

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
Zn: quadrat.*

*Hg ist fast einigig
flüssig handhelt.
Alle Metalle sind
schmelzbar:
Hg bei - 40°
Zn: 63°*

*Zinn: 423°
Cu: 1083°
Pt: 1770°
Frid.: 1450°
Os: 2140°*

*Bismut: 268°
Alle Metalle lassen
sich im Sauerstoff
verbrennen. In
Beständigkeit entspricht
die 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.

Ihre Oxyde und Hydroxyde sind in Wasser leicht löslich, die wäßrigen Lösungen derselben besitzen stark basische, laugenhafte Eigenschaften.

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 7. 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.

Schmit:

$K_2SO_4 + MgSO_4$

$K_2SO_4 + MgSO_4$

Buchen, Zuckerrüben, Zichorie, Tabak, sind sehr reich an Kaliumverbindungen. Von den natürlich vorkommenden Kaliumverbindungen sind besonders wichtig die folgenden, namentlich in Staßfurt sich findenden:

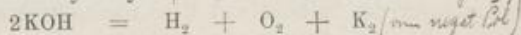
Sylvin KCl , Karnallit $KCl \cdot MgCl_2 + 6H_2O$; außerdem ist das Kalium noch in Form von Kaliumchlorid KCl im Meerwasser enthalten.

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.

Gegenwärtig wird das metallische Kalium nach dem Castnerschen Verfahren durch Elektrolyse von Kaliumhydroxyd:



dargestellt.

Das Kalium ist ein silberweißes Metall, bei gewöhnlicher Temperatur ist es wachsw weich und läßt sich leicht schneiden, bei 0° C. ist es spröde, bei 62,5° C. schmilzt es. Es kann in einer sauerstofffreien Atmosphäre

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'gewöhnlicher Temperatur flüchtig.*

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:

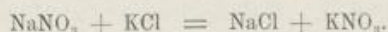
A. Plantagensalpeter. Stickstoffhaltige tierische Abfälle, wie Blut, Fleisch, Horn, Haare u. a., werden mit Mergel, Bauschutt, Holzasche und anderen kalihaltigen Stoffen gemischt zu großen Haufen aufgeschüttet und von Zeit zu Zeit mit Urin oder Mistjauche angefeuchtet. Infolge der Verwesung der stickstoffhaltigen 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 Nitate 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.

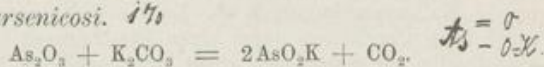
Prüfung. Die 5%ige wässrige Lösung sei neutral und werde weder durch Schwefelwasserstoff (Metalle, z. B. Kupfer), noch, nach Zusatz von Ammoniakflüssigkeit, durch Ammoniumoxalat (Calciumsalze) oder durch Natriumphosphat (Magnesiumsalze), noch durch Baryumnitrat (weiße Trübung oder N. von Sulfaten herührend), 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. $K_2O \cdot SiO_2 + H_2O = K_2SiO_3 + CO_2$

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, *Cineres 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.

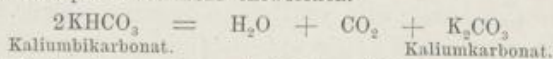
Die rohe Pottasche des Arzneibuches bildet ein weißes, trockenes, körniges Pulver oder weiße Salzmassen, welche in gleichviel Wasser fast vollkommen löslich sind. Die Lösung reagiert stark alkalisch. Die 5%ige Lösung gibt auf Zusatz eines Ueberschusses von Weinsäure unter Aufbrausen einen weißen, kristallinischen 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.

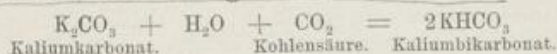
Prüfung. Eine kleine Probe des Salzes auf Platindraht in eine nicht leuchtende Flamme gebracht, soll derselben sofort eine violette Färbung erteilen, die Flamme darf höchstens vorübergehend gelb gefärbt erscheinen (Natriumkarbonat). — Die 5%ige wässrige Lösung soll durch Schwefelwasserstoffwasser nicht 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-

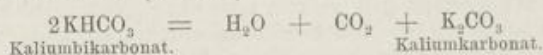
laugensalz. Große Mengen dienen in der Glasfabrikation zur Herstellung des schwer schmelzbaren (Kali-)Glases.

Liquor Kalii carbonici. Eine filtrierte 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. Stoll 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 Natriumacetat zu versetzen, hat die Prüfung auf Kaliumbikarbonat.

*Flammenfärbung
nachfolgend
bestimmen die
Lösung gelblich!*

Kaliumhydrogensulfid KHS mit verdünnter Essig. Weinsäure von $K(OH)$ mit H_2S .
 beim Erhitzen des Lsg. es füllt manne Kräfte (bist großflächig) der Formel $KHS + H_2O$.

Natrium.

155

|| Weinsäure-sulfat gibt einen Natrium-Niederschlag v. Natriumkaliumweinsäure-sulfat.

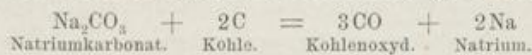
lichen weißen kristallinischen Niederschlag von saurem weinsaurem Kalium $C_4H_4O_6K_2$
 (*Kalium bitartaricum* oder *Tartarus depuratus*). Zum Gelingen dieser
 Reaktion ist aber unbedingt ein Ueberschuß von Weinsäure erforderlich,
 da das neutrale weinsaure Kalium (*Kalium tartaricum*) in Wasser außer-
 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. *Real. Lösung. mit HCl versetzen.*

⁴ Natriumnitrat fällt gelblich kristall. Kaliumnitrat $C_4H_4O_6K_2$ $(NO_3)_2$ H_2O .
 Natriumnitrat. *Real. Lösung. mit HCl versetzen.*

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 $97,5^\circ C$. 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. weinsäure, weinsäure kristall. 1897. 1. 197.*

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.

Amorphes Superoxyd (s. S. 148)
verw. hier 112
gekocht, rasch
nißt.
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 Wasserstoffsuperoxyd) 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.

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.

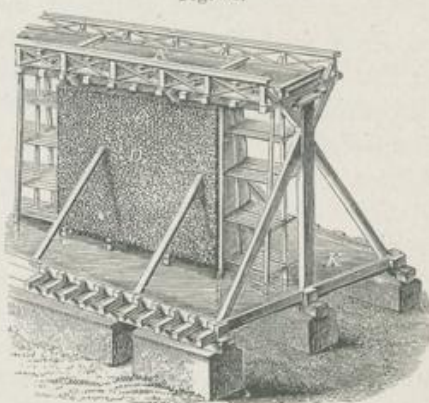
Ganz reines Kochsalz stellt man am bequemsten dar, indem man in filtrierte gesättigte Kochsalzlösung gasförmige Salzsäure leitet. Das in Salzsäure schwer lösliche Kochsalz fällt als feines Pulver aus und wird durch Umkristallisieren völlig rein erhalten. Kleine Mengen stellt man sich auch dar durch Fällen 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.

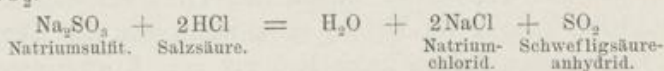
Prüfung. Wird zerriebenes Natriumbromid auf einer weißen Porzellanfläche ausgebreitet und mit verdünnter Schwefelsäure befeuchtet, so soll es sich nicht sofort gelb färben (Natriumbromat; nach einiger Zeit entsteht auch bei einem ganz reinen Präparat Gelbfärbung infolge der Oxydation durch die Luft). — 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 Natriumsulfit, 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.

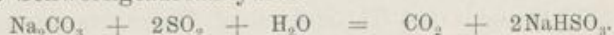


Dieses Salz entwickelt auf Zusatz von Säuren Schwefligsäureanhydrid SO_2 .



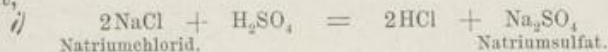
Aus diesem Grunde ist es von dem Arzneibuche als bequemer Ersatz der schwefligen Säure unter die Reagentien aufgenommen worden. — Wegen seiner antiseptischen Eigenschaften wird das Salz unter dem Namen „Konservesalz“ oder „Meatpreserve“ als Konservierungsmittel für gehacktes rohes Fleisch verwendet. 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.

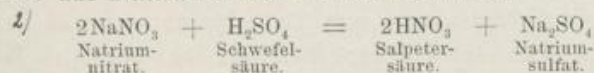


Beim Erkalten kristallisiert das Salz in kleinen glänzenden Prismen. In den Handel gelangt es (meist in konzentrierter Lösung) unter dem Namen „Leukogen“ zum Bleichen der Wolle. Das trockene Salz wird in der Photographie benützt.

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 H_2SO_4 wässrig) 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 (Blau färbung = 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.

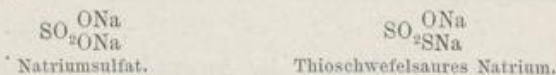
Dieses Präparat entspricht etwa der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$; da es aus der Luft leicht wieder Feuchtigkeit anzieht, so ist es sorgfältig verschlossen aufzubewahren. Es ist zu verwenden, wenn *Natrium sulfuricum* zu Pulvermischungen verschrieben wird.

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.

