoff, indem es dabei in Stannioxychlorid SnCl_2O übergeht



Geht diese Reaktion bei Anwesenheit von freier Salzsäure vor sich, so wird aus dem Stannioxychlorid Stannichlorid SnCl_4 gebildet.



Aus dieser Lösung wird aber durch verdünnte Säuren nicht mehr das braune Stannosulfid SnS , sondern das gelbe Stannisulfid SnS_2 gefällt.



Stanni- oder Zinnoxidverbindungen.

Stannichlorid, SnCl_4 , *Zinnchlorid*, *Zinntetrachlorid*, wird durch Auflösen von Zinn in Königswasser oder durch Einwirkung von Chlor auf erhitztes Zinn oder auf Stannochlorid erhalten. In wasserfreiem Zustande ist es eine an der Luft stark rauchende Flüssigkeit mit stark ätzenden Eigenschaften, welche begierig Feuchtigkeit anzieht und dadurch schließlich zu einer kristallinischen Masse, Zinnbutter genannt, $\text{SnCl}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ erstarrt. Mit einigen Metallchloriden (NaCl , KCl), auch mit Ammoniumchlorid, gibt das Stannichlorid gut kristallisierende Doppelsalze. Eins der wichtigsten ist das in der Färberei als Beizmittel viel gebrauchte Pinksalz $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$, das durch Kristallisieren berechneter Mengen Stannichlorid und Ammoniumchlorid erhalten wird.

Die entsprechenden Brom- und Jodderivate SnBr_4 und SnJ_4 sind bekannt, aber für uns unwichtig.

Stannioxyd, SnO_2 , *Stannum oxydatum*, *Cinis Jovis*, Zinn-dioxyd, Zinnsäureanhydrid, kommt in der Natur im Zinnstein vor. Künstlich wird es als amorphes weißes, oder gelbliches Pulver durch Erhitzen von Zinn (daher der Name Zinnasche) oder durch Glühen der Zinnsäuren (s. diese) an der Luft erhalten. In Säuren ist es unlöslich, dagegen löst es sich in heißer Kali- oder Natronlauge und wird beim Schmelzen mit festem Kalium- oder Natriumhydroxyd (KOH oder NaOH) in lösliche Salze (Stannate) verwandelt.

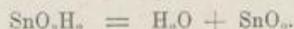
Das Stannioxyd selbst ist so gut wie unerschmelzbar, es wird aber von Glasflüssen aufgenommen und macht dieselben undurchsichtig. Aus diesem Grunde dient es zur Darstellung von Milchglas und Emailen. Das Email der gegenwärtig so beliebten emaillierten eisernen Kochgeschirre enthält beispielsweise stets Stannioxyd. — Es findet außerdem Verwendung als Schleif- und Poliermittel, z. B. zum Polieren von Marmor und Glas.

Das normale Hydrat des Stannioxydes, welchem die Formel $\text{Sn}(\text{OH})_4$ zukommen würde, ist wenig bekannt; besser kennt man ein inneres Anhydrid desselben von der Zusammensetzung SnO_3H_2 und zwar in zwei Modifikationen: als Zinnsäure und als Metazinnsäure.

Zinnsäuren, SnO_3H_2 a) Gewöhnliche (oder α -) Zinnsäure. Diese fällt beim Versetzen von Stannichloridlösung mit Ammoniak als weißer gallertartiger Niederschlag aus; in Wasser ist derselbe etwas löslich.

leicht löslich in Salzsäure oder Salpetersäure und auch in ätzenden Alkalien (KOH, NaOH), mit welchen gut kristallisierende zinnsaure Salze oder Stannate entstehen, z. B. SnO_3Na_2 .

Beim Glühen zerfällt dieser Körper in Wasser oder Stannioxyd.

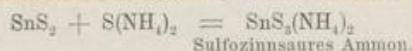


b) Metazinnsäure entsteht aus der gewöhnlichen Zinnsäure, wenn dieselbe längere Zeit unter Wasser aufbewahrt wurde, oder durch Behandeln von Zinn mit starker, heißer Salpetersäure. Sie stellt ein amorphes, weißes Pulver dar, welches in Wasser, sowie in Salzsäure und Salpetersäure unlöslich ist und auch von ätzenden Alkalien viel schwieriger gelöst wird als die gewöhnliche Zinnsäure. Die Salze der Metazinnsäure kristallisieren entweder schwierig oder gar nicht. Beim starken Glühen gibt sie gleichfalls Stannioxyd SnO_2 .

