

das Brucin in kleesaures Brucin, welches sich bei 0° nicht in absolutem Weingeist auflöst, aber den begleitenden Farbestoff abgibt. Die nun folgende Behandlung des vom absoluten Weingeist nicht gelösten Rückstandes mit Magnesia u. s. w. bedarf nach dem Vorhergehenden keiner weitern Erklärung.

Prüfung. Das Brucin krystallisirt bei langsamem Verdunsten in farblosen vierseitigen Säulen, die aber häufig einen Stich ins Gelbe haben, und durch längeres Liegen an der Luft eine undurchsichtige weisse Oberfläche bekommen. In der Hitze schmilzt es unter Verlust seines Wassers und bildet dann nach dem Erkalten eine nicht krystallinische, wachsartige Masse, die in noch höherer Temperatur ohne Rückstand verbrennen muss. Kaltes Wasser löst vom Brucin $\frac{1}{300}$; Weingeist, selbst schwacher, nimmt es leicht auf. Die Lösungen schmecken unerträglich bitter. Aether äussert keine Wirkung darauf. In Chlorwasser löst sich das Brucin vollständig (unter Zersetzung) mit rosenrother Farbe auf, die durch Zusatz von Ammoniak ins Schmutziggelbe übergeht. Salpetersäure löst dasselbe (gleichfalls unter Zersetzung) mit lebhaft rother Farbe auf; die Färbung geht durch Erwärmen ins Gelbe über, und setzt man nun Zinnchlorür hinzu, so entsteht sogleich eine purpur-violette Färbung und ein gleichfarbiger Niederschlag. Die Gegenwart des Strychnins im Brucin erkennt man, wenn das Alkaloid in Weingeist aufgelöst, die Auflösung mit einer geistigen Auflösung der Indigbittersäure versetzt, und der durch Absetzenlassen und Dekantiren von der überstehenden Flüssigkeit befreite gelbe Niederschlag mit Essigsäure übergossen wird. Löst er sich vollständig darin auf, so ist das Brucin frei von Strychnin, bleibt aber ein Rückstand, so ist das Brucin Strychninhaltig. Die Natur der durch die Indigbittersäure bewirkten Niederschläge ist bis jetzt noch nicht ermittelt.

Cadmium oxydatum carbonicum.

(Kohlensaures Cadmiumoxyd.)

Formel: $\text{CdO} + \text{CO}_2$.

Bereitung. Zu einer beliebigen Menge Salpetersäure von 1,20 spec. Gewicht, welche sich in einem gläsernen Kolben befindet, setze man so lange zerschnittenes metallisches Cad-

mium, als dasselbe noch aufgelöst wird. Die Einwirkung bedarf der Unterstützung durch Wärme nicht. 1 Th. Cadmium löst sich in 5 Theilen Säure von der angegebenen Stärke auf. Die Auflösung verdünne man mit ihrem zehnfachen Volum destillirten Wassers und setze so lange zerriebenes kohlen-saures Ammoniak hinzu, als noch ein Niederschlag erfolgt. Fast $1\frac{1}{2}$ Theile dieses Salzes werden dazu erfordert. Den Niederschlag sammle man, nachdem er sich gesetzt hat, auf einem Filter, wasche ihn mit destillirtem Wasser aus und trockne ihn in gelinder Wärme. Er wird beinahe 3 Theile betragen.

Vorgang. Die Salpetersäure löst das Cadmium schon in der Kälte mit der grössten Leichtigkeit, unter Entwicklung von braun-gelben Dämpfen, auf. Die Dämpfe rühren daher, dass ein Theil Säure 3 M.-G. Sauerstoff zur Oxydation des Metalls abgibt, das dadurch entstandene Stickoxydgas = NO_2 aber, sobald es mit der Luft zusammentritt, gleich wieder 2 M.-G. Sauerstoff anzieht und Untersalpetersäure = NO bildet. Das oxydirte Cadmium vereinigt sich mit der übrigen Salpetersäure.

3 M.-G. Cd und 4 M.-G. NO_5 bilden;

3 M.-G. $\text{CdO} + \text{NO}_5$ und 1 M.-G. NO_2 .

2091 Theile Cadmium bedürfen also 2708 Th. wasserfreie Säure oder 10,000 Theile von 1,20 spec. Gewicht (worin 73 pCt. Wasser). Das gewöhnliche (anderthalbfache) kohlen-saure Ammoniak zerlegt sich mit dem salpetersauren Salze unter Entwicklung von Kohlensäure, in unlösliches kohlen-saures Cadmiumoxyd und leicht lösliches salpetersaures Ammoniak.

2 M.-G. $\text{CdO} + \text{NO}_5$ und 1 M.-G. $2 \text{NH}_4\text{O} + 3 \text{CO}_2$ bilden:

2 M.-G. $\text{CdO} + \text{CO}_2$, 2 M.-G. $\text{NH}_4\text{O} + \text{NO}_5$ u. 1 M.-G. CO_2 .

Auf 1394 Th. Metall kommen also 1483 Theile kohlen-saures Ammoniak, wenn das letztere kein doppeltkohlen-saures Salz enthält; da aber dieses fast immer, und mitunter ausschliesslich darin vorhanden ist, so gebraucht man gewöhnlich mehr.

Prüfung. Das kohlen-saure Cadmiumoxyd ist ein schnee-weisses, geruch- und geschmackloses Pulver, welches sich nicht in Wasser, aber fast in allen Säuren leicht und vollständig auflöst. In der Hitze verliert es die Kohlensäure und hinterlässt ein feuerbeständiges braunes Pulver (reines Oxyd), welches sich aber auf Kohle vor dem Löthrohre vollständig verflüchtigt und die Kohle braun beschlägt. Die Kohle entzieht nemlich dem Oxyde den Sauerstoff und bildet Kohlensäure, das reducirte Metall verflüchtigt sich in der Glühhitze, oxydirt sich jedoch wieder, sobald es in die äussere (Oxydations-) Flamme tritt und legt

sich auf die Kohle. Von Verunreinigungen mit fremden Metallen hat man besonders die mit Zinkoxyd zu beachten. Giebt die mit kohlensaurem Ammoniak übersättigte und von dem kohlensauren Cadmiumoxyde abfiltrirte Auflösung des Präparats in Salzsäure, auf Zusatz von Schwefelammonium einen weissen Niederschlag, so ist Zinkoxyd vorhanden; das Zinkoxyd löst sich nemlich in überschüssigem kohlensaurem Ammoniak auf, und fällt daraus auf Zusatz von Schwefelammonium als (weisses) Schwefelzink nieder. Die Probe kann auch so angestellt werden, dass man durch die mit Wasser stark verdünnte salzsaure Auflösung Schwefelwasserstoff im Ueberschuss streichen lässt; ist das Metall frei von Kupfer, Blei, so muss ein rein und gesättigt gelber Niederschlag (Schwefelcadmium) entstehen, und die davon abfiltrirte Flüssigkeit durch Uebersättigen mit Ammoniak keine Veränderung erleiden. Erfolgt aber im letztern Falle, und noch mehr durch Schwefelammonium, eine weisse Trübung, so ist Zink zugegen; sieht die Trübung grau aus, so deutet diess auf Eisen.

Cadmium oxydatum sulphuricum.

(Schwefelsaures Cadmiumoxyd.)

Formel: $\text{CdO} + \text{SO}_3 + 4 \text{HO}$.

Bereitung. Man löse, auf die im vorigen Artikel angegebene Weise, Cadmium in Salpetersäure von 1,20 spec. Gewicht auf, setze der Auflösung ein dem verbrauchten Metalle gleiches Gewicht reine concentrirte Schwefelsäure hinzu und rauche in einer porcellanen Schaal oder, bei grössern Quantitäten, in einer Retorte über freiem Feuer so weit ab, als noch saure Dämpfe übergehen. Das Erhitzen darf jedoch gegen das Ende durchaus nicht bis zum Glühen der Masse gesteigert werden. Den Rückstand löse man in 2 Theilen heissem Wasser auf, filtrire, wenn es erforderlich seyn sollte und befördere zur Krystallisation. 1 Theil Metall liefert fast $2\frac{1}{2}$ Theile krystallisirtes Salz.

Vorgang. Die (verdünnte) Schwefelsäure löst das Cadmium nur äusserst langsam auf, daher es, zur Darstellung des schwefelsauren Salzes, unbedingt vorzuziehen ist, erst in Salpetersäure aufzulösen, und das salpetersaure Salz durch Schwefelsäure zu

zersetzen. Der bei der Einwirkung der Salpetersäure stattfindende Process ist schon im vorigen Artikel erklärt. Die Menge der nöthigen Schwefelsäure richtet sich nach dem aufgelösten Metalle; 697 Th. (1 M.-G.) des letztern bedürfen 613 Theile (1 M.-G.) Schwefelsäure-Hydrat, ein kleiner Ueberschuss des letztern ist aber nöthig, damit alle Salpetersäure vollständig ausgetrieben werde. Glühhitze darf desshalb nicht angewendet werden, weil sonst das schwefelsaure Cadmiumoxyd einen Theil seiner Säure verliert, und dann nicht mehr vollständig in Wasser löslich ist.

Prüfung. Das schwefelsaure Cadmiumoxyd bildet wasserhelle rhombische Säulen, welche an der Luft nach und nach einen Theil ihres Krystallwassers verlieren und weiss beschlagen, zusammenziehend-metallisch schmecken und sich leicht in Wasser auflösen. Die Verunreinigung mit Zinkoxyd u. s. w. wird wie bei Cadmium carb. erkannt. Vor der Behandlung mit Schwefelwasserstoff muss aber die Auflösung des Salzes mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert werden, damit das etwa vorhandene Zink nicht gleich mit niederfalle.

Cadmium sulphuratum.

(Schwefelcadmium, Cadmiumgelb.)

Formel: CdS.

Bereitung. Eine gesättigte Auflösung des Cadmiums in Salpetersäure (s. Cadmium carbon.) verdünne man, nachdem sie in einer porcellanen Schaale ein paar Mal aufgekocht und wieder erkaltet ist, mit ihrem vierfachen Gewichte destillirten Wassers, giesse die Flüssigkeit in ein hohes, mit enger Oeffnung versehenes Glas, und leite so lange Schwefelwasserstoffgas (s. diesen Artikel) hinein, bis dasselbe im Ueberschuss vorhanden ist, d. h. bis kein Niederschlag mehr erfolgt. Auf 1 Th. aufgelöstes Metall bedarf man etwas über 1 Theil Schwefeleisen. Der gelbe Niederschlag wird von der sauren Flüssigkeit abfiltrirt, mit reinem Wasser ausgewaschen und in gelinder Wärme getrocknet. 1 Theil Metall liefert gegen $1\frac{3}{10}$ Theil Schwefelmetall. — Hat man das Präparat in grössern Quantitäten darzustellen, so löse man, zur Ersparung von Säure,

anfangs nur den dritten Theil des Metalles auf, schlage diesen mit Schwefelwasserstoff nieder, koche die abfiltrirte saure Flüssigkeit einige Male auf, verdunste sie, nachdem das übrige Metall hinzugesetzt worden, ohngefähr so weit als die erste Auflösung be-
 trug, giesse die Solution von dem nicht angegriffenen Metalle ab, verdünne sie mit Wasser, leite Schwefelwasserstoff hinein u. s. w. und wiederhole diese Behandlungsweise so oft, bis alles Metall aufgelöst und niedergeschlagen ist.

Vorgang. Dass das Cadmium sich in Salpetersäure unter Entwicklung von Stickoxydgas, welches an der Luft zu braun-
 gelben Dämpfen von Untersalpetersäure wird, auflöst, wurde bereits bei Cadmium carb. angegeben. Das Aufkochen der Solution vor dem Hineinleiten des Schwefelwasserstoffs hat zum Zweck, die noch anhängende Untersalpetersäure zu verjagen; bliebe dieselbe zugegen, so würde ein Theil Schwefelwasserstoff auf ihre Kosten zerlegt, der Wasserstoff zu Wasser und der Schwefel als solcher niedergeschlagen werden.

1 M.-G. NO_4 und 2 M.-G. HS bilden:

1 M.-G. NO_2 , 2 M.-G. HO und 2 M.-G. S.

Die angegebene Menge Schwefeleisen (etwas über ein Theil auf 1 Th. Cadmium), übersteigt allerdings die gemäss der Theorie erforderliche, denn das Mischungsgewicht des erstern ist 540, das des letztern 697; allein es entweicht stets ein Theil des Gases unzerst, was sich nicht verhindern lässt.