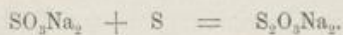
Natriumthiosulfat, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Natriumhyposulfit, *Natrium thiosulfuricum* oder *subsulfurosum*, unterschwefligsaures Natrium. Dieses Salz läßt sich, wie schon bei der gleichnamigen Säure (s. S. 87) ausgeführt wurde, auffassen entweder als Natriumsulfat, in welchem 1 Atom O durch 1 Atom S ersetzt ist (daher auch der Name Natriumthiosulfat),



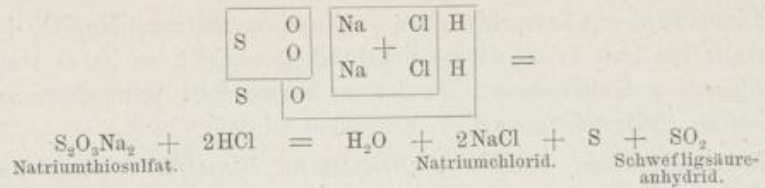
oder als schwefligsaures Natrium, zu welchem 1 Atom S addiert ist. (Von dieser Auffassung leitet sich der Name unterschwefligsaures Natrium her.)



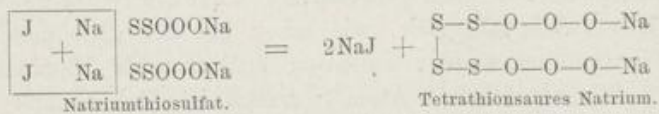
Für die letztere Auffassung spricht namentlich die Bildungsweise dieses Salzes. Man erhält es durch Kochen der wäßrigen Lösung des Natriumsulfits mit Schwefel.



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. $\text{S}_2\text{O}_3\text{AgNa}$. (*Ornamentierung 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.

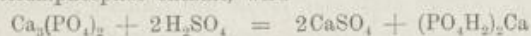
Prüfung. Die 5%ige wässrige Lösung soll durch Schwefelwasserstoff nicht gefärbt werden (Metallverbindungen, wie Arsen, Kupfer etc.). — Nach Zusatz von Ammoniakflüssigkeit soll weder durch Ammoniumoxalat (Calciumverbindungen), noch durch Natriumphosphat (Magnesiumverbindungen) eine Trübung entstehen. — 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“.

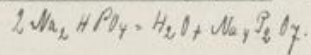
Natriumphosphat, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$, *Natrium phosphoricum*, phosphorsaures Natrium. Von den drei möglichen Salzen der Phosphorsäure (s. S. 111), $(\text{PO}_4\text{H}_2\text{Na})$, PO_4HNa_2 , (PO_4Na_3) , hat das Arzneibuch das Dinatriumorthophosphat PO_4HNa_2 aufgenommen. 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:

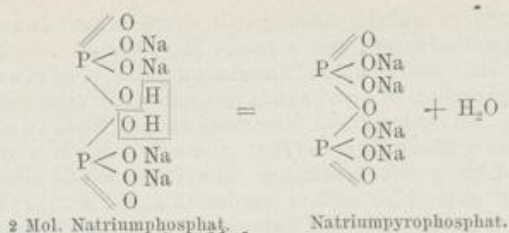
Knochenasche, welche im wesentlichen aus tertiärem Calciumphosphat $(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3$ besteht, wird mit Wasser angerührt und unter Zusatz von $\frac{2}{3}$ ihres Gewichtes konz. Schwefelsäure erhitzt. Die Lösung, welche neben freier Schwefelsäure Phosphorsäure und primäres Calciumphosphat enthält, 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!)





2 Mol. Natriumphosphat.

Natriumpyrophosphat.

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.

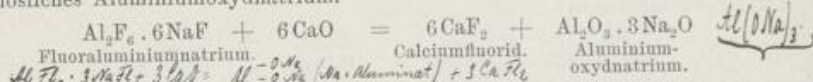
Schon im Jahre 1794 wurde der seitens der Regierung hierzu eingesetzten Kommission unter anderen von einem Sodafabrikanten *Löblanc* ein Verfahren zur Darstellung von Soda aus Kochsalz vorgelegt, welches

$\text{O} = \text{O}$
 $-\text{O Na}$
 $-\text{O Na}$

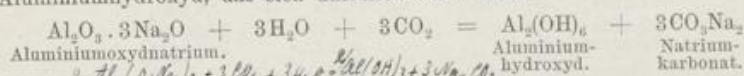
In der Praxis gewinnt man die Kohlensäure durch Glühen von Kalkstein (Calciumkarbonat), also auf billige Weise, und verwandelt das gebildete Ammoniumchlorid durch Erhitzen mit Calciumkarbonat (Kalkstein, Kreide) wieder in Ammoniumkarbonat, so daß theoretisch wenigstens die nämliche Menge Ammoniumkarbonat 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.

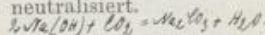
3. Kryolithsoda. Bedeutende Mengen Soda werden auch noch aus dem Kryolith, einem auf Grönland in mächtigen Lagern vorkommenden, aus Fluoraluminium und Fluornatrium $Al_2F_6 \cdot 6NaF$ bestehenden Mineral gewonnen. Der gemahlene Kryolith wird mit Aetzkalk geglüht. Es bilden sich hierbei unlösliches Calciumfluorid und leichtlösliches Aluminiumoxydnatrium.



Die Schmelze wird gepocht, mit Wasser ausgelaut und in die Lösung Kohlen säureanhydrid 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-

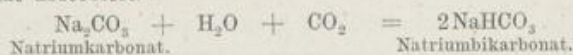
geschlossen aufzubewahren. Dieses Präparat ist zu verwenden, wenn Natrium carbonicum zu Pulvermischungen verordnet ist.

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 Prüfung die Verwechslung mit Kupfer vermeiden, falls man gelblich weiß im Alkohol $LiCl$ Na_2CO_3 , trübliche Lösungen 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.

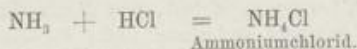
Reaktionen auf Lithiumverbindungen.

Ammoniumcarbonat fällen mit Kronglas. Li. wenigst best. Li, Mg, Na, K, Rb, Cs, Li, Mg, K, Na
 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.
Ammoniumcarbonat fällen mit Kronglas. Li. wenigst best. Li, Mg, Na, K, Rb, Cs, Li, Mg, K, Na

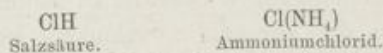
Ammoniumverbindungen.

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.

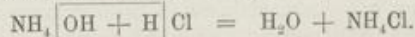


Diese Tatsache läßt sich anscheinend mit der in der Einleitung gegebenen Erklärung nicht in Einklang bringen, daß ein Salz dadurch entstehe, daß der Wasserstoff der Säuren durch Metalle vertreten wird. — Eine solche Vertretung liegt hier unbedingt nicht vor. Es war daher von jeher das Kapitel der Ammoniumsalze 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.

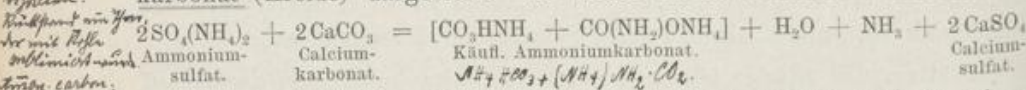
Prüfung. Wird eine kleine Menge des gepulverten Präparates auf einer weißen Porzellanunterlage ausgebreitet, so soll auf Zusatz weniger Tropfen verdünnter Schwefelsäure nicht sofort Gelbfärbung sich zeigen (Ammoniumbromat; nach einiger Zeit färbt sich auch reines Präparat gelb). — Die wässrige Lösung (1 = 20) werde weder durch Schwefelwasserstoffwasser (Metalle), noch durch Baryumnitratlösung (Schwefelsäure), noch durch verdünnte Schwefelsäure (weißer N. = Baryumsalze, weil das Präparat bisweilen aus Brombarium 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).

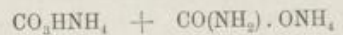
Ammonium chloratum ferratum, durch Eindampfen von 32 Tl. Ammoniumchlorid mit 9 Tl. Liquor Ferri sesquichlorati dargestellt, besitzt nicht den Charakter einer chemischen Verbindung, sondern ist ein galenisches Präparat. Der Gehalt an metallischem Eisen, der ca. 2,5% betragen soll, kann durch Glühen des 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 Tl. (kaltem) Wasser sich langsam, aber vollkommen lösen. (Bezieht sich auf zu hohen Gehalt an saurem Ammoniumkarbonat, welches

Handwritten: Kräftigen von H_2SO_4 mit verdünnter H_2SO_4 .

Handwritten: Sulfate bei der Sublimation des Ammoniumsulfates von Kreide, gegen die Sublimation. Siedepunkt von H_2SO_4 bei $338^\circ C$ mit Pfeffer. Sublimationspunkt von CO_2 bei $-78^\circ C$. 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...

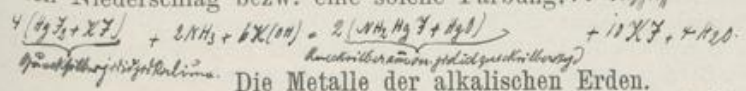
Ammoniumnitrat NH_4NO_3 , sich bildet aus NH_4OH und HNO_3 unter Kühlung. *festlich bei 170°C im $NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O$ Zerfall.*
 Ammoniumcarbonat NH_4CO_3 , von Magnesium in der Luft. *flüchtig, sich bildet aus NH_4OH und H_2CO_3 unter Kühlung.*
 Ammoniumchlorid NH_4Cl , *flüchtig, sich bildet aus NH_3 und HCl .* 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.*
 $NH_4Cl + I(OH) = KI + H_2 + NH_3$

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 bzw. eine solche Färbung, *im überflüssig Ammoniak weicher Niederschlag.*



Die Metalle der alkalischen Erden.

Handbuch qual. Analyse 7.57. Arnold, Repert. 1.222.

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, bzw. 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

+ 12 H₂O

Es ist durch Elektrolyse von Calciumchlorid mit Na.

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 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.