Handwritten notes:
 $\frac{\text{H}_2\text{SnO}_3}{\text{Sn}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O}}$
 $\frac{\text{Sn}}{\text{O}_2} = \frac{9}{16}$
 $\frac{\text{O}_2}{\text{Sn}} = \frac{16}{9}$

Von den Salzen der Zinnsäuren ist das wichtigste das Natriumstannat oder Zinnsäurenatrium $\text{SnO}_3\text{Na}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, welches unter dem Namen Präpariersalz Verwendung als Beize in der Färberei findet.

Stannisulfid, SnS_2 , Zinnsulfid, Zweifach-Schwefelzinn, gelbes Schwefelzinn, wird durch Fällen einer sauren Stannisalzlösung (Pinksalz) mit Schwefelwasserstoff als amorphes gelbes Pulver erhalten, welches in starker Salzsäure löslich ist. Von dem braunen Stannosulfid SnS unterscheidet es sich dadurch, daß es sowohl in einfachen als auch in mehrfachen Schwefelalkalien unter Bildung von zinnsulfosauren Salzen löslich ist.



Außer dieser amorphen Modifikation ist noch kristallisiertes Stannisulfid unter dem Namen Musivgold (*Aurum musicum*) bekannt. Dasselbe wird erhalten durch Erhitzen eines gepulverten Amalgams aus 12 Tl. Zinn und 6 Tl. Quecksilber mit 7 Tl. Schwefel und 3–6 Tl. Ammoniumchlorid in einem Sublimierkolben. Zunächst entweicht Ammoniumchlorid, alsdann sublimiert Merkurisulfid (Zinnober), und auf dem Boden bleibt das Musivgold zurück. Dasselbe bildet glänzende Schuppen von goldartigem Aussehen. Von der amorphen Modifikation unterscheidet es sich durch die Unlöslichkeit in Salpetersäure und in Salzsäure, verhält sich im übrigen chemisch der ersteren analog. Früher wurde es vielfach zur „unechten Vergoldung“ von Holz etc. benützt, gegenwärtig ist es durch die Bronzepulver fast vollständig verdrängt.

Handwritten note:
 1. Analyse, qualitat. Analyse
 7. 79.

Reaktionen auf Zinnverbindungen.

Alle Zinnverbindungen geben bei der Reduktion vor dem Lötrohr auf Kohle ein weißes, dehnbares Metallkorn. — In der Oxydationsflamme geben sie einen weißen, nicht flüchtigen Beschlag (SnO_2).

Handwritten note:
 wie Metallpulver beschaffen, geben sie in Lötflamme auf Kohle ein weißes Metallkorn.

Die Stannoverbindungen werden in saurer Lösung durch Schwefel-

wasserstoff als braunes Stannosulfid SnS gefällt, welches in konzentrierter Salzsäure und auch in gelbem Schwefelammonium löslich ist. — Sie sind ferner energische Reduktionsmittel, reduzieren z. B. Silber- und Quecksilbersalze zu den betreffenden Metallen.

Die Stannverbindungen werden in saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff als gelbes Stannisulfid SnS_2 gefällt, welches in konzentrierter Salzsäure und auch in Schwefelammonium löslich ist. Sie haben keine reduzierenden Eigenschaften.

Handwritten notes:
^{Handlung, z. B. Kalk, des Stannosulfids bilden nach Pt/Pt₂}
^{in saurer Lösung löst sich in Ammoniumchlorid}
^{Handlung, z. B. Kalk, des Stannosulfids bilden nach Pt/Pt₂}
^{in saurer Lösung löst sich in Ammoniumchlorid}
^{Handlung, z. B. Kalk, des Stannosulfids bilden nach Pt/Pt₂}
^{in saurer Lösung löst sich in Ammoniumchlorid}

Platin.

Platinum. Pt = 194,8. $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$ reibig.

Das Platin kommt mit den ihm verwandten Metallen: Palladium, Rhodium, Rhutenium, Osmium und Iridium in gediegenem Zustande im Platinerz vor, das im angeschwemmten Lande und im Flußsand im Ural, sowie in Kolumbia, Peru, Brasilien, Kalifornien gefunden wird. Außer den genannten Metallen enthält das Platinerz stets noch Gold, Kupfer und Eisen.