Prüfung. Das Schwefeleadmium ist ein schönes gelbes, dem Auripigment ähnliches, aber dunkleres Pulver, ohne Geruch und Geschmack. Für sich erhitzt, verändert es sich nicht, schmilzt jedoch im Weissglühen; auf Kohle aber verflüchtigt es sich vollständig unter Entwicklung von schwefliger Säure, und beschlägt die Kohle braun (s. Cadmium carb.). In Salzsäure löst es sich sehr leicht, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, auf, nicht aber in Aetzammoniak; das sehr ähnliche Schwefelarsen verhält sich gerade umgekehrt, indem es sich nicht in Salzsäure, dagegen leicht in Aetzammoniak auflöst. Etwaige Verfälschungen des Schwefeleadmiums mit Chromgelb oder andern gelben Farben erkennt man leicht an dem bei der Behandlung mit kalter Salzsäure bleibenden Rückstande.

Calcium chloratum.*(Calcaria muriatica. Chlorcalcium, salzsaurer Kalk.)*Formel des geschmolzenen: CaCl .„ „ getrockneten: $\text{CaCl} + 2 \text{HO}$.„ „ krystallisirten: $\text{CaCl} + 2 \text{HO} + 4 \text{Aq}$.

Bereitung. Die Basis aller drei Präparate bietet der Rückstand von der Darstellung des Aetzammoniaks dar. Man übergiese ihn mit Wasser, koche eine Zeit lang, schöpfe das Ganze in ein Fass, lasse absetzen, dekantire und colire, rauche die klare Flüssigkeit in einem eisernen Kessel zur Trockne ab, glühe das trockne Salz so lange in einem eisernen Hafen, bis es in vollständigem Flusse ist, giesse die flüssige Masse in den vorher gereinigten und trocknen eisernen Kessel aus, pulvere sie sogleich nach dem Erstarren und verwahre das Pulver in einem gut verschlossenen Gefässe. Das so bereitete rohe wasserfreie Chlorcalcium ist zu den meisten Zwecken hinreichend rein. Die andern beiden, wasserhaltigen, Salze stellt man aus demselben einfach auf die Weise dar, dass man es in 3 Theilen Wasser auflöst, die Auflösung von dem (stets vorhandenen) Bodensatze abfiltrirt, das Filtrat zur Abstumpfung der alkalischen Reaction mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt, und in einer porcellanenen Schaaale entweder bis zum Syrup verdunstet und krystallisiren lässt, oder zur Trockne bringt. Sowohl die Krystalle (nachdem sie zwischen Druckpapier von der anhängenden Lauge befreiet sind) als auch das trockne Salz müssen vor dem Zutritt der Luft sorgfältig verschlossen werden.

Sollen die Salze *vollkommen* rein werden, so ziehe man das rohe wasserfreie Chlorcalcium mit Weingeist von 80 $\frac{\circ}{\circ}$ aus, filtrire, setze dem Filtrate so viel destillirtes Wasser hinzu, als das Gewicht des Chlorecalciums betrug, destillire in einer Retorte den Weingeist ab, stumpfe die alkalische Reaction des Rückstandes mit reiner Salzsäure ab, rauche in einer porcellanenen Schaaale zur Trockne ab, und schmelze das Salz in einem porcellanenen Tiegel. Aus diesem reinen wasserfreien Chlorcalcium bereitet man dann, wie oben, das trockne und das krystallisirte.

Steht der Rückstand von der Darstellung des Aetzammoniaks nicht zu Gebote, so löse man Kalkhydrat in verdünnter roher Salzsäure auf, doch mit der Vorsicht, dass ein Theil

des Kalks im Ueberschuss bleibt, filtrire, nachdem das Ganze ein paar Tage unter öfterm Umschütteln gestanden hat, vom Bodensatze ab, setze dem Filtrate so viel Salzsäure tropfenweise hinzu, bis die alkalische Reaction verschwunden ist, und rauche zur Krystallisation oder Trockne u. s. w. ab. Enthielt die Salzsäure, wie es meistens der Fall ist, Schwefelsäure, so muss auch hier, wenn vollkommene Reinheit des Präparats verlangt wird, die Behandlung mit Weingeist folgen.

Vorgang. Der Rückstand von der Bereitung des Aetzammoniaks ist wesentlich Chlorcalcium mit überschüssigem Kalk. Wasser nimmt daraus das Chlorcalcium und etwas freien Kalk auf, welcher letztere der Auflösung eine alkalische Reaction ertheilt. Wegen dieses Gehalts an freiem Kalk lösen sich die in jenem Rückstande noch vorhandenen fremden Basen (Magnesia, Thonerde aus dem Kalk, Eisenoxyd aus dem Kalk und Salmiak, Kupferoxyd bei Anwendung einer kupfernen Destillirblase zur Darstellung des Aetzammoniaks, Zinnoxid) nicht auf, und das etwa noch gegenwärtige Ammoniak verflüchtigt sich. Beim Abrauchen der klaren Auflösung zieht der freie Kalk Kohlensäure aus der Luft an, daher das trockne oder geglühte Salz beim Wiederauflösen in Wasser einen Rückstand (kohlen-sauren Kalk) hinterlässt. Die Auflösung enthält aber immer noch etwas freien Kalk, weshalb der Zusatz der Salzsäure vorgeschrieben ist.

Die Behandlung mit Weingeist, zur Gewinnung ganz reiner Salze, hat den Zweck, den in dem rohen Chlorcalcium stets gegenwärtigen schwefelsauren Kalk abzuscheiden. Die übrige Manipulation bedarf keiner Erklärung.

Das Schütteln der Auflösung des Kalks in Salzsäure mit überschüssigem Kalk geschieht, wie aus dem Vorigen leicht einzusehen, um die Magnesia, die Thonerde und das Eisenoxyd zurückzuhalten.

Prüfung. Das reine Chlorcalcium bildet im geschmolzenen (wasserleeren) Zustande eine harte weisse Masse, im getrockneten ein weisses krystallinisches Pulver und im krystallisirten 4—6 seitige lange gestreifte Säulen, schmeckt ekelhaft bittersalzig, ist geruchlos, zieht an der Luft mit grosser Begierde Wasser an und zerfliesst. In Wasser wie im Weingeist löst es sich leicht auf; die Auflösung darf Lakmus- und Curcumapapier nicht verändern. Entsteht darin durch Ammoniak ein weisser Niederschlag, der sich auf Zusatz von Salmiak wieder löst, so ist Magnesia vorhanden; diese letztere hat nemlich grosse Neigung mit Ammoniaksalzen leicht lösliche Doppelsalze zu bilden, kommt sie

daher in frisch niedergeschlagenem Zustande mit Salmiak in Berührung, so treibt sie aus demselben eine Portion Ammoniak und wird zu Chlormagnesium, welches mit dem übrigen Chlorammonium das Doppelsalz darstellt.

1 M.-G. MgO und 2 M.-G. NH_4Cl bilden:

1 M.-G. $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{MgCl}$, 1 M.-G. NH_3 und 1 M.-G. HO. Löst sich der durch Ammoniak entstandene weisse Niederschlag nicht in Salmiak, wohl aber in Aetzkalklauge, so besteht er aus Thonerde. Ist der Niederschlag gelb oder braun, in welchem Falle er sich weder in Salmiak noch in Kalilauge vollständig auflöst, so enthält er Eisenoxyd. Ist durch den Zusatz von Ammoniak die Auflösung des Chlorcalciums bläulich geworden, so deutet diess auf Kupferoxyd. Bringt Chlorbaryum einen weissen unlöslichen Niederschlag hervor, so ist Schwefelsäure zugegen.

Calcium oxydatum aceticum.

(*Calcaria acetica. Essigsaurer Kalk.*)

Formel des krystallisirten: $\text{CaO} + \text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5 + \text{HO}$.

„ „ eingetrockneten: $\text{CaO} + \text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5$.

Bereitung. Eine beliebige Menge concentrirter Essigsäure erwärme man gelinde in einem Glaskolben im Sandbade, und setze so lange Kalkhydrat hinzu, als noch davon aufgelöst wird. 4 Theile Säure von 1,045 spec. Gew. (worin 36 pCt. wasserfreie Säure) lösen 1 Th. Kalkhydrat auf. Nun füge man noch $\frac{1}{3}$ des bereits aufgelösten Kalks hinzu, lasse das Ganze unter öfterm Umschütteln 2 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen, filtrire, wasche den Rückstand mit etwas reinem Wasser aus, tröpfele zu der klaren Solution Essigsäure bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction, und verdunste sie in gelinder Wärme auf die Hälfte. Die nach einigen Tagen ausgeschiedenen Krystalle sammle man in einem Trichter und trockne sie auf Druckpapier ohne Anwendung von Wärme. Die Mutterlauge wird weiter verdunstet und krystallisirt. Man erhält ohngefähr doppelt so viel Salz, als das aufgelöste Kalkhydrat wog.

Vorgang. Das Kalkhydrat wird von der Essigsäure leicht und, wenn es nicht zu unrein ist, vollständig aufgenommen; Wärme bezweckt die vollständige Sättigung der Säure.

1 M.-G. $\text{CaO} + \text{HO}$ und 1 M.-G. $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3$ bilden:

1 M.-G. $\text{CaO} + \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3$ und 1 M.-G. HO .

464 Theile Kalkhydrat bedürfen also 640 Theile wasserfreie oder 1760 Theile Essigsäure mit 64 pCt. Wasser. Der überschüssig zugesetzte Kalk dient zur Niederschlagung der im gewöhnlichen Kalk stets vorhandenen Magnesia und des Eisenoxyds, auch der Thonerde, wenn sie zugegen seyn sollte. Die Solution bekommt aber, durch Aufnahme von etwas freiem Kalk, eine alkalische Reaction, weshalb sie nach dem Filtriren wieder mit einigen Tropfen Essigsäure versetzt werden muss. Die Gewinnung guter Krystalle gelingt oft schwer, und ebenso schwierig ist es häufig, die Krystalle von der Mutterlauge, welche von ihnen wie von einem Schwamme eingesogen wird, zu befreien; es bleibt dann nichts anderes übrig, als die Masse zu koliren und Salz auszupressen, oder dieselbe geradezu einzutrocknen.

Prüfung. Der essigsaurer Kalk krystallisirt in seidenglänzenden Nadeln, welche schwach nach Essigsäure riechen und einen scharfen, bitterlich erwärmenden Geschmack besitzen. An der Luft beschlagen sie durch Verlust von Wasser weiss, müssen daher in verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden. In Wasser löst sich das Salz leicht, etwas schwerer in Weingeist; die Lösungen reagiren neutral. Besitzt es eine gelbliche Farbe, so kann diess daher rühren, dass die Essigsäure mit brenzlichem Oele verunreinigt war, worüber der Geruch entscheidet. Eine Verwechslung mit Bleizucker giebt der durch chromsaures Kali entstehende gelbe Niederschlag von chromsaurem Bleioxyd zu erkennen. Die übrige Prüfung geschieht wie beim salzsauren Kalk.

[Handwritten note: 1760 464 640]

Calcium oxydatum carbonicum.

(*Calcaria carbonica.* Kohlensaurer Kalk.)

Formel: $\text{CaO} + \text{CO}_2$.

Bereitung. Eine beliebige Menge gereinigten salzsauren Kalk löse man in der achtfachen Menge destillirten Wassers auf, filtrire, und setze so lange eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Ammoniak, oder auch dasselbe in fein zerriebenem Zustande hinzu, als noch ein Niederschlag entsteht. Auf 3 Theile geglüheten (wasserfreien) salzsauren Kalk

bedarf man $3\frac{1}{2}$ bis 4 Theile kohlen-saures Ammoniak. Nach 24stündiger Ruhe dekantire man die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit, bringe den letztern auf ein Filtrum, wasche ihn so lange mit destillirtem Wasser aus, als das Waschwasser mit salpetersaurem Silber noch eine Trübung erleidet, und trockne ihn in gelinder Wärme aus. Die Ausbeute beträgt von 3 Theilen Chlorcalcium $2\frac{1}{2}$ Theile.