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
0 = P = 7H
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

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 durchgeschüttelt, 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 (Tonerverbindungen), 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 Acetylens 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 Natriumkarbonat 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 vor auszusehen, 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. d. H₂PO₃.

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.

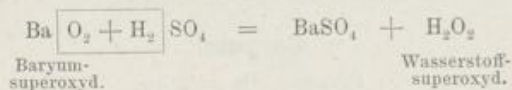
Strontiumnitrat, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, **Strontium nitricum**, salpetersaurer Strontian, wird durch Auflösen des Strontiumkarbonates in Salpetersäure dargestellt. Es kristallisiert wasserfrei, ist in Wasser leicht löslich, in Alkohol unlöslich. Mit brennbaren Körpern gemischt und entzündet, gibt 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 kohlenensäurehaltigem Wasser weniger löslich als dieses. Durch Glühen geht es in Strontiumoxyd über.

Barymsuperoxyd, BaO_2 , Baryumhyperoxyd, *Baryum hyperoxydatum*, wird durch Erhitzen von Baryumoxyd in einem Strom von Sauerstoff oder Luft erhalten, s. vorher.

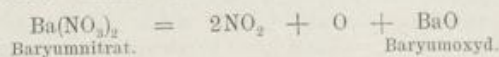


Es ist ein weißes, in Wasser unlösliches Pulver, welches sich mit verdünnten Säuren unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd umsetzt (s. S. 54).



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



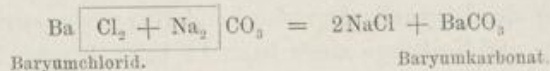
Hauptanwendung als Reagens auf Schwefelsäure und deren Salze und in der Feuerwerkerei zur Erzeugung grüner Flammen.

Baryumsulfat, $BaSO_4$, *Baryum sulfuricum*, schwefelsaures Baryum. Kommt natürlich als Schwerspat vor und wird künstlich durch Fällen 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 Fällen 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
Magnesium. $Mg = 24,36$. *ist schwerer als Wasser.*

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 Eigenschaften S. 111.*

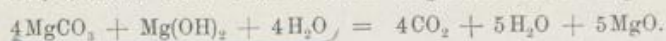
1) Wird flüchtig von kochendem $MgCl_2$ (mit KCl) mit metall. Na.

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 $MgCO_3$, $CaCO_3$ 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).

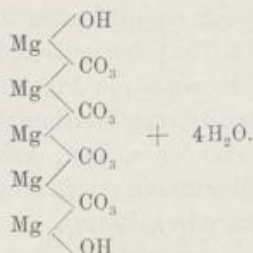
Die 5%ige wäßrige Lösung soll 1. neutral reagieren. Es ist hier besonders Rücksicht genommen auf Verwechslungen mit ähnlich aussehenden Präparaten, z. B. Zinksulfat und Oxalsäure, wie sie in der Tat schon vorgekommen sind: Lösungen von Zinksulfat (oder Oxalsäure) reagieren sauer; 2. durch Zusatz von 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

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 reinem Wasser löst sich
nicht, sondern bildet ein weißes Pulver*

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 Phosphat bei Gegenwart von NH₄Cl auf Kalk mit Schmelzebehandlung Phosphat werden Magn. sehr löslich.

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:* Zinkblech, Zinkstaub - Ammoniumchlorid, Zinkblech, Zinkstaub - Ammoniumchlorid, Zinkblech, Zinkstaub - Ammoniumchlorid.

Zincum. Zn = 65,4.

Handwritten note: Ammoniumchlorid enthält Zinkblech. Zinkblech enthält Ammoniumchlorid. Zinkblech enthält Ammoniumchlorid. Zinkblech enthält Ammoniumchlorid.

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.



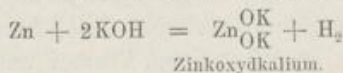
Handwritten note: Ammoniumchlorid enthält Zinkblech. Zinkblech enthält Ammoniumchlorid. Zinkblech enthält Ammoniumchlorid. Zinkblech enthält Ammoniumchlorid.

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



Handwritten note: Ammoniumchlorid enthält Zinkblech. Zinkblech enthält Ammoniumchlorid. Zinkblech enthält Ammoniumchlorid. Zinkblech enthält Ammoniumchlorid.

(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

bei
auss
jodie
Blei

Pulv
afl
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

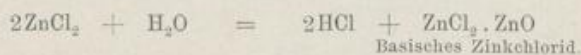
bei Gegenwart desselben würde sich auf Zusatz von Kaliumjodid gelbes Bleijodid ausscheiden. Das vorhergehende Erkaltenlassen ist deshalb vorgeschrieben, weil Bleijodid in heißem Wasser nicht ganz unlöslich ist, in heißen Lösungen also ein geringer Bleigehalt übersehen werden könnte.

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 $Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + 2H_2$; $ZnO + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2O$

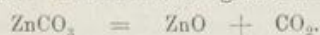


und nachheriges Auslaugen mit Wasser. Bei gewöhnlicher Temperatur kristallisiert aus der wäßrigen Lösung das Zinksulfat mit 7 Mol. H_2O . Die Kristalle sind denen des Magnesiumsulfats (Bittersalzes) isomorph, unterscheiden sich von diesen aber dadurch, daß ihre wäßrige Lösung sauer reagiert (s. S. 186).

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. —

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:



weil abgerüstet: PbS + 2PbO = 3Pb + 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.

weil abgerüstet: PbS + 2PbO = 3Pb + SO2

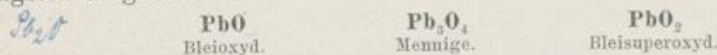
Von Salzsäure und Schwefelsäure wird es nur wenig angegriffen, leicht löslich dagegen ist es in mäßig konzentrierter Salpetersäure. Essigsäure und Pflanzensäuren lösen Blei auf, wenn gleichzeitig der Sauerstoff der Luft einwirkt. Es liegen hier die Verhältnisse ähnlich wie beim Kupfer (vergl. S. 204).

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, kohlen säurereichem 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.



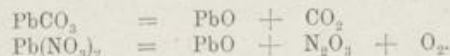
Die Salze des Bleies lassen sich jedoch sämtlich vom Bleioxyd **PbO** herleiten; von den übrigen Oxydationsstufen sich ableitende Salze sind bisher nicht bekannt.

PbO bildet sich als Hauptform auf Metall. Es wird gewonnen aus der Luft.
a) Oxyde.

Viel gebildet durch Luft. PbO. Alle Oxyde in 100. 100. 100. 100.
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 **PbSO₄**, 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, $Pb(OH)_2$, 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 $Pb(OH)_2 = PbO + H_2O$.

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. $3PbO + O = Pb_3O_4$. (1,98 + 0,22 = 2,20)

Sie ist ein schön rotes, in Wasser unlösliches Pulver. Ihrer chemischen Zusammensetzung nach läßt sie sich auffassen als eine Verbindung von Bleioxyd mit Bleisuperoxyd: $2PbO + PbO_2 = Pb_3O_4$, 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. $Pb_3O_4 + 2HCl = 2PbCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$

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.

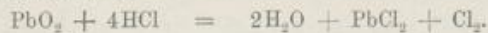
Die Mennige dient in der Pharmazie zur Bereitung einiger Pflaster (z. B. des Emplastrum fuscum). In der Technik wird sie verwendet zur Fabrikation von Bleiglas und von Zündhölzern, zur Darstellung von Kitten und als Malerfarbe.

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.

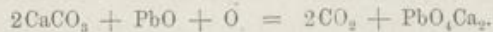


In Salpetersäure ist es unlöslich; durch Zusatz von Oxalsäure oder Zucker aber wird es beim Erwärmen mit Salpetersäure leicht zu Bleioxyd reduziert, welches dann in Salpetersäure löslich ist.

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 sehr leicht mit H₂O unterscheidbar.

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 hydrocarbonatis.*

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

Siehe auch Bleiweißherstellung

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 Glüeverlust 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.

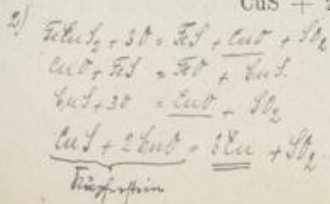
Alle löslichen Bleiverbindungen wirken auf den tierischen Organismus als Gifte. Gegenmittel sind schwefelsaure Salze (z. B. Glaubersalz), welche die Bleiverbindungen in unlösliches Bleisulfat umwandeln und so für den Organismus weniger schädlich machen.

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.

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)*

Handwritten note: Kupferoxyd ist das wichtigste Oxid des Kupfers. Es wird durch Erhitzen von Kupfer in der Luft gebildet.

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.

Handwritten note: $2Cu + 8HNO_3 + 6H_2O + 2H_2SO_4 = 2Cu(NO_3)_2 + 2NO + 2H_2O + 2H_2SO_4$

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-

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(C
Nach

eine

Da gl
keit b
Liq

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 Kupferoxydhydrat.

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. *2Cu + 2HCl = CuCl₂ + H₂*

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 Kupferoxydhydrat. Das Kupferoxydhydrat wird durch Erhitzen mit H₂O zu Kupferoxydhydrat. Das Kupferoxydhydrat wird durch Erhitzen mit H₂O zu Kupferoxydhydrat.

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).

kein lösliches enthält
CuSO₄ + 5H₂O
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 CuSO₄ + 2 Na₂CO₃ + H₂O
CuSO₄ + Cu(OH)₂ +
2 Na₂CO₃ + H₂O
Cuprikarbonate. Das neutrale Salz CuCO_3 ist nicht bekannt. Durch Fällen von Kupfersalzlösungen mit Natriumcarbonat erhält man ein basisches Carbonat 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 Kupfercarbonate 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. $\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2 + \text{Ac}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$.