Die Verarbeitung der Erze geschieht in den sog. Platinschmelzen — in Deutschland existieren solche Etablissements zu Hanau — in der Weise, daß die Erze zunächst mit kaltem verdünntem Königswasser behandelt werden, wodurch Gold, Kupfer und Eisen in Lösung gehen. Der Rückstand wird in konzentriertem heißem Königswasser gelöst und mit Salzsäure mehreremals eingedampft. Die so erhaltenen Chloride werden in Wasser gelöst und mit Ammoniumchlorid versetzt. Es entsteht die unlösliche Verbindung Ammoniumchlorid-Platinchlorid oder Platinsalmiak $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ mit geringen Mengen der entsprechenden Iridiumverbindung, während die Chloride der übrigen Metalle gelöst bleiben. Beim Glühen des Platinsalmiaks hinterbleibt metallisches Platin als sog. Platinschwamm. Derselbe wird rotglühend unter starkem Drucke gepreßt und dann entweder wiederholt ausgeschmiedet oder im Kalktiegel mittels des Knallgasgebläses geschmolzen.

Das Platin ist ein (grünlich) weißes Metall, sein spez. Gewicht ist = 21,4. Es ist in reinem Zustande ziemlich weich, sehr zähe und geschmeidig und läßt sich zu dünnem Draht ausziehen und zu dünnem Blech auswalzen. In hell rotglühendem Zustande ist es schiedbar und schweißbar, wird aber selbst durch Weißglut noch nicht zum Schmelzen gebracht. Sein Schmelzpunkt liegt bei etwa 1780° C., eine Temperatur, die durch das Knallgasgebläse oder im elektrischen Flammenbogen erreicht werden kann.

Iridiumhaltiges Platin ist hart und spröde, daher für die Herstellung chemischer Geräte, welche biegsam sein sollen, nicht zu empfehlen.

An der Luft ist das Platin bei jeder Temperatur beständig; von Säuren wird es nicht angegriffen, dagegen wird es von Königswasser und solchen Flüssigkeiten, welche Chlor entwickeln, gelöst. Ebenso wird es von ätzenden Alkalien, namentlich in der Rotglut, stark angegriffen; man benützt daher zum Schmelzen von Aetzkali und Aetznatron silberne Geräte.

Die große Beständigkeit des Platins gegen chemische Einflüsse, der Umstand, daß es hohen Temperaturen ohne jeden Nachteil ausgesetzt werden kann, haben dasselbe zu einem wertvollen Material für chemische Gerätschaften gemacht. Schalen, Tiegel, Spatel, Retorten von Platin sind gegenwärtig unentbehrliche Ausstattungsgegenstände jedes chemischen Laboratoriums. In den Schwefelsäurefabriken geschieht das Eindampfen der Kammer Säure gleichfalls in großen Platinkesseln. — Wer jedoch seine Platingerätschaften schonen will, hat nachstehende Winke zu beherzigen:

Viele Schwermetalle, wie Quecksilber, Silber, Blei, Wismut, Zinn, Zink, Kadmium, bilden mit Platin leicht schmelzbare Legierungen. Ferner verbinden sich mit Platin direkt Schwefel, Phosphor, Arsen. Gemische von Kieselsäure und Kohle greifen Platin stark an unter Bildung von brüchigem Silizium- und Kohlenstoffplatin. Durch Kohlenstoffaufnahme wird Platin rauh und spröde unter Bildung von Kohlenstoffplatin: es darf daher nicht in rußender (leuchtender) Flamme erhitzt werden. — Daß es vor Königswasser und Chlor entwickelnden Flüssigkeiten und vor ätzenden Alkalien behütet werden muß, ergibt sich aus dem Vorhergehenden von selbst. — Um Platingerätschaften zu reinigen, scheuert man sie mit Seesand blank, unter Umständen erhitzt man auch vorher in ihnen saures Kaliumsulfat bis zur hellen Rotglut.