Vorgang. Beim Zusammentreffen von Chlorcalcium und kohlen-saurem Ammoniumoxyd tritt der Sauerstoff des letztern an das Calcium, der dadurch entstandene Kalk bildet mit einer Portion Kohlensäure des Ammoniaksalzes unlöslichen neutralen kohlen-sauren Kalk, die übrige Kohlensäure entweicht unter Brausen, und das Ammonium vereinigt sich mit dem Chlor zu Chlorammonium.

2 M.-G. CaCl und 1 M.-G. $2 \text{NH}_4 \text{O} + 3 \text{CO}_2$ bilden:
 2 M.-G. CaO + CO_2 , 1 M.-G. CO_2 und 2 M.-G. $\text{NH}_4 \text{Cl}$.

1388 Theile wasserfreies Chlorcalcium erfordern also 1478 Th. gewöhnliches (anderthalb-) kohlen-saures Ammoniak; da aber dieses auch fast immer schon doppelkohlen-saures enthält, so reichen 1478 Theile nicht aus. Die Ausbeute fällt stets ein wenig geringer aus als die Rechnung erwarten lässt, und zwar aus denselben Gründen, welche in dem Artikel Baryta carbonica angegeben sind. Auch hier darf die Präcipitation nicht mit einem fixen kohlen-sauren Alkali vorgenommen werden.

Die vom Niederschlage getrennte Salzlauge wird durch Abdampfen zur Trockne auf Salmiak benutzt; seines Kalkgehalts wegen wendet man denselben aber nur zur Bereitung des Aetzammoniaks an.

Prüfung. Der reine kohlen-saure Kalk ist ein schneeweisses krystallinisches, geruch- und geschmackloses Pulver. Durch gelindes Glühen erleidet es keine Veränderung; in noch stärkerer Hitze verliert es ein wenig Kohlensäure, letztere entweicht aber vollständig, wenn das Pulver während des Glühens zuweilen mit etwas Wasser befeuchtet wird. Die Auflösung desselben in Salpetersäure darf durch salpetersaures Silber, Kaliumeisencyanür, Ammoniak im Ueberschuss keine Veränderung erleiden; entsteht im ersten Falle eine weisse Trübung, so enthält das Präparat eine Chlorverbindung, im zweiten zeigt ein blauer oder braunrother Niederschlag Eisen oder Kupfer, im dritten ein brauner Niederschlag oder eine blaue Färbung gleichfalls Eisen oder Kupfer an. Erzeugt in der durch überschüssigen kohlen-sauren Kalk neutral gemachten salpetersauren Auflösung Ammoniak einen

weissen Niederschlag, der sich auf Zusatz von Salmiak wieder auflöst, so ist Magnesia (s. Calcium chloratum) zugegen; löst er sich aber nur in Aetzkalilauge, so besteht er aus Thonerde. Schwefelammonium zeigt in der neutralen Lösung Metalle an, wenn eine schwarze Trübung entsteht. Schwefelsäure wird durch ein Barytsalz ausgemittelt. Um Kali oder Natron zu entdecken, übersättigt man die salpetersaure Lösung mit Ammoniak, fällt den Kalk mit oxalsaurem Ammoniak vollständig aus und verfährt übrigens wie es bei Baryta carb. angegeben ist.

Calcium oxydatum sulphuricum.

(*Calcaria sulphurica*, *Gypsum purum*. Schwefelsaurer Kalk, Reiner Gyps.)

Formel: $\text{CaO} + \text{SO}_3 + 2 \text{HO}$.

Bereitung. Eine beliebige Menge salzsaurer Kalk wird in der achtfachen Menge destillirten Wassers aufgelöst, und eine Auflösung von Glaubersalz, ebenfalls mit der achtfachen Menge destillirten Wassers bereitet, so lange hinzugefügt, als ein Niederschlag erfolgt. 1 Theil wasserfreier salzsaurer Kalk bedarf 3 Th. krystallisirtes schwefelsaures Natron. Der Niederschlag wird, nachdem er sich gesetzt hat, auf einem Filtrum gesammelt, so lange mit kaltem destillirtem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser mit salpetersaurem Silber keine Trübung mehr erleidet, und in gelinder Wärme getrocknet. — 3 Theile wasserfreier salzsaurer Kalk liefern etwas über 4 Th. Niederschlag.

Vorgang. Salzsaurer Kalk und schwefelsaures Natron tauschen in wässriger Lösung ihre Bestandtheile aus und bilden schwerlöslichen schwefelsauren Kalk, der mit 2 M.-G. Wasser verbunden niederfällt, und leicht lösliches salzsaures Natron.

1 M.-G. CaCl und 1 M.-G. $\text{NaO} + \text{SO}_3 + 10 \text{HO}$ bilden: 1 M.-G. $\text{CaO} + \text{SO}_3 + 2 \text{HO}$, 1 M.-G. NaCl u. 8 M.-G. HO .

Auf 694 Theile Chlorcalcium kommen mithin 2012 Theile krystallisirtes schwefelsaures Natron. Wegen des zur Entfernung des Chlornatriums nothwendigen Auswaschens geht ein kleiner Theil schwefelsaurer Kalk verloren. Das Auswaschen darf nicht mit heissem Wasser geschehen, weil dadurch die Auflöslichkeit

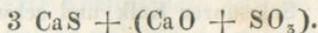
des schwefelsauren Kalks wegen des anhängenden Chlor-natriums noch vermehrt werden würde.

Prüfung. Der durch Präcipitation gewonnene schwefelsaure Kalk bildet ein aus feinen Nadeln bestehendes, lockeres, weisses, dem schwefelsauren Chinin im Ansehen täuschend ähnliches Pulver, welches weder Geruch noch Geschmack besitzt. 332 Th. Wasser lösen 1 Theil vollständig auf; die Lösung reagirt neutral. Kochendes Wasser nimmt ihn nicht in grösserer Menge auf. In Weingeist ist er unlöslich. Etwas über den Kochpunkt des Wassers erhitzt verliert er sein Wasser, nimmt es aber, wenn man ihn damit befeuchtet, unter Entwicklung von Wärme wieder auf. Auf dieser Eigenschaft beruhet die Darstellung der Gypsfiguren. Die dabei stattfindende Wärme rührt von dem Uebergange des Wassers aus dem flüssigen Zustande in den festen her. Glühet man hingegen den Gyps, so verliert er dadurch die Fähigkeit, Wasser wieder chemisch zu binden (mit Wasser zu erhärten), er wird, wie man sich ausdrückt, todgebrannt; seine Auflöslichkeit in Wasser hat er aber durch das Glühen nicht verloren, und die wässrige Auflösung des geglüheten enthält wiederum den gewöhnlichen krystallisirten (wasserhaltigen) Gyps. Salpetersaures Silber, Ammoniak, Kaliumeisencyanür, Schwefelammonium dürfen die Auflösung des Gypses nicht verändern (s. Calc. carbon.).

Calcium sulphuratum.

(*Calcaria sulphurata, Hepar sulphuris calcareum. Schwefelcalcium, Schwefelkalk, Kalkschwefelleber.*)

Formel: CaS oder:



Bereitung. a) *Des reinen.* 3 Theile feingestossenen krystallisirten schwefelsauren Kalk (natürlichen Gyps) vermenge man innig mit 1 Th. feingepulverter Holzkohle, drücke das Gemenge in einen irdenen oder Graphittiegel fest ein, versehe es noch mit einer dünnen Schicht Kohlenpulver, lege einen Ziegelstein auf, verschliesse die Fugen bis auf eine kleine Oeffnung mit Lehm, erwärme den Tiegel, nachdem der Kitt getrocknet ist, in einem gutziehenden Windofen anfangs gelinde, dann aber zum starken Rothglühen, welches man wenigstens 1 Stunde

lang unterhält. Nach dem vollständigen Erkalten des Tiegels entferne man von der geglüheten Masse die oberste Decke, zerreihe das Uebrige in einem Mörser und bewahre es in einem gut verschlossenen Glase auf. Die Ausbeute beträgt beinahe $1\frac{1}{2}$ Theile.

b) *Des Gypshaltigen.* 2 Theile Kalkhydrat vermenge man innig mit 1 Theil gepulvertem Schwefel, bedecke das Gemenge in einem Schmelztiegel noch mit einer dünnen Lage Kalkhydrat, erhitze, nach dem Verschliessen des Tiegels (s. oben) so lange bei schwachem Kohlenfeuer, bis sich an dem obern Rande des Tiegels keine Schwefelflammen mehr zeigen, verstärke dann das Feuer zum Rothglühen und unterhalte es 1 Stunde lang darin. Im Uebrigen verfare man wie bei a. Man bekommt $2\frac{1}{2}$ Th. Schwefelkalk. — Oder: 3 Theile feingestossener kohlen-saurer Kalk (Kreide) werden mit 1 Th. Schwefel ebenso behandelt, und liefern $2\frac{1}{2}$ Theile.

Damit das Präparat gut ausfalle, betrage das zum Glühen bestimmte Material auf einmal nie über 2 Pfund.

Vorgang. a) Der natürliche Gyps, eine Verbindung von 1 M.-G. Kalk, 1 M.-G. Schwefelsäure und 2 M.-G. Wasser, verliert in mässiger Hitze das Wasser; bei noch höherer Temperatur entzieht ihm die beigemengte Kohle allen Sauerstoff, welcher bei Ueberschuss an Kohle als Kohlenoxydgas entweicht, während Schwefelcalcium im Rückstande bleibt.

1 M.-G. $\text{CaO} + \text{SO}_3$ und 4 M.-G. C bilden:

1 M.-G. CaS , 4 M.-G. CO und 2 M.-G. HO .

1077 Theile wasserhaltiger schwefelsaurer Kalk erfordern also 304 Th. reinen Kohlenstoff, man bedarf aber, wegen Unreinheit der Holzkohle, etwas mehr von dieser. Enthält der Gyps, wie gewöhnlich, noch Eisen, Mangan, so verwandeln sich diese Metalle aus ihren schwefelsauren Verbindungen gleichfalls in Schwefelmetalle. Die oberste Schicht Kohlenpulver dient zum Schutze der untern Lagen vor der oxydirenden Einwirkung der Luft.

b) Beim Glühen von Kalkhydrat und Schwefel entweicht zuerst das Wasser des Kalkhydrats, dann entzieht ein Theil Schwefel dem grössten Theile Kalk den Sauerstoff, und verwandelt sich in Schwefelsäure, welche sich mit dem Reste des Kalks zu schwefelsaurem Kalk vereinigt; der übrige Schwefel aber tritt an das Calcium und bildet einfaches Schwefelcalcium.

4 M.-G. $\text{CaO} + \text{HO}$ und 4 M.-G. S bilden:

3 M.-G. CaS , 1 M.-G. $\text{CaO} + \text{SO}_3$ und 4 M.-G. HO .

1856 Th. Kalkhydrat bedürfen mithin nur 804 Theile Schwefel;

man nimmt aber etwas mehr von letzterm, weil während der Reaction auch ein Theil entweicht. Die Kalkdecke hat denselben Zweck wie oben die Kohlendecke.

Der Process bei Anwendung des kohlen-sauren Kalks ist wesentlich derselbe, nur dass hier, statt Wasser, Kohlensäure entweicht. 2512 Th. kohlen-saurer Kalk bedürfen 804 Theile Schwefel.

Prüfung. Das reine Schwefelcalcium ist eigentlich ein weisses Pulver, spielt aber (vorzüglich wegen Eisen und Mangan-gehalt der angewandten Materialien) immer mehr oder weniger ins Graue oder Rüthliche, was indessen behufs seiner Anwendung von keiner Bedeutung ist. Das nach der ersten Vorschrift berei-tete sieht auch von noch beigemengter Kohle grau aus. Mit der Luft in Berührung riecht es schwach nach Hydrothionsäure. Die Ursache dieses Verhaltens liegt in dem Wasser- und Kohlen-säure-Gehalt der Luft, welche die Bildung von Schwefelwasser-stoff und kohlen-saurem Kalk veranlassen:

1 M.-G. CaS, 1 M.-G. HO und 1 M.-G. CO₂ bilden:

1 M.-G. CaO + CO₂ und 1 M.-G. HS.

Die Menge des dadurch erzeugten Schwefelwasserstoffs ist aber sehr unbedeutend, denn gleichzeitig und weit energischer wirkt der freie Sauerstoff der Luft oxydirend, nicht bloss auf das Calcium, sondern auch auf den Schwefel, wodurch zunächst unter-schweflige Säure und Kalk entstehen. Die Hälfte des Kalks ver-einigt sich mit der unterschwefligen Säure, und die andere Hälfte mit der Kohlensäure aus der Luft.