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 Art, Alumin, Kupfer, KNO_3 .

Reaktionen auf Kupferverbindungen. *V. Arnold, qual. chem. Analyse S. 72.*

Mercurium fällt vollständig bei 20% Kupfer im Amalgam leicht ab.

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 Zerkleinern. Kaliumcyanid fällt gelblichweißes Kupfercyanid bei Cu^{2+} im Überschuss KCN ab.

Silber.

V. Arnold, Kupfer, S. 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. *Die Verbindung mit Pb , As , Bi ist die häufigste.*

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 . Hornsilber AgCl .*

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. *$\text{Ag}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{S}$.*

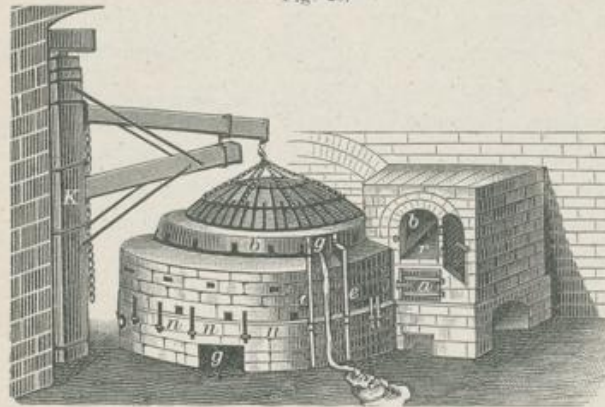
2) Das Amalgamationsverfahren. Die zerkleinerten Erze werden unter Zusatz von Kochsalz geröstet. Der Schwefel des Schwefelsilbers verbrennt, und es bildet sich Silberchlorid. Das gepulverte Röstgut wird in rotierenden Fässern mit Eisenpulver und Wasser in Berührung gebracht, wodurch das Silberchlorid 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-

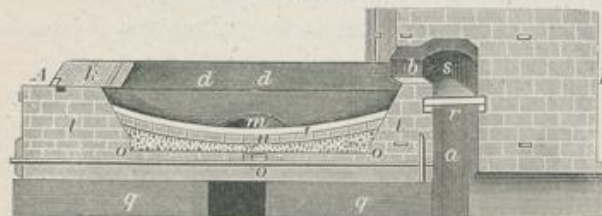
Fig. 25.



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
Ammon
schuß
wieser

Temperatur destilliert werden. An der Luft ist es in jeder Temperatur beständig. Beim Schmelzen absorbiert es Sauerstoff, welchen es während des Erkaltes 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 Teil Wasser verdünnt = 1000 Teile, wird 2. Teil destill. Wasser.

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 Tl. 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.

Colloide Lösungen:
Spezialität: Best. d. Silber in 100 Theilen gewöhnlicher Kupfernitrat-Lösung

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. *Silberoxyd Ag_2O zerfällt bei Erhitzen in Silber und Sauerstoff.*

$\text{Ag}(\text{OH})_2$ wird durch Erhitzen von silbergl. Hydroxyd mit silbergl. Lösung z. (10) zerfällt.

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.

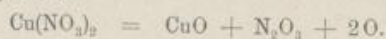
Silbercyanid, AgCN , **Argentum cyanatum**, Cyansilber, wird aus Silbersalzlösungen durch Zusatz berechneter Mengen von Kaliumcyanid gefällt. Es ist ein weißer, käsiger, dem Chlorsilber sehr ähnlicher Nieder-

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. $2\text{Ag} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{SO}_3$

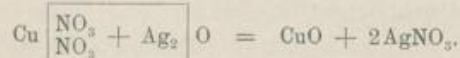
Silbernitrat, AgNO_3 , *Argentum nitricum*, Höllenstein, salpetersaures Silber. Dieses wichtige Präparat wäre am einfachsten durch Auflösen von reinem Silber in reiner Salpetersäure zu erhalten. Indessen wird aus ökonomischen Gründen die Darstellung aus Werksilber vorgezogen. $3\text{Ag} + 4\text{HNO}_3 = 3\text{AgNO}_3 + \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

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 abfiltrirte 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 filtrirt, 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-

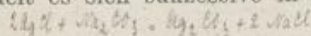
keit verliehen werden. Durch Berührung mit Staub wird das Silbernitrat, namentlich unter gleichzeitigem Einflusse des Tageslichtes, geschwärzt, d. h. teilweise zu metallischem Silber reduziert. Es empfiehlt sich daher die Aufbewahrung in gut schließenden, vor Licht geschützten Gefäßen.

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.

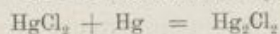
Um Glas zu versilbern, bedeckt man es mit einer schwach ammoniakalischen Silberlösung, der man gewisse reduzierende Substanzen, z. B. Aldehyd (s. diesen), Milchzucker, Weinsäure zusetzt. Unter richtig gewählten Bedingungen erhält man einen glänzenden Silberüberzug (Silberspiegel).

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

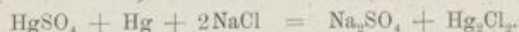
Merkuro- oder Quecksilberoxydulverbindungen.

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)



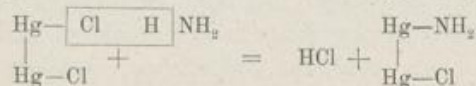
Man erhält es durch Sublimation in großen, durchsichtigen Massen von strahlig kristallinischem Gefüge, welche denen des Merkurichlorids (Sublimats) ähnlich sehen. Beide können aber dadurch unterschieden werden, daß Kalomel beim Ritzen mit dem Fingernagel einen gelben Strich, Sublimat bei gleicher Behandlung 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. —

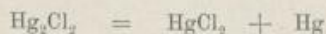
Die eben angeführten drei Kalomelsorten unterscheiden sich nur durch den verschiedenen Grad der feinen Verteilung. Chemisch sind sie vollkommen gleich zusammengesetzt.

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.

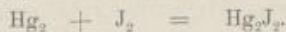
Prüfung. Erhitzt soll Merkurochlorid, ohne zu schmelzen, sich vollkommen verflüchtigen. Ein Rückstand könnte von zufälliger oder absichtlicher Verunreinigung durch alkalische Erden (Kreide) herrühren. — Mit Natronlauge erhitzt, soll es keinen Ammoniakgeruch entwickeln. Diese Prüfung bezieht sich auf 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.

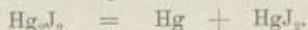
Es wurde daher früher dargestellt durch Zusammenreiben von 8 Tl. reinem Quecksilber und 5 Tl. Jod mit Hilfe von etwas Spiritus. Das Reiben ist fortzusetzen, bis mit der Lupe Quecksilberkügelchen nicht mehr zu entdecken sind. Darauf wird das grüngelbliche Pulver so lange mit Alkohol ausgewaschen, bis 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*

2Hg + 2HNO₃ = 2Hg(NO₃)₂ + 2H₂O + N₂↑

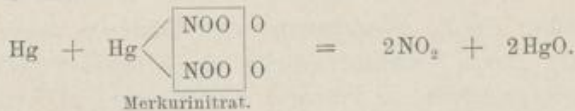
Merkuri- oder Quecksilberoxydverbindungen.

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 + 5O₂ + 2HNO₃ = 2Hg(NO₃)₂ + 2H₂O + N₂↑

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.

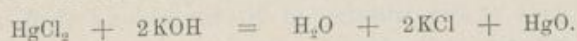
Nimmt man das Erhitzen in einem Probirrohre vor, so scheiden sich an den kälteren Stellen desselben glänzende Quecksilberkügelchen ab. — In Salzsäure löst es sich zu Mercurichlorid, in Salpetersäure zu Merkurinitrat. Von der amorphen oder gelben Modifikation unterscheidet es sich dadurch, daß es von Oxalsäure nicht in kurzer Zeit gelöst, bezw. 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.

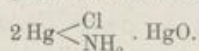
Alembrothsalz, *Sal Alembroth*, Ammoniumquecksilberchlorid, $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$, kristallisiert aus Lösungen von 1 Tl. Ammoniumchlorid und 2 Tl. Merkurichlorid. Ist in Wasser leicht löslich und neutral.

Mercurichloramid, *Hydrargyrum praecipitatum album*, weißer Quecksilberpräzipitat, HgClNH_2 . Zur Darstellung dieses Präparates hat das Arzneibuch eine Vorschrift gegeben, welche streng

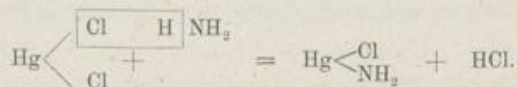
einzuhalten ist, da schon geringe Abweichungen ein Präparat von anderer Zusammensetzung ergeben.

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 vorwaltet. 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:

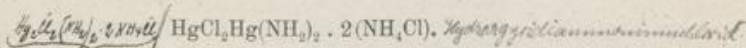


Die bei der Reaktion frei werdende Salzsäure wird durch das überschüssig zugesetzte Ammoniak sogleich gebunden und in Ammoniumchlorid umgewandelt. Die ganze Gleichung würde also lauten:



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 bijodatum (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:



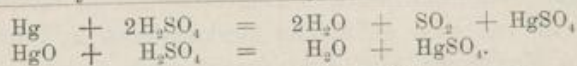
Das Merkurijodid bildet ein lebhaft rotes Pulver, welches in Wasser unlöslich, aber in 130 Tl. kaltem oder 20 Tl. siedendem Weingeist löslich ist. Die weingeistige Lösung ist farblos. Es löst sich ferner mit großer Leichtigkeit in einer Kaliumjodidlösung unter Bildung des Doppelsalzes $\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{KJ}$ 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
Hg₂ J₂ · 2 J₂

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.