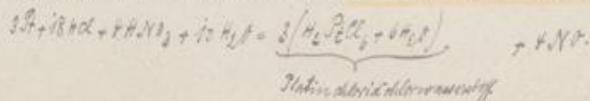
Fein verteiltes Platin kennt man in zwei Formen: als Platinmohr und als Platinschwamm. Ersteres wird erhalten durch Reduktion einer Platinchloridlösung durch Zink; es bildet ein lockeres, schwarzes Pulver. Letzterer resultiert beim Glühen von Platinsalmiak als eine graue, schwammartige Masse. Beide Modifikationen haben die Eigenschaft, Gase — namentlich Sauerstoff — in großen Mengen an ihrer Oberfläche zu verdichten, wodurch die Reaktionsfähigkeit dieser Körper bedeutend gesteigert wird. Am bekanntesten ist die Anwendung des Platinschwammes bei der *Döbereinerschen* Zündmaschine.

Der in der Schwefelsäurefabrikation benützte platinirte Asbest wird erhalten, indem man Asbest mit Platinchlorid tränkt und nach dem Trocknen im Wasserstoffstrome glüht.

Das Platin gibt zwei Reihen von Verbindungen, welche den Typen PtX_2 und PtX_4 analog zusammengesetzt sind. Für unsere Zwecke kommen nur einige Verbindungen in Betracht.

Platinchlorid, $PtCl_4$, kann dargestellt werden, entbehrt aber für uns der Wichtigkeit. Hofmann u. Wille, Platinchlorid-Silberwasserstoff mit 2 mol. Silbernitrat. Aus Mischung erhielt ein Gemisch aus Platinchlorid-Silberchlorid 2 Silberchlorid, welches mit Silber aus Lösung von $PtCl_4$ zerfällt.

Platinchlorwasserstoff, $PtCl_4H_2$, *Platinum chloratum acidum*, gewöhnlich „Platinchlorid“ genannt. Löst man Platin in Königswasser auf und dampft die Lösung zur Vertreibung der Salpetersäure mehrmals mit Salzsäure ein, so erhält man einen gelbroten kristallinischen Rückstand, welcher gewöhnlich, aber fälschlich „Platinchlorid“ genannt wird. Tatsächlich ist die Substanz eine Verbindung von Platinchlorid mit Chlorwasserstoff, welche wissenschaftlich als Platinchlorwasserstoff $PtCl_4H_2$

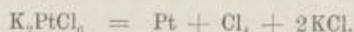


zu bezeichnen ist. Der Platinchlorwasserstoff ist eine zweibasische Säure. Beide Wasserstoffatome sind durch Metall vertretbar.

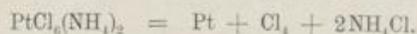
Das Kaliumsalz, ferner das Ammoniumsalz dieser Säure sind in Wein-
geist unlöslich, während das Natriumsalz darin löslich ist.

Von Wichtigkeit ist auch, daß diese Säure mit den meisten Alkaloiden
Salze eingeht, deren allgemeine Formel $PtCl_6H_2Alk_2$ lautet, wobei unter
Alk. eine einsäurige Base zu verstehen ist.

Kaliumplatinchlorid, $PtCl_6K_2$, fällt aus neutralen oder salzsauren
Lösungen von Kaliumchlorid durch Zusatz von Platinchlorid als kristallini-
scher, gelber Niederschlag. Unlöslich in Alkohol oder in Aether, löslich
in heißem Wasser und kristallisiert aus dieser Lösung in Oktaedern. Zer-
fällt beim Glühen in Platin, Chlor und Kaliumchlorid.



Ammoniumplatinchlorid, $PtCl_6(NH_4)_2$, fällt aus Lösungen von Ammo-
niumchlorid durch Zusatz von Platinchlorid als kristallinischer, gelber
Niederschlag. Unlöslich in Alkohol und in Aether, löslich in heißem
Wasser und kristallisiert aus dieser Lösung in Oktaedern. Zerfällt beim
Glühen in Platin, Chlor und Ammoniumchlorid:



Als Glührückstand hinterbleibt also reines Platin (Platinschwamm).

Natriumplatinchlorid, $PtCl_6Na_2$, entsteht durch Zusammenbringen der
Lösungen von Natriumchlorid und Platinchlorid. Es ist löslich in Alkohol,
leicht löslich in heißem Wasser.

Platinschwamm wird durch Reduktion von Kalium- oder Ammo-
niumchlorid im Wasserstoffstrom in besonders porösem Zustande erhalten.
Anwendung in der Döbereinerschen Zündmaschine, ferner im Kontaktver-
fahren bei der Schwefelsäurefabrikation.