2 M.-G. CaS, 4 M.-G. O und 1 M.-G. CO₂ bilden:

1 M.-G. CaO + 2 SO und 1 M.-G. CaO + CO₂.

Bei längerer Einwirkung (des Sauerstoffs) der Luft entsteht, wenn alles Schwefelcalcium verschwunden ist, aus dem neutralen unter-schwefligsauren Kalke: Schwefel und schwefelsaurer Kalk.

1 M.-G. CaO + 2 SO und 1 M.-G. O bilden:

1 M.-G. CaO + SO₃ und 1 M.-G. S.

Das Endresultat der Zersetzung des Schwefelcalciums an der Luft ist also: kohlen-saurer Kalk, schwefelsaurer Kalk und Schwe-fel, oder:

2 M.-G. CaS, 1 M.-G. CO₂ und 5 M.-G. O bilden:

1 M.-G. CaO, CO₂, 1 M.-G. CaO + SO₃ und 1 M.-G. S.

Die vollständige Zersetzung erfolgt aber erst nach ziemlich länger Zeit.

Wasser nimmt vom Schwefelcalcium $\frac{1}{300}$ seines Gewichts auf; die Lösung reagirt stark alkalisch und schmeckt hepatisch.

Sie muss, wenn das Präparat nach einer der unter b) angeführten Vorschriften bereitet war, mit salzsaurem Baryt eine starke Trübung von schwefelsaurem Baryt geben; erfolgt dieselbe aber auch in der Auflösung des nach a) bereiteten, so war entweder die Reduction des schwefelsauren Kalks durch die Kohle nicht vollständig gewesen, oder das Präparat hatte durch Zutritt von Luft schon eine Oxydation erlitten. Im letztern Falle wird auch kohlsaurer Kalk zugegen seyn. Entsteht auf Zusatz von verdünnter Salzsäure zu dem Schwefelkalk ein Brausen ohne Geruch nach Schwefelwasserstoff, so ist bereits alles Schwefelcalcium oxydirt worden; entwickelt sich aber dabei Schwefelwasserstoff, so erkennt man die Kohlensäure entweder daran, dass man das Gas in Kalkwasser leitet, welches von der Kohlensäure getrübt wird; oder daran, dass man den Schwefelkalk mit Wasser auskocht, filtrirt und den gut ausgewaschenen (von allem Schwefelcalcium befreieten) Rückstand mit Salzsäure übergiesst.

Calcium sulphuratum hydraticum.

(*Calcaria sulphurata hydratica, Rusma turcarum, Massa depuratoria. Calciumsulphhydrat.*)

Formel: $\text{CaS} + \text{HS} + x\text{HO}$.

Bereitung. 1 Theil Kalkhydrat reibe man mit $1\frac{1}{2}$ Th. Wasser zu einem feinen Brei an, giesse denselben in ein mehr hohes als weites Cylinderglas, und leite langsam und unter öfterm Umrühren so lange Schwefelwasserstoffgas hinein, bis dieses im Ueberschusse vorhanden ist, was man daran erkennt, dass in dem Kalkbrei keine einzelnen weissen Stellen mehr bemerkbar sind, und sich aus demselben, nach mehrmaligem Umschütteln, ein starker Geruch nach jenem Gase entwickelt. Man wird gegen 3 Theile Schwefeleisen (und 18 Th. verdünnte Schwefelsäure) nöthig haben. Die graue Masse bewahre man in einem vor dem Zutritt der Luft gut verschlossenen Glase auf.

Vorgang. Kommt Schwefelwasserstoff mit Kalk zusammen, so vereinigt sich der Schwefel des erstern mit dem Calcium zu Schwefelcalcium, und der Wasserstoff mit dem Sauerstoff des Kalks zu Wasser.

1 M.-G. CaO und 1 M.-G. HS bilden:

1 M.-G. CaS und 1 M.-G. HO.

464 Th. Kalkhydrat zersetzen daher 213 Th. Schwefelwasserstoff, welche aus 540 Th. Schwefeleisen entwickelt werden. Das Schwefelcalcium bildet sich aber, wegen Mangel an hinreichendem Wasser, nur langsam und in dem Maasse, als der Kalk sich auflöst, weshalb das Gas nicht zu schnell hinzugeleitet werden darf. Demungeachtet entweicht doch eine gewisse Menge Gas unzersetzt, ein anderer Theil desselben bleibt als solches in der Masse gebunden, und diese beiden Umstände sind Ursache, dass die Quantität des Schwefeleisens mehr als verdoppelt werden muss. Das in dem gewöhnlichen Kalk stets vorhandene Eisen wird zu schwarzem Schwefeleisen, welches der Masse eine graue Farbe ertheilt.

Prüfung. Das Präparat stellt einen grauen, stark nach Schwefelwasserstoff riechenden Brei dar, welcher stark alkalisch reagirt und hepatisch schmeckt. Besitzt es diese Eigenschaften nicht mehr, so ist es zersetzt (was beim Zutritt der Luft ziemlich schnell geschieht, s. Calcium sulphuratum) und folglich unbrauchbar.

Calcium sulphuratum stibiatum.

(*Calcaria sulphurata stibiata, Calx antimonii cum sulphure Hoffmanni. Schwefelantimon-Schwefelcalcium, Kalkspiessglanzleber.*)

Formel des auf trockenem Wege bereiteten: $\text{CaS} + \text{Sb}_2\text{S}_3,$
 $x\text{CaO} + \text{SO}_3, x\text{CaO}, x\text{CaS} + \text{Sb}_2\text{S}_5.$

Formel des auf nassem Wege bereiteten: $3\text{CaS} + \text{Sb}_2\text{S}_5,$
 $x\text{CaO} + \text{Sb}_2\text{O}_5, x\text{CaO}.$

Bereitung. a) *Auf trockenem Wege.* 4 Theile Kalkhydrat, 1 Theil Schwefel und 1 Theil rohes Schwefelspiessglanz, welche zusammen nicht über 2 Pfund betragen dürfen, vermenge man in feingepulvertem Zustande innig miteinander, drücke das Gemenge in einen irdenen oder Graphit-Tiegel fest ein, bedecke es noch mit einer dünnen Lage Kalk, verschliesse den Tiegel mit einem Deckel und Lehm bis auf eine kleine Oeffnung, erhitze ihn zwischen Kohlen anfangs gelinde, so bald er aber glühet, erhalte man ihn $\frac{1}{2}$ Stunde lang in starkem Glühen, und lasse ihn dann erkalten. Die braune pulverige Masse wird, nach Beseitigung der obersten Lage, in einem verschlosse-

nen Gefässe aufbewahrt. Ihr Gewicht beträgt 5 Theile. — Die Vorschriften der Pharmakopöen stimmen nicht alle bei diesem Präparate überein, und liefern verschiedene Produkte, daher man sich immer an die Landespharmakopoe zu halten hat. Die oben gegebene ist von der bayerischen Pharmakopoe aufgenommen.

b) *Auf nassem Wege.* Einige Pharmakopöen lassen diess Präparat auch auf nassem Wege bereiten. 3 Theile Kalkhydrat werden nemlich in einer porcellanenen Schaal mit 2 Th. Goldschwefel und 24 Th. Wasser gemengt, und das Gemenge unter beständigem Umrühren zur Trockne gebracht. Das so erhaltene blassgelbe Pulver muss in einem verschlossenen Glase aufbewahrt werden, zersetzt sich aber viel leichter von selbst als das auf trockenem Wege dargestellte. — Auch bei diesem Präparate stimmen die Angaben der Pharmakopöen in Bezug auf die Mengenverhältnisse nicht überein.

Vorgang. a) Wenn Kalkhydrat, Schwefel und Schwefelantimon in dem gehörigen Verhältniss mit einander geglüht werden, so nimmt das letztere noch eine Portion Schwefel auf zur Bildung von höchstem Schwefelantimon, und der übrige Schwefel wirkt auf den Kalk, wie es bei *Calcaria sulphurata* angegeben ist, nemlich es entstehen Schwefelcalcium und schwefelsaurer Kalk, von denen das erstere mit dem höchsten Schwefelantimon ein Schwefelsalz bildet. Das Hydratwasser des Kalks entweicht.

4 M.-G. CaO , 6 M.-G. S und 1 M.-G. Sb_2S_3 bilden:

1 M.-G. $3\text{CaS} + \text{Sb}_2\text{S}_3$ und 1 M.-G. $\text{CaO} + \text{SO}_3$.

1408 Theile wasserfreier oder 1856 Theile wasserhaltiger Kalk bedürfen also 1206 Theile Schwefel und 2215 Theile schwarzes Schwefelantimon. Die nach Vorschrift der Pharmakopöen bereiteten Kalkspießganzlebern können aber diese Zusammensetzung nicht haben, denn sie enthalten weit mehr Kalk. Halten wir uns, zur Erklärung des Processes bei Ueberschuss von Kalk, an das im Eingange gegebene Verhältniss: 4 Theile Kalkhydrat, 1 Th. Schwefel und 1 Th. Schwefelantimon, so finden wir, dass dasselbe 19 M.-G. Kalkhydrat = 8816 Theilen, 11 M.-G. Schwefel = 2211 Theilen und 1 M.-G. Schwefelantimon = 2215 Theilen entspricht. Es bilden nun hier die 11 M.-G. Schwefel mit 11 M.-G. Kalk: $8\frac{1}{2}$ M.-G. Schwefelcalcium (CaS) und $2\frac{3}{4}$ M.-G. schwefelsauren Kalk ($\text{CaO} + \text{SO}_3$). Ein Theil dieses Schwefelcalciums vereinigt sich mit dem Schwefelantimon zu einem Schwefelsalze (unterantimonigem Sulphid), der andere Theil mit einer Portion freiem Kalk zu basischem Schwefelcalcium, so dass also in dem Präparate wesentlich: Schwefelantimon-Schwefel-

calcium = $x\text{CaS} + \text{Sb}_2\text{S}_3$, basisches Schwefelcalcium = $\text{CaS} + x\text{CaO}$, schwefelsaurer Kalk = $\text{CaO} + \text{SO}_3$ und freier Kalk = CaO enthalten sind. Höchstes Schwefelantimon = Sb_2S_3 bildet sich folglich, der Theorie nach, bei diesem Verhältniss der Ingredienzien nicht, denn der Kalk besitzt eine grössere Verwandtschaft zum Schwefel in der Glühhitze als das schwarze Schwefelantimon. Nichts destoweniger ist das Präparat, auf obige Weise bereitet, nicht ganz frei von höchstem Schwefelantimon, wovon die Ursache wohl in nichts andern als in der unmittelbaren Berührung des Schwefels und Schwefelantimons, welche beide in der Hitze leicht schmelzen, liegt. — Es versteht sich übrigens, dass mit der Abänderung des Verhältnisses der Ingredienzien auch das gegenseitige Verhältniss der Produkte abweicht, und diese selbst verschieden seyn können. Wird z. B. mehr Schwefel genommen, als nöthig ist, allen Kalk in einfach Schwefelcalcium zu verwandeln, so erzeugt sich schon eine namhafte Menge höchstes Schwefelantimon. Ist der Schwefel in geringerer Menge vorhanden, dagegen Kalk und Schwefelantimon überwiegend, so zerlegt sich ein Theil des letztern auf Kosten des Kalks, wodurch Antimonoxyd und Schwefelcalcium entstehen:

1 M.-G. Sb_2S_3 und 3 M.-G. CaO bilden:

1 M.-G. Sb_2O_3 und 3 M.-G. CaS ,

u. s. w.

b) Werden Kalk und höchstes Schwefelantimon (Goldschwefel) in demjenigen Verhältnisse, dass keins der beiden im Ueberschusse bleibt, mit Wasser gekocht, so tauscht eine Portion Kalk mit einer Portion des Sulphids die Bestandtheile aus, es bilden sich Antimonsäure und einfach Schwefelcalcium, von denen die erstere an den noch übrigen Kalk, das letztere an den Rest des höchsten Schwefelantimons tritt. Die beiden neu entstandenen Verbindungen sind also: antimonsaurer Kalk = $\text{CaO} + \text{Sb}_2\text{S}_3$, und Schwefelantimon-Schwefelcalcium = $3\text{CaS} + \text{Sb}_2\text{S}_3$.