Merkurisulfid, HgS , Schwefelquecksilber, ist in zwei Modifikationen bekannt.

1. *Cinnabaris*, kristallinisches oder rotes Merkurisulfid, 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 Merkurisulfid. 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 Merkurisulfid 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 Merkurisulfids 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 . *Beim Erhitzen in Salzsäure: zerfällt in Bi_2O_3 und H_2 .*

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. *$2\text{Bi} + 6\text{HNO}_3 = \text{Bi}_2(\text{NO}_3)_6 + 3\text{H}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ / $2\text{Bi} + 8\text{HNO}_3 = 2\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{H}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$*

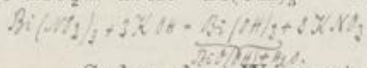
Radioaktives Wismut (d. h. Wismut, welches Becquerelstrahlen aussendet, wird „Polonium“ genannt. Kolloidales Wismut erhält man durch Eintragen von alkalischer Wismuttartratlösung in alkalische Zinnchlorürlösung als braune Flüssigkeit.

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 Lötten 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. $\text{Bi}(\text{OH})_3 = \text{H}_2\text{O} + \text{BiO}_2\text{H}$.

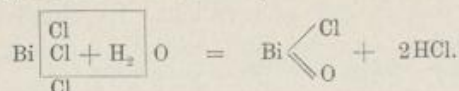


Salze des Wismuts.

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 nicht.*

wird aus einer solchen Lösung ein weißer kristallinischer Niederschlag von Wismutoxychlorid BiOCl abgeschieden.



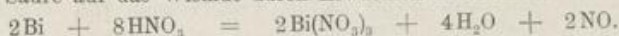
*Bi 2/3 an
 Substitutiv
 gefahren.*

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 ab gespült.

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.

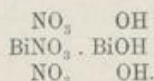
Diese Vorschrift beruht darauf, daß eine Salpetersäure von 1,2 spez. Gewicht das Wismut zu Wismutnitrat auflöst, etwa vorhandenes Arsen aber als unlösliches arsensaures Wismut abscheidet.

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 Gmelin: $\text{Bi}(\text{OH})_3$*

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 abfiltrirte 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 abfiltrirte 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.

Wismutnitrat als Bi_2S_3 (wie in H_2S Fällung) aus Bi_2O_3 (ist bei in Wasser löslich) erhalten.

Reaktionen auf Wismutverbindungen.

Wismutnitrat als Bi_2S_3 (wie in H_2S Fällung) aus Bi_2O_3 (ist bei in Wasser löslich) erhalten.

Mit Schwefelwasserstoff geben sie braunes, in verdünnten Säuren unlösliches Wismutsulfid. Bi_2S_3 Chromsaure Salze erzeugen in Wismutsalzlösungen einen gelben Niederschlag von Wismutchromat, welcher in konzentrierter Salpetersäure löslich, in Kalilauge aber unlöslich ist.

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.

Wismutnitrat 4, Mercurlauge gelblich 2, und ein wenig gelber Wismutniederschlag entsteht, ähnlich Wismutnitrat Bi_2O_3 .
 $2\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{S} + 6\text{H}_2\text{O} = \text{Bi}_2\text{S}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 6\text{HNO}_3$

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-

Wismutnitrat als Bi_2S_3 (wie in H_2S Fällung) aus Bi_2O_3 (ist bei in Wasser löslich) erhalten.

Wismutnitrat als Bi_2S_3 (wie in H_2S Fällung) aus Bi_2O_3 (ist bei in Wasser löslich) erhalten.

Wismutnitrat als Bi_2S_3 (wie in H_2S Fällung) aus Bi_2O_3 (ist bei in Wasser löslich) erhalten.

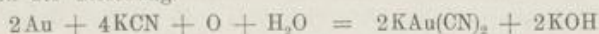
schränkt sich die Goldproduktion auf einige wenige Gegenden, als: Siebenbürgen, Ungarn, Schlesien, Sachsen.

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. w 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°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 verteiltem Zustande abgeschieden. Auf der Haut sowie auf Faserstoffen erzeugt Aurichloridlösung einen purpurfarbenen Fleck von fein verteiltem Golde; man benützt es daher bisweilen, um Kolatorien mit roter Schrift zu signieren.

Beim Erhitzen zerfällt es in Gold und Chlor: $2\text{AuCl}_3 = \text{Au}_2 + 3\text{Cl}_2$.

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 ($= \text{AuCl}_3 + \text{HCl}$) anzusehen sind. Eine derselben ist das Chlorgoldchlornatrium von der Formel $\text{AuCl}_3 \cdot \text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$. 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.
 wasserlöslich
 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,
 Kr.

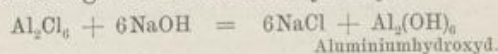
Es sublimiert in weißen, sehr hygroskopischen Blättchen, welche mit Wasser sich zu Aluminiumoxyd und Salzsäure umsetzen.



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 geglähte 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.
Es dient daher in der Färberei
und Druckerei als Beizmittel
oder Mordant.

Fluorwasserstoff
Hydroxyd
Tl. 1. 10/13.

$Al_2(OH)_6 + 6NaOH = 6H_2O + Al_2(ONa)_6$
 $Al_2(OH)_6 + 6NaOH = 6H_2O + Al_2(ONa)_6$
 $Al_2(OH)_6 + 6NaOH = 6H_2O + Al_2(ONa)_6$

$Al_2(OH)_6$ in
Natriumaluminat
auszuscheiden
zu bilden.

Hygroskopische Blättchen
sublimiert in weißem Pulver
wird durch starkes Glühen
des Aluminiumhydroxydes erhalten.

von dem Sulfat des Aluminiums $Al_2(SO_4)_3$ durch H_2O : $Al_2(SO_4)_3 + 18H_2O = Al_2(OH)_6(SO_4)_3 + 6H_2O$

Spiralle für Anhydrat

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 (Karmín) gibt, und die schönste und echtste 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 unlöslich. Bei Zusatz von H_2O wird es opalisierend gelöst.
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.

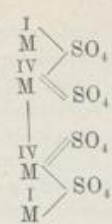
Alaune = Doppelhydrate von Sulfaten zweiwertiger Metalle mit Sulfaten einwertiger Metalle

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. $\equiv Al-Al \equiv$.

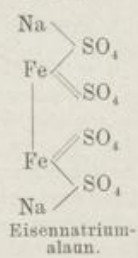
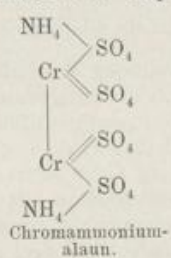
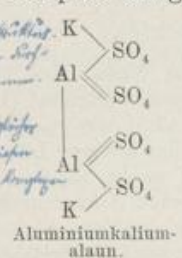
2
2
 Beispiele von $Al_2(SO_4)_3$ in $Al_2(SO_4)_3$ anorgan. Chemie:
 Kristalle in $CaCl_2 + 5H_2O$.



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
 Beispiele: gleiche Kristallstruktur.
 Fähigkeit gleicher Kristalle zu
 einander Kristallisieren zu können.
 Doppelkristalle: Kristalle aus je gleicher
 Substanz können aufeinander
 wachen, im Gegensatz zu den einfachen
 Kristallen.



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 Alkannschiefer ist ein Aluminiumhydroxyd, welches durch Alkann, ein Salz der Stickstoff- Säure, in ein lösliches Salz überführt wird, welches als Alaun 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.

Al₂(SO₄)₃ · 12H₂O
K₂SO₄
Ammoniakalaun:
Fe₂(SO₄)₃ · 9H₂O
Kaliumalaun:
K₂SO₄ · 12H₂O

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⁾ Al₂K₂(SO₄)₄ zu Grunde legt. Er ist in 10,5 Tl. Wasser von gewöhnlicher Temperatur und in etwa 1/3 Tl. siedenden Wassers löslich. Die wäßrige Lösung reagiert sauer und schmeckt süßlich adstringierend. In Alkohol ist er unlöslich.

Alaun des Ammoniums
NH₄SO₄ · 12H₂O
Al₂(SO₄)₃ · 12H₂O
Al₂(SO₄)₃ · 9H₂O

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(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.

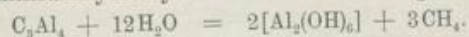
Gewöhnliche Tongefäße werden aus mehr oder weniger unreinem Ton gefertigt. Man glasiert sie gewöhnlich in der Weise, daß man während des Brennens in den Ofen bezw. in die Töpfe Kochsalz wirft. Dieses wird durch die entweichenden Wasserdämpfe in Salzsäure und Natronhydrat zerlegt, welches letztere auf 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.

Wachstumsfähigkeit bildet Al (P_2O_5) Lösung in Mischung mit Wasserlöslichen, Ammonium, und sehr geringe: Alkalisch-metall (Aluminate) Al₂O₃ + 3H₂O. Man

Wird nicht durch saure, sondern durch alkalische Eisen.

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 (Sulfat)
Fe₂(PO₄)₃ (Phosphat)
Fe₂(SiO₄)₃ (Silikat)
Fe₂(CO₃)₃ (Carbonat)
Fe₂(ClO₄)₃ (Chlorat)
Fe₂(NO₃)₆ (Nitrat)
Fe₂(C₂O₄)₃ (Oxalat)
Fe₂(C₂H₃O₂)₄ (Acetat)
Fe₂(C₂H₃O₂)₄ (Oxalat)
Fe₂(C₂H₃O₂)₄ (Oxalat)
Fe₂(C₂H₃O₂)₄ (Oxalat)
 Magneteisenerz (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 beige-mengt 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 beige-mengt. — 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 beige-mengt. 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 schmied-eiserne Eisenbahnradsreifen und Wagenachsen bisweilen ohne äußere Ursache brechen.