Platinmohr oder Platinschwarz resultiert beim Reduzieren einer
Platinchloridlösung mittels metallischen Zinks.

Bei der Reduktion fällt ein schwarzes Pulver, welches sich in verdünnter Salpetersäure auflöst, während die Lösung gelblich wird. Dieses Pulver ist Platinmohr.

Das Pulver, welches sich bei der Reduktion bildet, ist ein feines Pulver, welches sich in verdünnter Salpetersäure auflöst, während die Lösung gelblich wird. Dieses Pulver ist Platinmohr.

Anhang. *1. Strahl, qual. Analyse S. 2.*

Die Ionentheorie und einiges über wässrige Salzlösungen.

Eine wichtige Gruppe chemischer Verbindungen bilden die Salze. Sie entstehen praktisch durch Sättigen von Säuren mit Basen und umgekehrt. Die Auffassungen über das innere Wesen der Salze (auch der Säuren und Basen) haben im Verlaufe eines Jahrhunderts Wandlungen erfahren, die sich in den letzten Jahren zu einer neuen Theorie, der sog. „Ionentheorie“, verdichtet haben.

Die dualistische (elektrochemische) Theorie von *Berzelius*. Nach der dualistischen oder elektrochemischen Theorie von *Berzelius* wurden die Salze aufgefaßt als bestehend aus einem elektropositiven Bestandteil, der „Base“, und einem elektronegativen Bestandteil, dem „Säureanhydrid“. — Beispielsweise faßte man das Natriumsulfat Na_2SO_4 auf als bestehend aus dem elektropositiven Bestandteil Natriumoxyd Na_2O und dem elektronegativen Bestandteil Schwefelsäure(anhydrid) SO_2 . Deshalb schrieb man dieser Auffassung gemäß die Formel des Natriumsulfats $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SO}_2$ und nannte das Salz „schwefelsaures Natriumoxyd“.

Diese Auffassung hatte sich seit etwa 1818 Geltung verschafft, weil chemische Arbeiten damals vielfach mit Hilfe der Elektrizität ausgeführt wurden, und weil man beobachtet hatte, daß bei der Elektrolyse von Salzen tatsächlich basische und saure Verbindungen auftreten. — So erhält man bei der Elektrolyse einer wässrigen Lösung von Natriumsulfat allerdings einerseits Natriumhydroxyd, andererseits Schwefelsäure.

Die Substitutionstheorie. Die vorerwähnte dualistische Theorie war aber nicht im stande, alle Tatsachen hinreichend zu erklären. — Zudem hatte die organische Chemie seit etwa 1850 ihre Hauptfolge nicht auf elektrochemischem Gebiete, sondern durch Substitution von Elementaratomen durch andersgeartete erungen. Es konnte nicht ausbleiben, daß die „Substitutionslehre“ auch auf die Erklärung anorganischer Vorgänge übertragen wurde.

Man definierte die Säuren als: „Wasserstoffhaltige Verbindungen, deren Wasserstoff leicht gegen Metallatome ausgetauscht (substituiert) werden kann“ (s. S. 21). Die Salze stellte man sich vor als entstanden aus den Säuren durch Ersetzung (Substitution) der vertretbaren Wasserstoffatome durch Metallatome (s. S. 23). — Das Natriumsulfat dachte man sich entstanden aus der Schwefelsäure dadurch, daß die Wasserstoffatome der letzteren durch Natriumatome ersetzt wurden:



Die Ionentheorie. Auch die Substitutionstheorie ist nicht im stande, alle bis jetzt beobachteten Tatsachen genügend zu erklären. Zudem wurden die chemischen Prozesse in der Neuzeit intensiver denn je unter Anwendung elektrischer Hilfsmittel studiert.

Die „Ionentheorie“ knüpft an die alte *Berzelius*sche Theorie an. Sie sagt folgendes: Alle Salze sind „Elektrolyte“, d. h. sie leiten in wässrigen Lösungen den elektrischen Strom, indem sie gleichzeitig durch denselben zerlegt werden. Die Spaltprodukte der Salze, welche, wie wir später sehen werden, schon in der wässrigen, nicht vom elektrischen Strome durchflossenen Lösung vorhanden sind, werden „Ionen“

genannt. Geht der elektrische Strom durch eine wäßrige Salzlösung hindurch, so werden die positiv-elektrischen Spaltprodukte (Ionen) am negativen Pol, die negativ-elektrischen Spaltprodukte aber am positiven Pol abgeschieden. — Aber diese Ionen sind nicht identisch mit den elektropositiven und elektronegativen Bestandteilen der Salze von *Berzelius*. — Dieser Forscher hat damals nur die in die Augen fallenden, größeren Erscheinungen wahrgenommen, der innere Mechanismus der Vorgänge ist von ihm noch nicht beobachtet worden.