18 M.-G. CaO und 8 M.-G. Sb_2S_3 bilden:

3 M.-G. $\text{CaO} + \text{Sb}_2\text{O}_3$ und 5 M.-G. $3\text{CaS} + \text{Sb}_2\text{S}_3$.

6336 Theile wasserfreier oder 8352 Th. wasserhaltiger Kalk bedürfen folglich 20936 Th. Goldschwefel. Das Verhältniss: 3 Th. Kalkhydrat und 2 Th. Goldschwefel entspricht aber $8\frac{1}{2}$ M.-G. Kalkhydrat = 3944 Theilen, und 1 M.-G. höchstem Schwefelantimon = 2617 Theilen. Auf 8 M.-G. des letztern kommen daher 68 M.-G. Kalkhydrat, mithin bleiben $68 - 18 = 50$ M.-G. Kalkhydrat in dem Präparate im freien Zustande, und diesem Umstande ist es hauptsächlich zuzuschreiben, dass diess Präparat eine viel blässere Farbe besitzt als das vorige.

Prüfung. a) Die durch *Glühen* bereitete Kalkspiessglanzeleber ist ein leberbraunes Pulver von hepatischem Geruch und Geschmack. Kaltes Wasser löst dasselbe nur in sehr geringer Menge und theilweise auf; die Lösung ist farblos und reagirt stark alkalisch, Salzsäure schlägt daraus, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, dunkelorange-rothe Flocken nieder, welche sich auf Zusatz von mehr Säure in der Hitze bis auf eine sehr geringe Menge Schwefel auflösen. Die wässrige Lösung enthält nemlich wesentlich eine (basische) Verbindung von Schwefelcalcium mit niedrigstem Schwefelantimon; wenig Salzsäure präcipitirt das letztere, indem sie mit dem Schwefelcalcium: Schwefelwasserstoff und Chlorcalcium erzeugt:

1 M.-G. CaS und 1 M.-G. HCl bilden:

1 M.-G. CaCl und 1 M.-G. HS;

eine grössere Menge Salzsäure löst aber auch das Schwefelantimon (unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff) auf:

1 M.-G. Sb₂S₃ und 3 M.-G. HCl bilden:

1 M.-G. Sb₂Cl₃ und 3 M.-G. HS.

Die Auflösung würde also eine vollständige seyn, wenn nicht die Verbindung von Schwefelcalcium mit höchstem Schwefelantimon (in geringer Menge) zugegen wäre; diese aber zersetzt sich durch Salzsäure in der Art, dass Schwefel ausgeschieden wird.

1 M.-G. 3 CaS + Sb₂S₃ und 6 M.-G. HCl bilden:

3 M.-G. CaCl, 1 M.-G. Sb₂Cl₃, 6 M.-G. HS und 2 M.-G. S.

Heisses Wasser nimmt eine grössere Menge des Präparats (aber auch nicht alles) auf; die Lösung ist gelblich, und lässt beim Verdünnen mit Wasser einen kermesbraunen Niederschlag fallen. Diese Erscheinung beruht darauf, dass die concentrirtere (oder vielmehr neutrale) Lösung der Verbindung von Schwefelcalcium mit niedrigstem Schwefelantimon sich durch viel Wasser in ein sehr basisches, auflösliches Salz (Schwefelantimon mit viel Schwefelcalcium) und in ein sehr saures, unauflösliches Salz (Schwefelantimon mit sehr wenig Schwefelcalcium) zerlegt. Wird der Niederschlag von der überstehenden Flüssigkeit vollständig befreit, so muss er sich, weil er nur niedrigstes Schwefelantimon enthält, in heisser Salzsäure vollständig auflösen. Versetzt man das Präparat geradezu mit Salzsäure, so entsteht unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff ein starkes Brausen, denn in diesem Falle löst sich auch das basische Schwefelcalcium auf, und bei Anwendung eines Ueberschusses von Säure löst sich in der Wärme auch das anfangs gefällte Schwefelantimon vollständig bis auf eine geringe Menge Schwefel (s. oben). Wird das Prä-

parat nicht sorgfältig vor dem Zutritt der Luft verschlossen, so wird ein Theil Schwefel freigelegt, der andere Theil desselben aber oxydirt sich nach und nach zu Schwefelsäure, das Antimon zu Antimonoxyd und Antimonsäure, das Calcium zu Kalk, und letzterer wird zu kohlen-saurem, schwefelsaurem und antimonsaurem Kalk. Salzsäure erzeugt dann wohl ein Brausen, aber ohne Geruch nach Schwefelwasserstoff und ohne gleichzeitige orange-rothe Färbung (ohne Ausscheidung von Schwefelantimon).

b) die auf *nassem* Wege bereitete Kalkspießsglanzeber ist ein hellgelbes Pulver von hepatischem Geruch und Geschmack. Kaltes sowohl als heisses Wasser löst daraus das Schwefelantimon-Schwefelcalcium nebst etwas freiem Kalk auf, und lässt den übrigen Kalk nebst dem antimonsauren Kalk zurück. Die Lösung ist blassgelblich und reagirt stark alkalisch; wenig Salzsäure schlägt daraus, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, hellorangerothe Flocken von höchstem Schwefelantimon nieder.

1 M.-G. 3 CaS + Sb₂S₅ und 3 M.-G. ClH bilden:

3 M.-G. CaCl, 3 M.-G. HS und 1 M.-G. Sb₂S₅.

Der Niederschlag löst sich in kochender Salzsäure unter Abscheidung von Schwefel auf.

1 M.-G. Sb₂S₅ und 3 M.-G. HCl bilden:

1 M.-G. Sb₂Cl₅, 3 M.-G. HS und 2 M.-G. S.

An der Luft geht das Schwefelsalz nach und nach in schwefelsauren Kalk, kohlen-sauren Kalk, antimonsauren Kalk und freien Schwefel über, und auch der frei vorhandene Kalk zieht Kohlensäure an. Das Präparat entwickelt dann mit Salzsäure keinen Schwefelwasserstoff mehr, sondern bloß Kohlensäure, färbt sich auch nicht mehr orangeroth (s. oben).

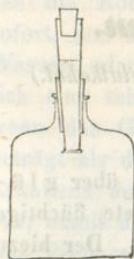
Cantharidinum.

(Cantharidin, Cantharidenkampher.)

Formel: C₁₀H₆O₄.

Bereitung. Gröblich gestossene spanische Fliegen werden mit 4 Theilen Wasser in einem gläsernen Kolben im Sandbade 1 Tag lang digerirt, durch Leinwand geseiht, gepresst, noch zweimal, jedesmal mit 2 Theilen Wasser, ebenso behandelt, die vereinigten Auszüge 1 Tag ruhig hingestellt, von

der etwa obenauf gebildeten Oelschicht befreiet, und, nach Zusatz von $\frac{1}{10}$ vom Gewicht der Insekten gepulverter Holzkohle, im Wasserbade zur Trockne verdunstet. Die trockne Masse zerreibe man, und behandle sie so lange mit Schwefeläther, als dieser beim Verdunsten noch eine blättrige Substanz hinterlässt. Diese Behandlung geschieht am besten durch Ver-



drängung in einer etwas konisch geformten Glasröhre, deren engere Mündung mit einem Stück dichter Leinwand verschlossen wird. Die so vorgerichtete Röhre steckt man mittelst eines Korkstößels auf eine Flasche, schüttet die kohlige Substanz in die Röhre und giesst den Aether auf, welcher mit dem Cantharidin beladen, als eine gelbliche Tinktur in die Flasche abläuft. Die obere, weite Oeffnung der Glasröhre wird mit einem Korkstößel locker verstopft. Die beistehende Figur zeigt den Apparat. Sämmtliche Blättchen lasse man mit kaltem Weingeist von 80% unter öfterm Umschütteln 1 Tag lang zusammen, giesse den Weingeist ab und lege die Blättchen zum Austrocknen auf Druckpapier an die Luft. — 1 Pfund spanische Fliegen liefert 20 bis 30 Gran Cantharidin.

Man pflegt das Cantharidin auch wohl durch direkte Behandlung der spanischen Fliegen mit Aether oder Aetherweingeist zu bereiten. Diess Verfahren kann ich jedoch nicht empfehlen, weil dabei zugleich alles fette Oel der Insekten in den Auszug übergeht, und die Trennung des Oeles immer mit Verlust an Cantharidin verbunden ist.

Vorgang. Das Cantharidin befindet sich frei in den Insekten, und wird durch Hülfe der vorhandenen extraktiven Materien (denn in reinem Zustande löst es sich nicht im Wasser) vom Wasser aufgenommen. Um die wässrigen Auszüge leicht trocken erhalten und bequem mit Aether ausziehen (von der extraktiven Materie befreien) zu können, wird das Kohlenpulver zugesetzt. Durch den Weingeist wird dem nach dem Verdunsten des Aethers erhaltenen Cantharidin ein gelber (harziger) Stoff entzogen.

Prüfung. Das reine Cantharidin bildet weisse glimmerartige, geruch- und geschmacklose Blättchen. In Wasser ist es unlöslich, Weingeist löst es schwer in der Kälte, leicht beim Kochen; Aether und fette Oele nehmen es schon in der Kälte leicht auf. In der Hitze schmilzt es und verflüchtigt sich

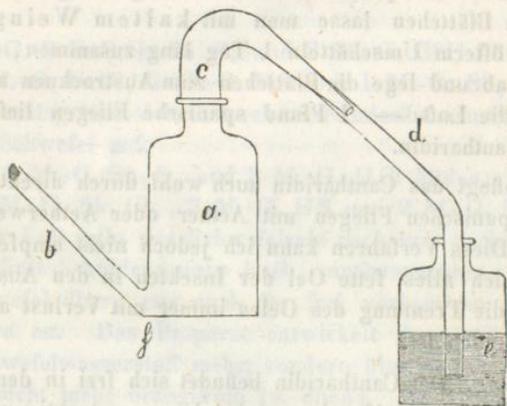
in weissen Dämpfen, welche den betäubenden Geruch der spanischen Fliegen in hohem Grade besitzen, und sich an kalte Körper in feinen Nadeln anlegen.

Carbonium sulphuratum.

(*Alkohol sulphuris. Schwefelkohlenstoff, Schwefelalkohol.*)

Formel: CS_2 .

Bereitung. Schwefel wird in Dampfform über glühende Kohlen geleitet und das dadurch gebildete flüchtige Produkt in einer Vorlage unter Wasser aufgefangen. Der hiezu dienende Apparat ist folgendermassen zusammengesetzt.



a ist ein Gefäss von feuerfestem Thon oder Graphit, welches unten mit einer schief aufwärtsgehenden thönernen Röhre *b* versehen ist, und bei *f* dick mit Lehm beschlagen wird. Diess Gefäss füllt man mit frisch ausgeglühten Kohlenstücken, die aber nicht kleiner als eine grosse Haselnuss seyn dürfen, und stellt es auf den Rost eines Windofens. Auf dasselbe wird ein thöerner Helm *c* luftdicht gekittet, dessen Rohr in eine knieförmig gebogene thönerne Röhre *d* mündet, deren unteres Ende bis beinahe auf den Boden einer mit Wasser zur Hälfte gefüllten gläsernen Vorlage *e* reicht. Die Fugen zwischen der Helmröhre und der Röhre *d* werden ebenfalls luftdicht verschlossen, die Mündung der Vorlage *e* umgiebt man aber nur locker mit einem Streifen Blase. Die Röhre *b*, welche durch die Wand des Ofens

herausragt und zum Eintragen des Schwefels dient, wird mit einem Thon- oder Korkstöpsel verschlossen. Nachdem die Luta getrocknet sind, umgiebt man das Gefäß *a* mit Kohlen, und wenn es rothglüheth, trägt man durch die Röhre *b* allmählig Schwefel in ganzen Stücken, in Pausen von 5 Minuten etwa 3—4 Drachmen, ein, und verschliesst nach jedesmaligem Eintragen die Röhre sogleich wieder. Die Gasentwicklung beginnt sofort, und unter dem Wasser der Vorlage, welche durch kaltes Wasser, oder besser Eis oder Schnee kühl zu halten ist, sammelt sich eine schwerere Flüssigkeit. Man beendigt die Operation, wenn das Gewicht des eingetragenen Schwefels fünfmal mehr beträgt als das der im Gefässe befindlichen Kohle. Während des Erkaltens des Apparates muss die Röhre *b* unverschlossen bleiben, damit die Flüssigkeit der Flasche *e* nicht zurücksteigen kann. Das Präparat muss noch einer Reinigung unterworfen werden. Man giesst nemlich die darüber stehende Schicht Wasser so gut als möglich ab, und rectificirt die rückständige schwerere Flüssigkeit in einer Retorte bei sehr gelinder Wärme bis beinahe zur Trockne. Eine Probe des Destillats schüttle man nun mit etwas kohlensaurem Bleioxyde; färbt sich das letztere (wie es in der Regel der Fall seyn wird) schwarz, so schüttle man das ganze Destillat unter allmähligem Zusatz kleiner Mengen Bleiweiss so lange, bis eine neu hinzugesetzte Probe desselben sich nicht mehr braun färbt, lasse absetzen, filtrire und bewahre das Filtrat in einem gut verschlossenen Glase auf. — Die Ausbeute beträgt ohngefähr soviel, als Schwefel verbraucht worden ist. Metallene Apparate oder Röhren muss man bei der Darstellung des Schwefelkohlenstoffs durchaus vermeiden, denn sie werden stark angegriffen, und der Verlust ist ein doppelter, indem sich dadurch zugleich die Ausbeute an Schwefelkohlenstoff vermindert.