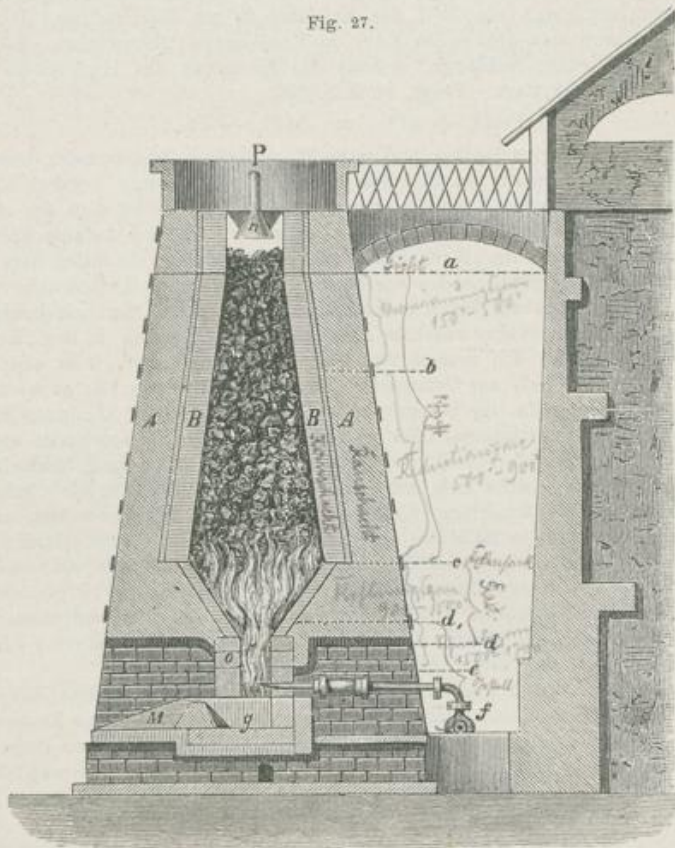
Stahl enthält 0,5–2% Kohlenstoff, steht also bezüglich seines Kohlenstoffgehaltes in der Mitte zwischen den beiden erstgenannten. Er vereinigt in sich die Eigenschaften des Gußeisens und des Schmiedeisens, ist hart wie das erstere und zähe wie das letztere, er ist elastisch. Der Stahl ist lichtweiß, 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

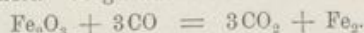
Fig. 27.



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 Kohlenoxyd. 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 „Flußeisen“ 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 Tole-daner Stahl. — Auf demselben Prinzip beruht das in der Kleintechnik übliche Ver-stählen 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 Eisen-sorten erheblich auseinander liegen. Gußeisen 1500° C., Stahl 1900° C., Schmied- eisen 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 phosphorfrees 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 phosphorfreen 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

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^o/_o 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 (KClO₃) 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 (Fe₃O₄). 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 Fe₃O₄. — Es ist ein graues,

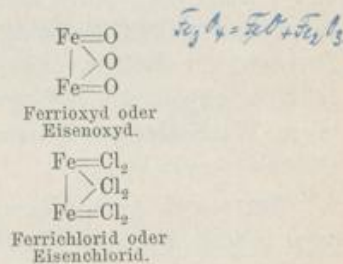
glanzloses Pulver, welches vom Magneten angezogen wird und beim Erhitzen an der Luft zu schwarzem Eisenoxyduloxyd verglimmt. Es enthalte mindestens 90 % metallisches Eisen.

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 Probirrohre 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. u. in der Analyse).

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 übrigen Valenzen zur Bindung anderer Elementaratome:



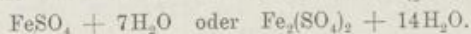
Sehen wir von dieser theoretischen Betrachtung ab, so erkennen wir, daß das einzelne Eisenatom in den Oxydulverbindungen zwei einwertige Atome, in den Oxydverbindungen aber drei einwertige Atome zu binden im stande ist. Mit anderen Worten: in den Oxydulverbindungen erscheint das Eisenatom zweiwertig, 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 " " " Ferrioxyd.*

Ferro- oder Eisenoxydulverbindungen.

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 (Fe(OH)₂)
Fe(OH)₂ + Na₂CO₃*
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. $3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{Na}_2\text{O} + 2\text{P}_2\text{O}_5 = 2\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 + 4\text{Na}_2\text{O}$

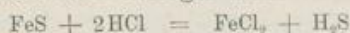
Ferrokarbonat, FeCO_3 , *Ferrum carbonicum (oxydulatum)*, kommt in der Natur als Spateisenstein kristallisiert vor. Künstlich erhält man dasselbe durch Fällen einer Ferrosalzlösung mit Natriumkarbonat als amorphem, weißen oder bläulichweißen Niederschlag, welcher sich an der Luft sehr rasch oxydiert 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. $\text{FeSO}_4 + 2\text{NaHCO}_3 = \text{FeCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
 $2\text{FeSO}_4 + 3\text{NaHCO}_3 = \text{Fe}_2(\text{CO}_3)_2 + 2\text{CO}_2$

***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.

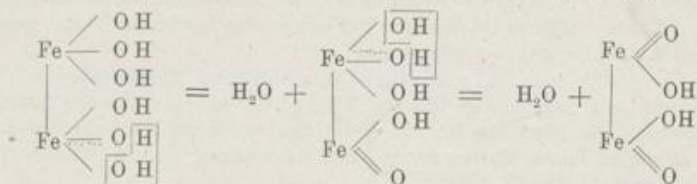
Ferrosulfid, FeS , *Ferrum sulfuratum*, Einfach-Schwefel-eisen, Eisensulfür, wird durch Zusammenschmelzen äquivalenter Mengen (56 Tl.) Eisenpulver (oder Späne) und (32 Tl.) Schwefel erhalten. Es bildet grauschwarze Massen von metallischem Bruch. In Wasser ist es unlöslich, es löst sich dagegen in allen verdünnten Säuren leicht unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas auf.



dient daher als bequemstes Material für Darstellung von Schwefelwasser-

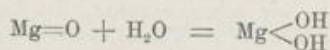
Wie auf Fällung von Ferrum Sulfid durch Mischen mit FeSO_4 & Na_2CO_3 & FeSO_4 & Na_2CO_3 & FeSO_4 & Na_2CO_3

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 $Fe_2O_4H_2$

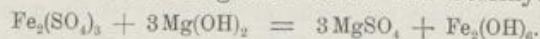


welche sich besonders durch ihre schwierigere Löslichkeit in verdünnten Säuren von dem normal zusammengesetzten $Fe_2(OH)_6$ unterscheiden. — Das normale Eisenhydroxyd $Fe_2(OH)_6$ bildet den wirksamen Bestandteil des früher officinellen *Antidotum Arsenici*, s. S. 118. Das letztere wird dargestellt, 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.

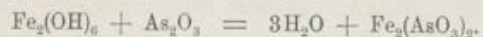
Der chemische Vorgang ist ein sehr einfacher. Das Magnesiumoxyd (Magnesia usta) verbindet sich mit Wasser zu Magnesiumhydroxyd; dieses setzt



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.

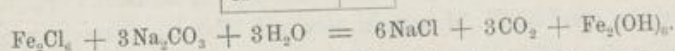
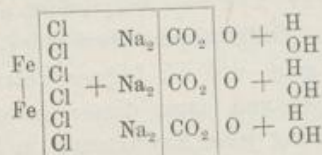
Ferrum oxydatum saccharatum, Eisenzucker.

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 Natriumferri-saccharat 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.

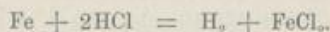
Ferrichlorid, FeCl_3 , Eisenchlorid, wird in wasserfreiem Zustande durch Verbrennen von dünnem Eisendraht im Chlorstrom in Form kantharidenglänzender Blättchen erhalten. Diese sind sehr hygroskopisch und in Wasser, Alkohol und Aether löslich. — Eine wäßrige Auflösung des

Ferrichlorids ist unter dem Namen *Liquor Ferri sesquichlorati* officinell.

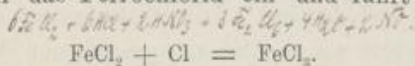
Liquor Ferri sesquichlorati, Eisenchloridlösung.

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 Eisenoxydsulfat 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 wäfriger 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.

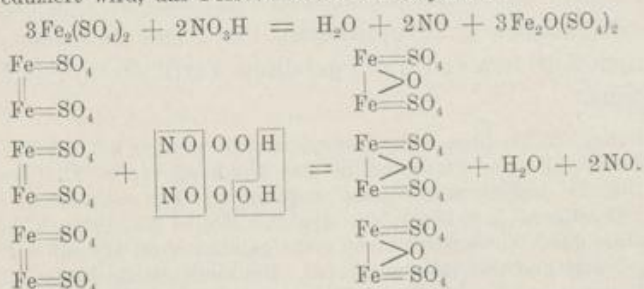
An Stelle von *Liquor Ferri oxydati dialysati* darf *Liquor Ferri oxychlorati* abgegeben werden. In Frankreich heißt das Präparat auch *Fer Bravais*.

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.