Das Natriumsulfat Na_2SO_4 zerfällt, wenn seine Lösung vom elektrischen Strom durchflossen wird, nicht in Natriumoxyd und Schwefelsäure, sondern zunächst in die Ionen Na_2 und SO_4 . — Da das Ion SO_4 nicht beständig ist, so zerfällt es im Momente des Entstehens in Schwefelsäureanhydrid SO_3 + Sauerstoff, und das erstere löst sich in dem vorhandenen Wasser zu Schwefelsäure H_2SO_4 . — Das auftretende Ion Natrium Na_2 aber zersetzt sofort das Wasser unter Entwicklung von freiem Wasserstoff und Bildung von Natriumhydroxyd NaOH (s. S. 33). Hierdurch erklärt es sich, daß der größeren Betrachtung sich nur die sekundären elektrischen Spaltprodukte des Natriumsulfats, nämlich Natriumoxyd und Schwefelsäure, darstellen, während tatsächlich als primäre Spaltprodukte die Ionen Na_2 und SO_4 auftreten.

Aber die modernen Ionen charakterisieren sich noch durch ein anderes Moment. Solange diese Spaltprodukte sich noch in der wäßrigen Lösung befinden, sind sie als elektrisch geladen anzusehen, d. h. das Ion Natrium ist Natriummetall, welches positiv elektrisch geladen ist, also Natrium + positive Elektrizität, das Ion SO_4 ist negativ elektrisch geladen, d. h. SO_4 + negative Elektrizität. Gelangen bei der Elektrolyse die Ionen an den Polen (Elektroden) zur Abscheidung, so haben sie zugleich ihre elektrischen Ladungen an die Elektroden abgegeben, sind nun wieder unelektrisch geworden und können nicht mehr als Ionen bezeichnet werden. Ebenso werden, wenn die Salze aus ihrer Lösung, etwa durch Eindampfen, abgeschieden werden, die entgegengesetzten elektrischen Ladungen neutralisiert, und das resultierende Salz ist nun ebenfalls unelektrisch.

Wollen wir das Wesen der Ionen als elektrisch geladene Spaltprodukte eines Elektrolyten zum Ausdruck bringen, so bezeichnen wir die positiv geladenen Ionen mit Punkten¹⁾, die negativ geladenen Ionen mit Strichen und schreiben demnach das Natriumsulfat als $\text{Na}_2 \cdot \cdot \text{SO}_4''$ und bestehend aus $\text{Na}_2 \cdot \cdot + \text{SO}_4''$.

Wir geben nunmehr die Formeln einiger Salze im Sinne der Schreibweise der Ionentheorie wieder:

$\text{Na} \cdot \text{Cl}'$	$\text{K}_2 \cdot \cdot (\text{SO}_4)''$	$\text{Na} \cdot \text{NO}_3'$
$\text{K} \cdot \text{Cl}'$	$\text{Na}_2 \cdot \cdot (\text{SO}_4)''$	$\text{Ba} \cdot \cdot (\text{NO}_3)_2''$
$\text{Li} \cdot \text{Cl}'$	$\text{Ca} \cdot \cdot (\text{SO}_4)''$	$\text{Sb} \cdot \cdot \cdot (\text{NO}_3)_3'''$
$\text{Ag} \cdot \text{Cl}'$	$\text{Mg} \cdot \cdot (\text{SO}_4)''$	$\text{Fe} \cdot \cdot \cdot (\text{NO}_3)_3'''$

Es hat sich ferner herausgestellt, daß auch die Säuren und Basen als zusammengesetzte (binäre) Verbindungen im Sinne der Ionentheorie aufgefaßt werden müssen, insofern, als auch diese Verbindungen bei der Elektrolyse in charakteristische Spaltprodukte (Ionen) zerfallen und in wäßriger Lösung in diese dissoziiert werden (s. weiter unten).