Vorgang. Kohlenstoff und Schwefel wirken in der Kälte nicht aufeinander; leitet man aber über glühende Kohlen den Schwefel in Dampfform, so vereinigen sich die beiden Elemente zu einer chemischen Verbindung.

1 M.-G. C und 2 M.-G. S bilden:

2 M.-G. CS₂.

76 Theile Kohlenstoff erfordern also 402 Theile Schwefel, oder 1 Th. des erstern 5½ Th. Schwefel; die Holzkohle ist aber kein reiner Kohlenstoff, sondern enthält, ausser etwas Wasserstoff, auch noch einige Procente unorganische Bestandtheile. Es wäre daher eigentlich nicht so viel Schwefel nöthig, wenn nicht die Erfahrung gezeigt hätte, dass, während des Aufsteigens des

Schwefeldampfes zwischen den glühenden Kohlen, nicht jedes Theilchen zu Schwefelkohlenstoff wird, sondern eine Portion desselben, diejenige nemlich, welche nicht unmittelbar mit glühender Kohle in Berührung kommt, frei entweicht und in die Vorlage übergeht, wo sie in dem mit übergegangenem Schwefelkohlenstoff aufgelöst bleibt. Der Wasserstoff der Kohle veranlasst auch die Bildung von etwas Schwefelwasserstoff. Um den aufgelösten Schwefel abzuscheiden, ist die Rectification vorgeschrieben, und der etwa noch anhängende Schwefelwasserstoff wird durch kohlen-saures Blei unter Bildung von Schwefelblei entfernt.

Prüfung. Der Schwefelkohlenstoff ist eine farblose Flüssigkeit von durchdringend stinkendem, dem Schwefelwasserstoff einigermassen ähnlichem Geruch, und scharfem stechendem Geschmack. Sein spec. Gewicht beträgt 1,26. Schon bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigt er sich in einem offenen Gefässe, ähnlich wie der Aether, ziemlich rasch. Auf Pflanzenfarben zeigt er keine Wirkung. Wasser löst ihn nicht auf, aber von Aether, Weingeist, fetten und ätherischen Oelen wird er leicht aufgenommen. Beim Verdunsten darf er keinen Schwefel, überhaupt nichts Festes zurücklassen. Verflüchtigt er sich zwar vollständig, ertheilt er aber dem Bleiweiss eine schwarze Farbe, so hängt ihm Schwefelwasserstoff an.

Cerium oxydatum.

(Ceriumoxyd.)

Formel: Ce_2O_3 .

Bereitung. Aus dem Cerit. 1 Theil feingepulverter und geschlemmter Cerit wird mit 3 Th. Salzsäure von 1,130 spec. Gew., und 1 Th. Salpetersäure von 1,40 spec. Gew. 2 Tage lang oder überhaupt so lange im Sandbade digerirt, bis die rüthlich graue Farbe des Pulvers völlig verschwunden ist, die Auflösung sammt dem Absatze in einer porcellanen Schale unter beständigem Umrühren zur Trockne abgeraucht, die trockne Masse mit Salzsäure gleichmässig befeuchtet, nach einigen Stunden mit 1 Theil Wasser übergossen, das Ganze 1 Stunde lang gelinde erwärmt, dann auf ein Filtrum gebracht und der Rückstand so lange ausgewaschen, als das Ablaufende noch sauer reagirt. Die vereinigten Filtrate schüttelt man mit $\frac{1}{2}$ ihres

Gewichts zerriebenen schwefelsauren Kali bei gewöhnlicher Temperatur mehrere — wenigstens 4 — Tage hindurch, bringt hierauf den krystallinischen Bodensatz auf ein Filtrum, und wäscht ihn mit einer in der Kälte gesättigten wässerigen Auflösung des schwefelsauren Kalis so lange, bis das Wasser mit Schwefelcyankalium keine rothe Färbung mehr erleidet (kein Eisen mehr enthält). Die dadurch gewonnenen Salzlauge stellt man zur Gewinnung der *Yttererde* (s. diesen Artikel) bei Seite, das in dem Filtrum befindliche krystallinische Pulver aber spült man mit destillirtem Wasser in eine Schale, erhitzt zum Kochen, und setzt unter Umrühren so lange Aetzkalilauge hinzu, bis die Flüssigkeit stark alkalisch reagirt, und eine abfiltrirte Probe durch fernern Zusatz von Kalilauge keine Trübung mehr erleidet. Der so erhaltene schmutziggelbe Niederschlag wird mit der überstehenden Flüssigkeit noch einige Stunden warm digerirt, um sicher zu seyn, dass die Zerlegung vollständig erfolgt ist, dann mit heissem Wasser ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Er ist *rohes Ceriumoxyd*, und sein Gewicht beträgt ohngefähr die Hälfte des in Arbeit genommenen Minerals.

Nach den neuesten Mittheilungen von Mosander enthält dieses rohe Ceriumoxyd, ausser dem schon früher entdeckten Lanthan, noch mehrere andere Metalle, nemlich das Didym, Erbium und Terbium; die vollständige Scheidung derselben ist ihm aber noch nicht gelungen. Als M. von der Gegenwart der 3 letztern Metalle noch keine Kenntniss hatte, gab er ein einfaches Mittel an, das Lanthanoxyd aus dem rohen Ceriumoxyd zu gewinnen. Letzteres sollte nemlich mit Salpetersäure (von 1,40 spec. Gew.), welche zuvor mit ihrer fünfzigfachen Menge Wasser verdünnt war, behandelt, die salpetersaure Lösung zur Trockne verdunstet und das Salz geglüht werden, wo das Lanthanoxyd zurückbleibt, während das Ceriumoxyd selbst von jener verdünnten Säure nicht angegriffen wird. Ich erhielt auf diese Weise $\frac{1}{2}$ vom Gewicht des rohen Ceriumoxydes Lanthanoxyd von dunkelgrauröthlicher Farbe. Das so gereinigte Ceriumoxyd besass eine rein ziegelrothe Farbe. Nach M. ist aber reines Ceriumoxyd *citronengelb*, reines Lanthanoxyd *farblos*, Didymoxyd dagegen *dunkelbraun*.

Vorgang. Der Cerit ist wesentlich wasserhaltiges kiesel-saures Ceriumoxydul*) = $3 \text{ Ce O} + \text{Si O}_2 + 3 \text{ H O}$, enthält aber stets

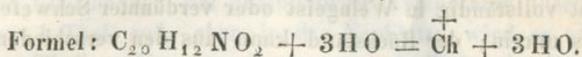
*) Das Ceriumoxydul hier als ein Gemenge von reinem Ceriumoxydul, Lanthan, Didym u. s. w. zu verstehen.

noch Eisen und vielleicht auch stets Yttererde. Er gehört zu denjenigen Kieselverbindungen, welche durch Säuren zerlegt werden. Salzsäure schliesst ihn zwar schon für sich auf, leichter geschieht diess aber, wenn noch Salpetersäure hinzukommt, so dass Königswasser gebildet wird (s. Aurum), dessen Chlor mit dem Cerium und Eisen (und dem Yttrium) Ceriumchlorid, Eisenchlorid und Yttriumchlorid bildet, während der mit diesen Metallen verbunden gewesene Sauerstoff an die salpetrige Säure des Königswassers tritt, und die Kieselsäure als ein schleimiges Pulver niederfällt. Ein wenig Kieselsäure bleibt aber aufgelöst, und um diesen Antheil vollständig abzuscheiden, muss die Auflösung zur Trockne verdunstet werden. Bei diesem Eintrocknen verlieren aber die oben genannten Chloride etwas Chlor und verwandeln sich in basische Chloride, welche sich in Wasser nicht mehr vollständig auflösen; daher das Befeuchten der trocknen Masse mit Salzsäure vor der Behandlung mit Wasser. Die nun folgende Behandlung der Auflösung mit schwefelsaurem Kali beruht auf dem Umstande, dass das schwefelsaure Ceriumoxyd mit dem schwefelsauren Kali ein Doppelsalz bildet, welches in einer Auflösung von schwefelsaurem Kali unauflöslich ist. Aus dem Chloreerium wird durch Austausch der Bestandtheile mit einer Portion schwefelsaurem Kali: Chlorkalium und schwefelsaures Ceriumoxyd, welches letztere sich dann mit einer andern Portion schwefelsauren Kali's vereinigt. Ich finde es zweckmässiger, gepulvertes schwefelsaures Kali zu nehmen, denn die Ausscheidung erfolgt weit schneller als bei Anwendung ganzer Krystallrinden. Das Chloreisen und Chloryttrium bleiben aufgelöst und werden durch Auswaschen entfernt. Das unlösliche Doppelsalz von schwefelsaurem Ceriumoxyd und schwefelsaurem Kali wird durch ätzendes Kali zerlegt, das Ceriumoxyd schlägt sich als ein gelbes Hydrat nieder, und in der überstehenden Flüssigkeit bleibt das schwefelsaure Kali aufgelöst. Durch Glühen wird das Hydratwasser des Oxydes ausgetrieben.

Prüfung. Das auf die angegebene Weise dargestellte (rohe) Ceriumoxyd ist ein graurothes, geruch- und geschmackloses Pulver, unlöslich in Wasser, leicht löslich in nicht zu verdünnten Säuren, mit denen es röthlichgelbe Auflösungen gibt. Von Verunreinigungen wäre besonders die mit Kieselerde und Eisenoxyd zu berücksichtigen. Die Kieselerde bleibt bei der Behandlung des Präparates mit Salzsäure als ein weisses Pulver zurück, und das Eisenoxyd erkennt man in der Auflösung durch Schwefelcyankalium (s. Bismuthum nitr. praec.).

Chininum purum.

(Reines Chinin.)



Bereitung. Eine beliebige Menge schwefelsaures Chinin löse man, mit Hülfe einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure, in der zwanzigfachen Menge destillirten Wassers auf, und tröpfele so lange ätzende Natronlauge hinzu, bis die Flüssigkeit deutlich alkalisch reagirt, und eine abfiltrirte Probe von neu hinzugesetzter Natronlauge nicht mehr getrübt wird. Den pulverigen Niederschlag sammle man, nachdem er sich gesetzt hat, auf einem Filter, wasche ihn mit destillirtem Wasser aus, und trockne ihn in gelinder Wärme. — 10 Theile Chininsalz liefern 7 Theile Chinin.

Vorgang. Das gewöhnliche (officinelle) schwefelsaure Chinin ist ein basisches Salz, und besteht aus 2 M.-G. Chinin, 1 M.-G. Schwefelsäure und 10 M.-G. Wasser. In Wasser löst es sich nur schwierig auf, leicht aber, wenn es in neutrales oder saures Salz verwandelt wird, daher der Zusatz der verdünnten Schwefelsäure. Das Natron entzieht dem Salze alle Schwefelsäure, und lässt das Chinin als Hydrat fallen.