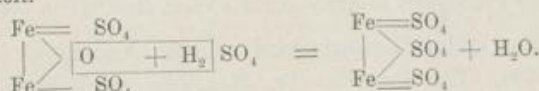
Liquor Ferri sulfurici oxydati. Zur Darstellung werden 70 Tl. Ferrosulfat (*Ferrum sulfuricum pur.*) in 40 Tl. Wasser gelöst und mit 15 Tl. konzentrierter reiner Schwefelsäure sowie 18 Tl. reiner Salpetersäure vermischt in einem Kolben auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis die Flüssigkeit braun und 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, $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ + $9\text{H}_2\text{O}$, *Ferrum pyrophosphoricum*, pyrophosphorsaures Eisenoxyd, entsteht durch Fällen einer

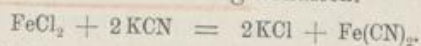
Ferrisalzlösung mit Natriumpyrophosphat in der Kälte und bildet ein in Wasser und Essigsäure unlösliches weißes Pulver, das in Mineralsäuren löslich ist. Wichtig ist, daß dieses Salz sich in einem Ueberschuß von Natriumpyrophosphat unter Bildung des Doppelsalzes $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_7\text{Na}_4$ 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*

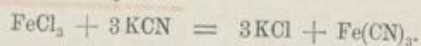
Cyanverbindungen des Eisens¹⁾.

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.

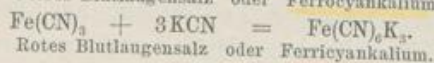
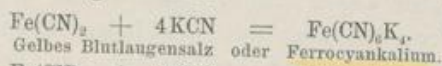
Ferrocyanid, $\text{Fe}(\text{CN})_2$, wird durch Fällen einer Ferrosalzlösung mit Kaliumcyanid als brauner Niederschlag erhalten.



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:

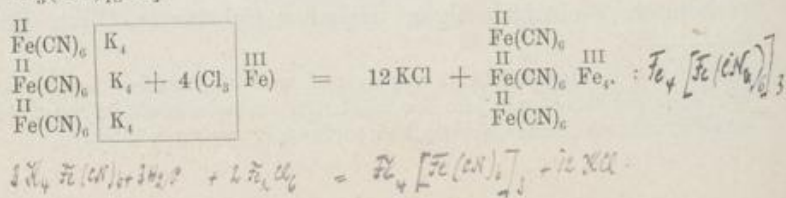


Gegenwärtig wird das Ferrocyankalium aus den abgebrauchten Gasreinigungsmassen der Leuchtgasfabrikation dargestellt. In diesen sind die Cyanverbindungen als Salze der Ferrocyanwasserstoffsäure $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}_4$ enthalten. Durch Behandeln der Massen mit Aetzkalk werden diese Salze in Ferrocyancalcium übergeführt, welches durch Kaliumkarbonat in unlösliches Calciumkarbonat und lösliches Ferrocyankalium umgewandelt wird. Ueber die direkte Darstellung aus Stickstoff s. S. 179.

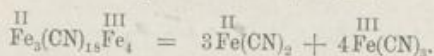
Das gelbe Blutlaugensalz kristallisiert aus seiner wässrigen Lösung mit 3 Mol. H_2O in Form großer gelber, quadratischer Prismen, welche in 3–4 Tl. Wasser löslich sind. Bei 100°C . verlieren die Kristalle alles Wasser und zerfallen in ein weißes Pulver. Wird das Salz mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, 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 $\text{Fe}_3(\text{CN})_{12}\text{Fe}_4$.

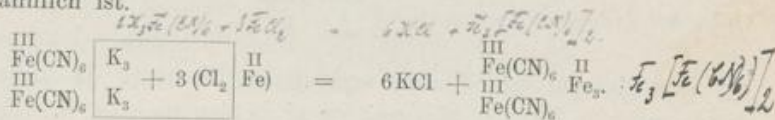


Die Bildung des Berlinerblaus ist als charakteristische Reaktion für Ferriverbindungen von großer Wichtigkeit. Das Berlinerblau ist unlöslich in Säuren, wird aber leicht von ätzenden Alkalien, z. B. Natronhydrat, Kalihydrat, Kalkhydrat zerlegt unter Abscheidung von unlöslichem Ferrihydroxyd und Bildung 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:

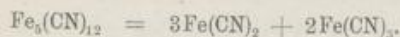


Ferricyankalium, $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$, *Kalium ferricyanatum*, Kaliumferricyanid, rotes Blutlaugensalz, entsteht durch Einleiten von Chlor (oder Brom) in eine Lösung von Ferrocyanalkalium, bis ein Tropfen derselben mit einem Ferrisalze blaue Färbung nicht mehr gibt. $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4 + \text{Cl} = \text{KCl} + \text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$. 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.

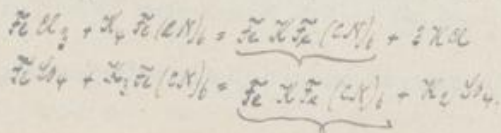


Das Turnbillsblau ist in Säuren unlöslich, von ätzenden Alkalien wird es zersetzt unter Abscheidung von unlöslichem Ferrohydroxyd und Bildung löslicher Alkalisalze der Ferricyanwasserstoffsäure. Es kann betrachtet werden als eine Verbindung von 3 Mol. Ferrocyanid mit 2 Mol. Ferricyanid:



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. d. d.) enthalten mit H_2O : H_2O .

Mangan.

265

MnO Manganoxydul.	Mn₂O₃ Manganoxyduloxyd.	Mn₂O₅ Manganoxyd.	MnO₂ 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

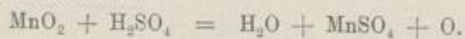
sind zwar in freiem Zustande nicht bekannt, indessen kennen wir eine Anzahl von ihnen sich ableitender, wohlcharakterisierter Salze.

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 Manganihydroxyd (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



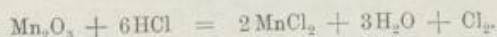
Aus wässriger Lösung kristallisiert das Salz in rhombischen rosenroten Kristallen und zwar bei gewöhnlicher Temperatur mit 5 Mol. H₂O,

bei + 6° C. aber mit 7 Mol. H₂O, bei etwa 30° C. mit 4 Mol. H₂O. Die wäßrige Lösung ist neutral.

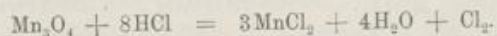
Manganokarbonat, MnCO₃, Manganum carbonicum, kohlensaures Manganoxydul, kommt natürlich als Manganspat vor und kann durch Fällen aller Mangansalzlösungen mit Natriumkarbonat oder Natriumbikarbonat als ein weißes Pulver erhalten werden, das an der Luft einen rötlichen Ton annimmt. Es ist in verdünnten 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.

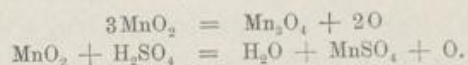
Manganioxyd, Mn₂O₃, kommt natürlich als Braunit vor und kann durch Glühen aller Manganoxyde im Sauerstoffstrom erhalten werden. Es bildet ein schwarzes Pulver. Beim Erhitzen desselben mit Salzsäure wird Chlor frei.



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:



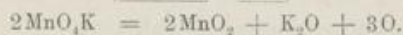
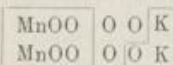
Beim Erwärmen mit Salzsäure wird Chlor frei; es dient daher das Mangansuperoxyd sowohl in der Laboratoriumspraxis als auch in der Großtechnik zur Gewinnung von Chlor (s. S. 39). In kalter Salzsäure löst sich das Mangansuperoxyd ohne Entwicklung von Chlor zu einer braunen Flüssigkeit auf; dieselbe enthält wahrscheinlich das Mangantetra-

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.

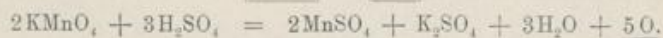
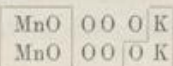
Prüfung. 0,5 g des Salzes mit 2 ccm Weingeist und 25 ccm destilliertem Wasser gekocht, sollen ein farbloses Filtrat geben, welches nach dem Ansäuern mit Salpetersäure durch Silbernitrat sowohl wie durch Baryumnitrat nur opalisierend getrübt werden darf (Chlor und Schwefelsäure). — Wird einer Lösung von 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 Chromoxydmenge 100 : 100, und die von der
letzte hier bestimmt von dem (100) Wägen
Reaktionsschmelze flüssigste Chromoxyd füllt
heraus und dann (100) f.
 Reaktionen.

Stellst du diesen versetzt
falls nicht
mit 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 Mangansulfid MnS, der in allen Säuren, auch in Essigsäure, löslich ist. *Reinigungsversuch des Chromoxyd mit 2-3 ccm. H₂O₂ in einigen Tropfen des zu prüfenden Flüssigkeit versetzt füllt mit jeder Säureverbindung Stoff füllt von Chromoxydverbindungen ein in Wasser gelöst*

Chrom.

Chromium. Cr = 52,1.

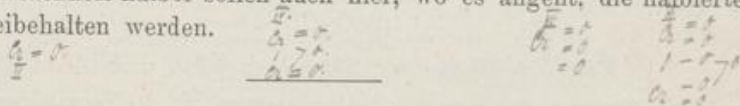
Fe Cr₂O₄ =
Cr₂O₃ + FeO.
 Das Chrom kommt in der Natur namentlich als Chromeisenstein *aus dem in der Natur vorkommt* $Cr_2O_4 \cdot Fe$, in geringeren Mengen als Rotbleierz $CrO_4 \cdot Pb$ vor. Der Chromeisenstein, welchen man als eine Verbindung von Chromoxyd mit Eisenoxydul $Cr_2O_3 \cdot FeO$ betrachten 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). *1) Auf diesen wird zunächst am Chromoxyd, 2) H₂O₂ und 3) mit HNO₃ versetzt*

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

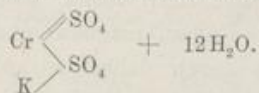
glänzenden, violetten, wasserfreien Blättchen. — Löst man dagegen Chromhydroxyd $\text{Cr}(\text{OH})_3$ in starker Salzsäure auf, so scheiden sich beim Verdunsten der Lösung grüne Kristalle der Zusammensetzung $\text{CrCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ aus. Es existiert daher das Chromichlorid in zwei Modifikationen, 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.