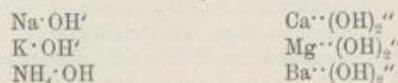
Die Säuren zerfallen bei der Elektrolyse nämlich in das positiv-elektrische Wasserstoff-Ion und in das negativ-elektrische Säure-Ion. Wir geben im folgenden einige der wichtigsten Säuren in ionistischer Schreibweise wieder.

$\text{H} \cdot \text{Cl}'$	$\text{H}_2 \cdot \cdot \text{SO}_4''$	$\text{H}_3 \cdot \cdot \cdot \text{PO}_4'''$
$\text{H} \cdot \text{NO}_3'$	$\text{H}_2 \cdot \cdot \text{CrO}_4''$	$\text{H}_4 \cdot \cdot \cdot \cdot (\text{FeCy}_6)''''$
$\text{H} \cdot \text{Br}'$	$\text{H}_2 \cdot \cdot \text{MnO}_4''$	$\text{H}_2 \cdot \cdot (\text{PtCl}_6)''$
$\text{H} \cdot \text{J}'$	$\text{H}_2 \cdot \cdot \text{CO}_3''$	

¹⁾ Die Anzahl der Punkte und Striche richtet sich nach der Wertigkeit der betreffenden Ionen. Ein Punkt oder Strich entspricht der elektrischen Ladung eines einwertigen Elements oder Radikals, z. B. Na' , NO_3' , zwei Punkte oder Striche bedeuten die Ladung zweier einwertigen oder eines zweiwertigen Elements oder Radikals, z. B. $\text{Ca} \cdot \cdot$ oder SO_4'' u. s. w.

Es ergibt sich hieraus, daß das Wasserstoff-Ion den charakteristischen Bestandteil der Säuren darstellt, der auch die saure Reaktion derselben bedingt, d. h. eine wäßrige Lösung reagiert sauer, welche freie H-Ionen enthält. Und es lautet nunmehr die Definition der Säuren: „Säuren sind Verbindungen, welche Wasserstoff-Ionen abzuspalten vermögen.“

Aber auch die Basen haben sich im Sinne der Ionentheorie als (binär) zusammengesetzte Verbindungen erwiesen. Auch sie zerfallen bei der Elektrolyse in charakteristische Spaltprodukte (Ionen), nämlich in das positiv-elektrische Metall-Ion und das negativ-elektrische „Hydroxyl-Ion“. Wir schreiben demnach die wichtigsten Basen im Sinne der Ionentheorie wie folgt:



und definieren die Basen im Sinne der Ionentheorie „als Verbindungen, welche Hydroxyl-Ionen abzuscheiden vermögen.“

Das „Hydroxyl-Ion“ OH' bedingt die alkalische Reaktion der Basen, d. h. eine Flüssigkeit reagiert alkalisch, welche freie OH'-Ionen enthält.

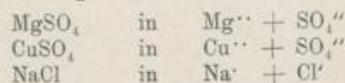
Die Definition der Salze im Sinne der Ionentheorie lautet: Salze sind ionenbildende Verbindungen (Elektrolyte), welche weder H-Ionen noch OH'-Ionen enthalten.

Die Ionen sind diejenigen Bestandteile der Säuren, Basen und Salze, welche bei den chemischen Reaktionen in Wirkung treten. Beispielsweise sind die Reaktionen der Schwefelsäure an das Ion SO₄'', die Reaktionen der Salzsäure an das Ion Cl', diejenigen des Kupfers an das Ion Cu'', diejenigen des Zinks an das Ion Zn'', diejenigen der Cyanwasserstoffsäure an das Ion CN' geknüpft. — Die Ferrocyanwasserstoffsäure gibt weder die Reaktionen des Eisens noch diejenigen der Cyanwasserstoffsäure, weil sie weder das Ion Fe'' (oder Fe''') noch das Ion CN', sondern das Ion Fe(CN)₆'''' enthält, und dieses gibt eben die Reaktionen, welche uns als Reaktionen der Ferrocyanwasserstoffsäure bekannt sind.

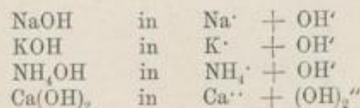
Ueber wäßrige Lösungen im Sinne der Ionentheorie. Wir wissen, daß das Natriumsulfat die Formel Na₂SO₄, die Schwefelsäure die Formel H₂SO₄, das Natriumhydroxyd die Formel NaOH hat. Für die festen (d. h. nicht in Wasser gelösten) Verbindungen bleibt diese Annahme auch heute noch bestehen. Anders ist es, sobald diese Verbindungen in wäßrige Lösungen übergeführt werden.