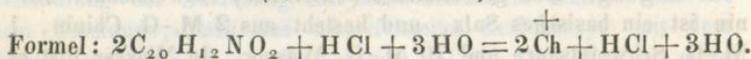
Zur Präcipitation des Chinins eignet sich Ammoniak oder Kali nicht so gut wie Natron, weil dasselbe von jenen beiden Alkalien, wenn auch in geringer Menge, aufgelöst wird.

Prüfung. Das durch Präcipitation gewonnene Chinin ist ein schneeweisses, fein krystallinisches Pulver, ohne Geruch, von sehr bitterem Geschmack. Feuchtes Curcumapapier wird davon braun gefärbt. In der Hitze schmilzt es, verliert sein Wasser und beim Erkalten erstarrt es zu einer harzähnlichen, durchsichtigen Masse; in höherer Temperatur wird es schwarz und verbrennt vollständig, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Wasser nimmt nur ganz geringe Mengen davon auf. Starker Alkohol löst es leicht und Aether nimmt $\frac{1}{5}$ davon auf; die Auflösungen reagiren alkalisch. Von verdünnten Säuren wird es mit der grössten Leichtigkeit aufgelöst. Sehr charakteristisch ist das Verhalten des Chinins zu Chlor und Ammoniak. Reibt man nämlich dasselbe mit Chlorwasser an, und setzt dann ätzendes Ammoniak hinzu, so erfolgt ein dunkelgrasgrüner flockiger Niederschlag. — Verunreinigungen oder Verfälschungen ist das Chinin, wegen seines hohen Preises, nicht selten ausgesetzt. Cinchonin wird erkannt, wenn

beim Schütteln mit Aether ein Rückstand bleibt, der, mit Aether ausgewaschen, sehr bitter schmeckt und sich erst auf Zusatz von Alkohol oder einer verdünnten Säure auflöst. Löst sich das Chinin nicht vollständig in Weingeist oder verdünnter Schwefelsäure, so ist es unrein; der Rückstand kann aus den verschiedenartigsten Körpern bestehen: Gyps, wenn er sich beim Erhitzen nicht verändert, aber von vielem Wasser aufgelöst wird; phosphorsaurer Kalk, wenn er sich nur in Salpeter- oder Salzsäure löst; Kreide, wenn dabei ein Brausen entsteht; Stärkmehl, wenn er durch Jod blau wird u. s. w. Man vergleiche übrigens Chinin. sulph.

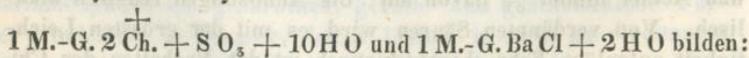
Chininum muriaticum.

(Salzsaures Chinin.)



Bereitung. 19 Theile gewöhnliches (basisches) schwefelsaures Chinin reibe man mit 5 Theilen krystallisiertem Chlorbaryum innig zusammen, setze nach und nach 200 Theile destillirtes Wasser hinzu, digerire das Ganze in einem Kolben einige Stunden lang bei gelinder Wärme, filtrire hierauf noch warm, und stelle das Filtrat zum Krystallisiren bei Seite. Die nach 24 Stunden ausgeschiedenen Krystalle sammle man auf Druckpapier zum Trocknen, und die Mutterlauge verdunste man so oft, als sich noch Salz ausscheidet. Die Ausbeute beträgt 15 – 16 Theile.

Vorgang. Beim Zusammentritt der beiden Salze in wässriger Lösung bilden sich schwefelsaurer Baryt und salzsaures Chinin, von denen letzteres aus der Auflösung mit 3 M.-G. Wasser verbunden heraus krystallisirt. 1 M.-G. Wasser dient, um das Baryum in Baryt und das Chlor in Salzsäure zu verwandeln.



1 M.-G. $\text{BaO} + \text{SO}_3$, 1 M.-G. $2\overset{+}{\text{Ch}} + \text{HCl} + 3\text{HO}$, u. 8 M.-G. HO. 5731 Theile schwefelsaures Chinin erfordern also 1523 Theile krystallisiertes Chlorbaryum. Nach beendigter Digestion muss noch warm filtrirt werden, weil das salzsaure Chinin schon beim Erkalten der Lösung zum Theil heraus krystallisirt.

Prüfung. Das reine salzsaure Chinin bildet ein dem schwefelsauren Chinin ähnliches, weisses lockeres Salz ohne Geruch, von intensiv bitterm Geschmack. Im Platinlöffel erhitzt verbrennt es ohne Rückstand. Bei gewöhnlicher Temperatur lösen 26 Th. Wasser 1 Theil auf, aber in der Kochhitze wird es schon von gleichen Theilen Wasser aufgenommen. In Weingeist löst es sich etwas leichter als in kaltem Wasser. Die Lösungen reagiren neutral. Die wässrige Lösung darf weder mit Chlorbaryum, noch mit verdünnter Schwefelsäure getrübt werden; im ersten Falle würde, wenn eine Trübung entsteht, schwefelsaures Chinin, im zweiten: Chlorbaryum zugegen seyn, beide von nicht richtigem Verhältnisse des schwefelsauren Chinins und salzsauren Baryts bei Bereitung des Präparats herrührend. Wegen sonstiger Verunreinigungen oder Verfälschungen verweise ich auf den folgenden Artikel.

Chininum sulphuricum.

(Schwefelsaures Chinin.)

Formel: $2C_{20}H_{12}NO_2 + SO_3 + 10HO = 2Ch + 3O_3 + 10HO.$

Bereitung. 50 Theile gröblich gepulverte Königschinarinde*) digerire man in einem bleiernen Kessel mit 200 Theilen Wasser, welchem zuvor 1 Theil conc. Schwefelsäure zugesetzt worden, bei gelinder Wärme 1 Tag lang, colire durch einen leinenen Spitzbeutel, presse den Rückstand scharf aus, behandle ihn noch einmal ebenso mit 150 Theilen Wasser und $\frac{2}{3}$ Theilen Schwefelsäure, und drittens mit 150 Theilen Wasser allein, verdunste sämmtliche, zuvor vereinigte Flüssigkeiten in demselben Kessel bis auf 50 Theile, überlasse sie ein Paar Tage lang der Ruhe, filtrire dann und übersättige sie mit

*) Mit Vortheil kann man sich auch der in den Apotheken erhaltenen Rückstände von den wässrigen Auszügen dieser Rinde, welche noch den grössten Theil des Chinins enthalten, bedienen. Nie sollte aber die in Arbeit zu nehmende Quantität weniger als 10 Pfund betragen. Von frischer Rinde wähle man die sogenannte unbedeckte aus, denn der Splint ist der hauptsächlichste Sitz der Alkaloide.

ätzender Natronlauge. Nachdem man sich durch eine Probe überzeugt hat, dass durch fernern Zusatz von Natron keine Trübung mehr entsteht, sammle man den Niederschlag, wenn er sich gesetzt hat, auf einem Filter, wasche ihn mit kaltem Wasser aus, und trockne ihn. Die trockne Masse reibe man fein, digerire sie mit ihrem 10fachen Gewichte Weingeist von 90 $\frac{0}{0}$ 1 Tag lang in sehr gelinder Wärme, filtrire, wasche den Rückstand mit Weingeist vollständig aus, versetze die geistige Solution mit so viel verdünnter Schwefelsäure, dass sie schwach sauer reagirt, dann mit etwa dem vierten Theile ihres Gewichts Wasser, und ziehe den Weingeist in einer Retorte über. Die rückständige wässrige Flüssigkeit, worin sich jetzt eine Menge feiner Krystalle befinden werden, giesse man in eine porcellanene Schaale, spühle die Retorte mit Wasser nach, erwärme die Schaale im Sandbade so lange, bis ihr Inhalt nicht mehr nach Weingeist riecht, stelle die Schaale einige Tage lang an einen kühlen Ort, sammle die krystallinische Masse auf einem leinenen Seihetuche und presse die gefärbte Mutterlauge ab. Die gelben Krystalle reibe man mit kaltem Wasser zum Brei an, presse sie abermals aus, vertheile sie hierauf wieder in einer grössern Menge Wasser, erwärme, füge so lange ätzende Natronlauge hinzu, bis eine stark alkalische Reaction eingetreten ist, lasse noch einige Stunden dige- riren, sammle den gelblichen Niederschlag auf einem Filter, wasche ihn aus, trockne ihn, löse ihn in Weingeist von 90 $\frac{0}{0}$ auf, filtrire die Solution, sättige sie, wie oben, mit verdünnter Schwefelsäure, ziehe, nach Hinzufügung von Wasser, den Weingeist ab, presse die rückständige Salzmasse von der anhängenden Mutterlauge ab, und trockne sie. Sollte das Salz jetzt noch nicht vollständig weiss seyn, so müsste dieselbe Behandlung mit Aetznatron u. s. w. noch einmal wiederholt werden; dann bekommt man es aber sicher ganz rein. — Die Ausbeute ist verschieden, und wechselt zwischen 1 und 3 Procent vom Gewichte der Rinde.

Gewöhnlich wird das Alkaloid, statt mit Natron, mit Kalk niedergeschlagen (in welchem Falle das Ausziehen der Chinarinde natürlich nicht mit Schwefelsäure, sondern mit Salzsäure geschehen muss); allein diess Verfahren führt einen Verlust mit sich, da das Chinin vom Kalk in geringer Menge aufgelöst wird. Ebenso verhält es sich bei Anwendung von Kali oder Ammoniak. Aetznatron hingegen löst nichts davon auf, und hat noch vor dem Kalk und Ammoniak den Vortheil, dass es die färbenden Theile dem Alkaloide besser entzieht.

Vorgang. Das Chinin befindet sich nebst ein wenig Cincho-

nin, in der Königschina an Gerbesäure gebunden. In dieser Verbindung werden aber die Alkaloide selbst von kochendem Wasser nur in sehr geringer Menge aufgenommen, leicht hingegen von sehr verdünnten Säuren. Natron schlägt sie aus dieser Lösung, zum Theil mit mehr oder weniger veränderter Gerbesäure (sogenanntem Chinaroht) verbunden, nieder; ein grosser Theil dieses Chinarohts wird aber von dem überschüssigen Natron wieder aufgelöst und so dem Niederschlage entzogen. Starker Weingeist nimmt die Alkaloide nebst dem grössten Theile der anhängenden färbenden Theile auf, und durch die dann hinzukommende Säure werden schwefelsaure Salze daraus gebildet. Nach Entfernung des Weingeistes krystallisirt das schwefelsaure Chinin (als basisches Salz) grösstentheils heraus, das schwefelsaure Cinchonin bleibt aber nebst ein wenig Chininsalz und der meisten färbenden Materie in der Mutterlauge. Die weitere Behandlung der krystallinischen Masse, namentlich die nochmalige Zerlegung mit Aetznatron u. s. w. hat die vollständige Reinigung des Salzes zum Zweck, und bedarf keiner weitern Erklärung.

Sämmtliche Mutterlaugen giesst man zusammen und behandelt sie entweder mit überschüssigem Natron und hebt den dadurch erhaltenen Niederschlag (unreines Chinin und Cinchonin) zur nächsten Bereitung des Chinins auf; oder man präcipitirt sie mit ätzendem Ammoniak, wäscht die niedergefallene harzige Masse (eine Verbindung der Alkaloide mit Chinaroht, Gerbestoff u. s. w.) mit Wasser aus, trocknet dieselbe und verwendet sie als Chinoidin.