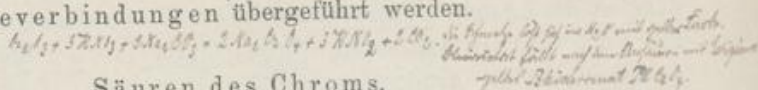
Chromisulfat, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, schwefelsaures Chromoxyd, wird durch Auflösen von Chromhydroxyd in Schwefelsäure erhalten. Es kristallisiert beim Verdunsten der wässrigen Lösung mit $18\text{H}_2\text{O}$ in violettblauen Oktaedern, die sich in Wasser mit violetter Farbe lösen. Erwärmt man 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):



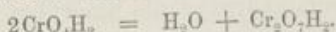
Der Chromalaun löst sich bei 15°C . in 7 Tl. Wasser auf. Bei 75°C . wird die Lösung grün, nimmt aber beim Erkalten allmählich wieder violette Färbung an. Er dient als Mordant (Beize) in der Färberei, ferner zum Unlöslichmachen von Leim und Gummi, und wird endlich in großem Maßstabe in Verbindung mit 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.

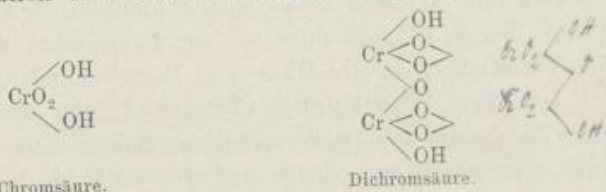


Säuren des Chroms.

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.

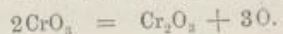


Ihre Konstitution läßt sich durch nachstehende Formel ausdrücken:



$2Cr_2O_3 + 5K_2O_2 = 2K_2CrO_4 + 3O_2$
 $2Cr_2O_3 + 12K_2CO_3 + 5O_2 = 2K_2CrO_4 + 12CO_2$

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



$2Cr_2O_3 + 3O_2 = 2CrO_3$
 $2Cr_2O_3 + 12K_2CO_3 + 5O_2 = 2K_2CrO_4 + 12CO_2$

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.

$2K_2Cr_2O_7 + 2H_2SO_4 = 2K_2SO_4 + 2H_2CrO_4 + 2H_2O$

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.

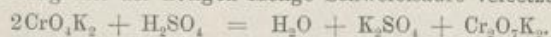


In Säuren, auch Salpetersäure, ist es unlöslich; leicht löslich dagegen in Natron- oder Kalilauge. Unter dem Namen „Chromgelb“ findet es als Malerfarbe und in der Zündholzindustrie ausgedehnte Verwendung.

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.



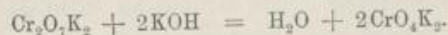
Durch den Säurezusatz geht die Farbe der gelben Lösung in Rot über, und beim Eindampfen werden rote Kristalle der Zusammensetzung $K_2Cr_2O_7$ erhalten.

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.



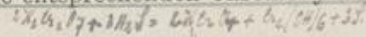
Die Reaktionen dieses Salzes sind im allgemeinen dieselben wie die des neutralen Kaliumchromates.

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 1. 2. 95 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. 1. 1871
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 pfrsichrot, in wasserfreiem Zustande blau gefärbt. Die den Eisenoxysalzen 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 pfrsichroten 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 Kobaltosalzlösungen mit Schwefelalkalien (Schwefelammonium) aus und ist in allen konz. Mineralsäuren leicht löslich.

Zur Oxydreihe gehört das:

Kobaltnitrit-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 Kobaltosalzlösung eine konzentrierte Kaliumnitritlösung zusetzt. Es wird alsdann das Kobaltosalz zunächst oxydiert, in Kobaltnitrit 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*

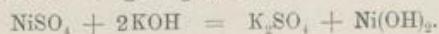
Zur Vernickelung auf galvanischem Wege dient ein Bad von Nickelammoniumsulfat.

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 Wasserstoffstrom wird es zu Metall reduziert.

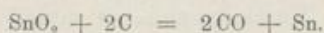
Niccolohydroxyd, Ni(OH)₂, wird als apfelgrüner Niederschlag durch Alkalien aus Nickelsalzlösungen gefällt.



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

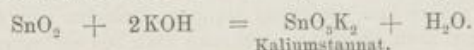
Stannochlorid SnCl_2 . — $\text{Sn} + 2\text{HCl} = \text{SnCl}_2 + \text{H}_2$. — Von starker Salpetersäure wird es zu Stannioxyd SnO_2 oxydiert.

Zinnlegierungen: Lösselthl. 17. Sn mit 1/2-1/3 Zinn. Vanadylchlorid: Zinn + Vanad. Fortwährentalt. 27. Zinn 17. B. Verhinderung des Zinns.

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.

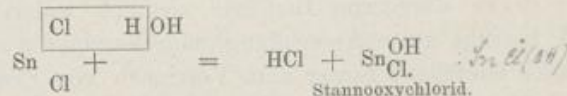
Das Stannioxyd SnO_2 verbindet sich außerdem noch mit ätzenden Alkalien zu salzartigen Verbindungen, es verhält sich diesen gegenüber also wie ein Säureanhydrid (etwa wie CO_2 oder SiO_2).



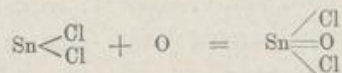
Aus diesem Grunde pflegt man das Stannioxyd SnO_2 auch als Zinnsäureanhydrid zu bezeichnen; die von demselben sich ableitenden Salze heißen Stannate.

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



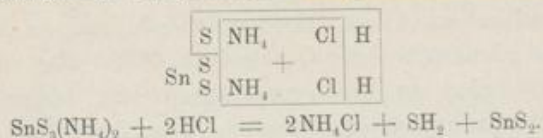
Das Stannochlorid absorbiert sowohl in fester Form wie in Lösung energisch Sauerstoff, indem es dabei in Stannioxychlorid SnCl_2O übergeht



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 , ^{Spießblei} *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.

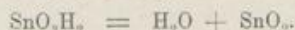
Das Stannioxyd selbst ist so gut wie unerschmelzbar, es wird aber von Glasflüssen aufgenommen und macht dieselben undurchsichtig. Aus diesem Grunde dient es zur Darstellung von Milchglas und Emailen. Das Email der gegenwärtig so beliebten emaillierten eisernen Kochgeschirre enthält beispielsweise stets 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.

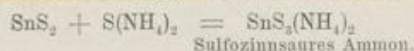


b) Metazinnsäure entsteht aus der gewöhnlichen Zinnsäure, wenn dieselbe längere Zeit unter Wasser aufbewahrt wurde, oder durch Behandeln von Zinn mit starker, heißer Salpetersäure. Sie stellt ein amorphes, weißes Pulver dar, welches in Wasser, sowie in Salzsäure und Salpetersäure unlöslich ist und auch 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:
 $\frac{1}{2} \text{SnO}_2 =$
 $\text{Sn}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O}$
 $\text{Sn} = 0.08$
 $- 0.08$

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, behält, wenn man es in die Flamme hält.

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. *Abfällige, z. B. Alkali, des Stannosulfids durch Platin auf SnS_2 im schwefeligen Ammonium löst zu Bleisulfid SnS_2 .*

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. *Stannisulfid verbindet sich mit Platin zu Platinchlorid und Platinchlorid verbindet sich mit Platin zu Platinchlorid. Stannisulfid verbindet sich mit Platin zu Platinchlorid und Platinchlorid verbindet sich mit Platin zu Platinchlorid.*

Platin.

Platinum. Pt = 194,8. *z. 4. niedrig.*

Das Platin kommt mit den ihm verwandten Metallen: Palladium, Rhodium, Ruthenium, 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 $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ 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 Kalkiegel 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 rau 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.

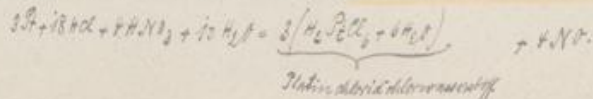
Fein verteiltes Platin kennt man in zwei Formen: als Platinmohr und als Platinschwamm. Ersteres wird erhalten durch Reduktion einer Platinchloridlösung durch Zink; es bildet ein lockeres, schwarzes Pulver. Letzterer resultiert beim Glühen von Platinsalmiak als eine graue, schwammartige Masse. Beide Modifikationen 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 $PtCl_4H_2$

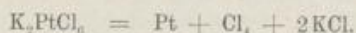


zu bezeichnen ist. Der Platinchlorwasserstoff ist eine zweibasische Säure. Beide Wasserstoffatome sind durch Metall vertretbar.

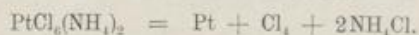
Das Kaliumsalz, ferner das Ammoniumsalz dieser Säure sind in Wein-
geist unlöslich, während das Natriumsalz darin löslich ist.

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 in Wasser, welches sich in verdünnter Salpetersäure auflöst, ferner in verdünnter Salpetersäure, ferner in verdünnter Salpetersäure, ferner in verdünnter Salpetersäure.

Zinnchlorid, Kalium, Fe etc. sind geeignet für die Reduktion von Platinchlorid in verdünnter Salpetersäure. In verdünnter Salpetersäure wird Platinchlorid durch Zinnchlorid zu Platinmohr reduziert. In verdünnter Salpetersäure wird Platinchlorid durch Zinnchlorid zu Platinmohr reduziert.