Löst man nämlich die angegebenen Verbindungen in Wasser, so erfolgt (auch ohne daß durch die Flüssigkeiten ein elektrischer Strom geleitet wird) nach der Ionentheorie eine Spaltung (Dissoziation) in die elektrolytischen Spaltprodukte, die „Ionen“.

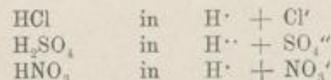
Löst man also Natriumsulfat Na₂SO₄ in Wasser, so wird dieses Salz mehr oder weniger in seine Ionen, d. h. in Na₂'' und SO₄'' gespalten oder dissoziiert. Die analoge Spaltung erleiden alle übrigen Salze:



In der nämlichen Weise werden die Basen bei ihrer Auflösung in ihre Ionen dissoziiert:



Auch die Säuren werden, wenn sie in Wasser gelöst werden, analog in ihre Ionen dissoziiert:



Aber die Ionen sind nicht bloß die Spaltprodukte der Säuren, Basen und Salze, sondern es sind die elektrisch geladenen Spaltprodukte dieser Verbindungen.

d. h. das Ion Na_3^{++} ist Na_3 + positiv-elektrische Ladung, das Ion SO_4^{--} ist SO_4 + negativ-elektrische Ladung.

In dem Augenblick, in welchem bei der Elektrolyse die Ionen an den Polen (Elektroden) zur Abscheidung gelangen, verlieren sie ihre elektrische Ladung und hören auf Ionen zu sein, d. h. sie befinden sich nunmehr wieder im unelektrischen Zustande. — Werden die in einer Salzlösung gelösten Salze durch Eindampfen (oder andere Operationen) wieder in den festen (ungelösten) Zustand übergeführt, so vereinigen sich die entgegengesetzt geladenen Ionen, z. B. $\text{Na}_3^{++} + \text{SO}_4^{--}$, unter Neutralisation der beiden entgegengesetzten Elektrizitäten, und das Resultat ist festes, unelektrisches Na_2SO_4 . —

Wird dieses feste, unelektrische Na_2SO_4 wieder in Wasser gelöst, so erfolgt wiederum Trennung der entgegengesetzten Elektrizitäten, d. h. Dissoziation in die Ionen $\text{Na}_3^{++} + \text{SO}_4^{--}$ mit entgegengesetzter Elektrizität. Die zu dieser Dissoziation erforderliche Arbeit wird durch den Auflösungs Vorgang geleistet.

In einer wässrigen Lösung aber unterliegen nicht immer alle Moleküle eines Elektrolyten der elektrolytischen Dissoziation. Lösen wir z. B. das Salz Na_2SO_4 in Wasser, so bleibt ein Teil desselben als undissoziiertes Na_2SO_4 in Lösung, ein anderer Teil wird zu Na_3^{++} und SO_4^{--} dissoziiert. Die Intensität der Dissoziation einer Verbindung (eines Elektrolyten) ist abhängig von der chemischen Zusammensetzung der Verbindung, außerdem aber von dem Grade der Verdünnung. Je stärker die Verdünnung, desto größer ist auch die Dissoziation.

Die früher als „starke“ Säuren bezeichneten: Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure sind in hinreichend verdünnter wässriger Lösung sehr stark dissoziiert, die früher als „schwache“ Säuren bezeichneten: Essigsäure, Kohlensäure u. a. m. sind in gleicher Verdünnung erheblich schwächer dissoziiert.

Die vorstehenden Ausführungen treffen ausschließlich auf wässrige Lösungen zu.

Eine übersichtliche Darstellung der Ionentheorie gibt: Dr. W. Herz, Ueber die Lösungen, Leipzig, Veit & Comp., 1903. Preis 1,40 Mk.

*positive Ionen = Kationen. Kathode = negative Pol.
 negativ „ = Anionen. Anode = positive „
 Hauptkathode gefüllt im Metallkathoden-Zustand. Sauerstoff. H⁺ Cl⁻
 Anode „ „ Wasserstoffkathode „ „ H⁺ Cl⁻
 Kupfer „ „ Metallkathode = Hydrogenkathode. H⁺ Cl⁻*