Prüfung. Das reine schwefelsaure Chinin ist ein vollkommen weisses, sehr lockeres, aus feinen Nadeln und Blättchen bestehendes Salz, dessen Krystallform in das schief rhomboidische System gehört. Es ist geruchlos, besitzt aber einen intensiv bittern Geschmack. In der Hitze schmilzt es leicht und gibt 8 M.-G. Wasser ab; die andern beiden M.-G. bleiben zurück. Weiter erhitzt wird es roth und verbrennt endlich, ohne Hinterlassung eines Rückstandes. In Wasser ist es schwerlöslich; 740 Theile kaltes nehmen 1 Theil auf, von kochendem erfordert es nur 30 Theile. Die Lösungen reagiren neutral. Ein geringer Zusatz von Säure befördert seine Auflöslichkeit in Wasser ausserordentlich. In Weingeist löst es sich viel leichter. Aether nimmt dagegen auch nur sehr wenig davon auf. — Im Handel trifft man dieses Präparat häufig verunreinigt und verfälscht. Cinchonin erkennt man durch Schütteln mit 5 Theilen Wasser und 1 Theil Ammoniak, Abfiltriren des Niederschlags, Auswaschen und Schütteln

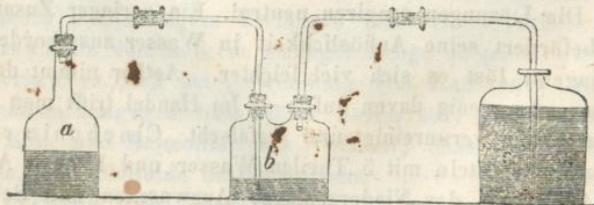
desselben mit Aether, wenn keine vollkommen klare Lösung erfolgt. Durch das Ammoniak wird nemlich das Salz zerlegt, das ausgeschiedene Chinin löst sich in dem zugesetzten Aether, das Cinchonin hingegen nicht. Man muss deshalb den Niederschlag erst von dem gebildeten schwefelsauren Ammoniak durch Auswaschen trennen, weil letzteres vom Aether nicht aufgelöst wird. Salicin giebt sich zu erkennen, wenn das Salz in kalter conc. Schwefelsäure nicht farblos aufgelöst, sondern roth wird; entsteht eine braune oder schwarze Färbung, so können Stärkmehl, Stearin, Zucker oder andere organische Stoffe zugegen seyn. Zucker ertheilt dem mit dem Präparate geschüttelten Wasser einen süßen Geschmack. Stärkmehl bleibt beim Auflösen in verdünnter Schwefelsäure zurück, und wird durch Jod blau. Stearin wird ebenfalls von verdünnter Schwefelsäure nicht aufgenommen, und schmilzt in heissem Wasser zu einem Oele. Gyps, Kreide, phosphorsaurer Kalk zeichnen sich durch ihre Unlöslichkeit in Weingeist, und ihre Feuerbeständigkeit aus. Die Borsäure bleibt beim Glühen des Salzes gleichfalls im Rückstande, löst sich aber in Weingeist und ertheilt diesem beim Brennen eine grüne Farbe.

Chlorum aquosum.

(*Aqua oxymuriatica, Acidum muriat. oxygenatum. Chlorwasser.*)

Formel: $\text{Cl} + x\text{HO}$.

Bereitung. Bei dem jetzigen billigen Preise der Salzsäure bedient man sich am bequemsten dieser Säure zur Darstellung des Chlors, und nicht, wie früher, des Kochsalzes und der Schwefelsäure. Der Apparat ist derselbe wie bei der Bereitung des Schwefelwasserstoffwassers.



In die Entwicklungsflasche *a* giesse man 3 Theile Salzsäure von 1,130 spec. Gew. und 1 Theil Wasser, in die Waschflasche *b* so viel Wasser, dass der Boden $\frac{1}{2}$ Zoll hoch bedeckt ist, und in die Auffangflasche *c* 28 Theile destillirtes Wasser. Nachdem die beiden Glasröhren in die beiden Tubulaturen der Waschflasche, wie es der Holzschnitt zeigt, mittelst Korkstöpseln luftdicht eingesetzt, und diese mit Kitt und Blase verbunden sind, stelle man die Flasche *c* vor, verschliesse aber ihre Mündung nur locker mit einem Streifen Blase, und umgebe beide Flaschen mit schwarzem Papier. Jetzt schütte man zu der in der Entwicklungsflasche befindlichen Säure 1 Theil gepulverten Braunstein, verschliesse die Oeffnung durch einen Korkstöpsel, in welchem der kürzere Schenkel der einen Röhre steckt, und gebe gelindes Kohlenfeuer. Die Gasentwicklung, welche sogleich beginnt, wird gleichmässig fortgesetzt, und wenn in dem Wasser der Flasche *c* keine Blasen mehr emporsteigen, diese sogleich weggenommen, mit einem gutschliessenden Glasstöpsel versehen, und mit Papier umwickelt an einem dunkeln Orte aufbewahrt.

Geschieht die Bereitung des Chlorwassers im Winter bei starker Kälte, so hat man dahin zu sehen, dass das Wasser in den beiden Flaschen keine niedrigere Temperatur als $+ 10^{\circ}$ C. besitzt, widrigenfalls das Chlor mit dem Wasser ein krystallinisches Hydrat bilden und die Röhren verstopfen würde.

Vorgang. Kommen Salzsäure und Braunstein (Mangansuperoxyd = MnO_2) mit einander in Berührung, so geht der Sauerstoff des letztern an den Wasserstoff der Säure und bildet Wasser, das Manganmetall verbindet sich mit der Hälfte des Chlors zu Manganchlorür, und die andere Hälfte Chlor entweicht gasförmig. Der Zusatz des Wassers zur Säure hat den Zweck, das Chlor nicht zu rasch zu entwickeln, damit es von dem vorgeschlagenen Wasser in gehöriger Menge absorbirt werden kann.

1 M.-G. MnO_2 und 2 M.-G. HCl bilden:

2 M.-G. HO , 1 M.-G. $MnCl$ und 1 M.-G. Cl .

546 Theile reines Mangansuperoxyd bedürfen also 908 Theile wasserfreie Salzsäure oder 3500 Theile Säure von 1,130 spec. Gew. (worin gegen 26 pCt. wasserfreie) zur vollständigen Zerlegung. Da aber der Braunstein, wie er in der Natur vorkommt, niemals ganz rein ist, und ein Ueberschuss desselben nichts schadet, so ist es, in Betracht seines billigen Preises, am besten, die Menge desselben zu verdoppeln, also statt 546 Th. 1100 Th., oder auf 3 Th. Säure 1 Theil zu nehmen. Es bleibt nun noch

nachzuweisen übrig, dass das mit 3 Theilen wässriger Salzsäure (von der angegebenen Stärke) entwickelte Chlor auch im Stande ist, 28 Theile Wasser vollständig zu sättigen.

1 Volum Wasser absorbirt bei mittlerer Temperatur 2 Volumina Chlorgas, und da 1000 Cubikcentimeter Wasser 1000 Grammen = 16000 Gran (bayerisches Apothekergewicht), und 2000 C. C. Chlorgas 6,34 Grammen = $105\frac{1}{2}$ Gran wiegen, so nehmen 13,440 Gran = 28 Unzen Wasser: $88\frac{1}{2}$ Gran (1 Unze Wasser gegen 3 Gran) Chlor auf. In den zur Entwicklung des Chlors verwendeten 3 Theilen (Unzen) Salzsäure sind aber 350 Gr. Chlor enthalten, wovon die Hälfte mit dem Mangan verbunden als Manganchlorür zurückbleibt. Würden nun die freiwerdenden 175 Gran Chlor vom Wasser vollkommen absorbirt, so könnte man damit 55 Unzen Wasser sättigen. Die Erfahrung lehrt aber, dass beim Durchstreichen des Gases durch das Wasser nicht alles davon absorbirt wird, sondern ein Theil in die Luft entweicht. Würde man also nur halb so viel Salzsäure, wie oben vorgeschrieben ist, d. h. nur die stöchiometrische Menge nehmen, so erhielte man kein gesättigtes Chlorwasser; der bedeutende Ueberschuss Chlor zeigt sich mithin nothwendig. Bereitet man grosse Mengen Chlorwasser, so verbinde man, um von dem aus dem Wasser frei entweichenden Chlor nicht zu sehr belästigt zu werden, mit der Flasche *c* durch eine Glasröhre noch eine andere, mit Kalkmilch gefüllte, von der dann das meiste Chlor absorbirt wird. Das Waschen des Chlorwassers in der Flasche *b* hat zum Zweck, Spuren von Mangan und Salzsäure, welche mit herübergerissen seyn könnten, zurückzuhalten. Das Umwickeln der Flaschen mit Papier geschieht, weil das Chlor unter Mitwirkung des Tageslichts (und noch mehr des direkten Sonnenlichts) das Wasser zerlegt und Chlorwasserstoffsäure bildet, während der Sauerstoff des Wassers entweicht.

1 M.-G. Cl und 1 M.-G. HO bilden:

1 M.-G. ClH und 1 M.-G. O.

Die Verwandlung des Chlors im Chlorwasser zu Salzsäure erfolgt aber, wenn gleich langsamer, auch beim Abschluss des Lichts, und aus diesem Grunde darf das Chlorwasser nicht auf zu lange Zeit — nicht auf mehr als 2 Monate — bereitet werden.

Der Rückstand von der Bereitung des Chlorwassers ist auf Chlormangan zu benutzen, und der darin befindliche (überschüssige) Braunstein wird ausgewaschen, getrocknet und zu einer neuen Behandlung mit Salzsäure aufgehoben.

Prüfung. Gutes gesättigtes Chlorwasser ist eine klare grünlich

gelbe Flüssigkeit von eigenthümlichem höchst erstickenden Geruch und schwach styptischem Geschmack. Eingetauchtes Lakmuspapier wird augenblicklich dadurch gebleicht. Am Tages- und unendlich schneller noch am direkten Sonnenlichte entfärbt es sich unter Bildung von Salzsäure und Entwicklung von Sauerstoffgas (s. oben); *) ist kein freies Chlor mehr vorhanden, so wird Lakmuspapier nicht mehr gebleicht, sondern nur geröthet. Chlorwasser, welches seine Farbe verloren hat, muss, wenn es auch noch etwas nach Chlor riecht, zum medicinischen Gebrauche verworfen werden. Da die Bildung von Salzsäure gleich nach der Bereitung des Chlorwassers beginnt, so folgt daraus, dass selbst das beste Chlorwasser Salzsäure enthält; ist aber die Menge des Chlors noch überwiegend über die der Salzsäure, so wird das Lakmuspapier dennoch gebleicht. Um nun in diesem Falle die Gegenwart der Salzsäure nachzuweisen, schüttle man das Chlorwasser mit überschüssigem metallischem Quecksilber $\frac{1}{2}$ Stunde lang oder so lange, bis aller Geruch nach Chlor verschwunden ist, filtrire und prüfe das Filtrat mit Lakmuspapier. Wird dasselbe geröthet, so ist der Gehalt an Salzsäure schon bedeutend; erfolgt keine Röthung, so zeigt salpetersaures Silber in dem Filtrate die leiseste Spur Salzsäure durch eine weisse Opalescirung an. Das Chlor wird nemlich von dem Quecksilber vollständig gebunden und unlöslich gemacht, es entsteht Calomel $= \text{Hg}_2\text{Cl}$, während die Salzsäure auf das Quecksilber nicht einwirkt. Hatte man das Quecksilber vorher gewogen, so lässt sich aus der Gewichtszunahme, welche es durch das Schütteln erlitten, die Menge des Chlors leicht finden. Dass frisches Chlorwasser in 1 Unze etwa 3 Gran Chlor enthält, wurde schon oben gesagt.

*) Man kann auch annehmen, dass der zuerst freigewordene Sauerstoff mit dem noch vorhandenen Chlor unterchlorige Säure (ClO) bildet, welche dann bei weiterer Einwirkung des Lichtes (und Wassers) ebenfalls in Salzsäure und freien Sauerstoff zerfällt.

Chromium oxydatum.

(Chromoxyd.)

Formel: Cr_2O_3 .

Bereitung. 19 Theile saures chromsaures Kali zer-
reibe man und vermenge innig damit 4 Theile Schwefel,
bringe das Gemenge in einen hessischen Tiegel, bedecke ihn mit
einem Ziegelsteine, umgebe ihn in einem Windofen mit Kohlen,
und lasse ihn, wenn sich keine Schwefelflammern mehr zeigen,
noch $\frac{1}{2}$ Stunde lang rothglühen. Nach dem Erkalten des Tiegels
zerstosse man die Masse, koche sie mit Wasser aus, gebe den
grünen Satz auf ein Filtrum, wasche ihn mit heissem Wasser
nach und trockne ihn. Er wird etwas über 9 Theile wiegen.

Vorgang. Wird das saure chromsaure Kali $= \text{K O} + 2 \text{Cr O}_3$
mit Schwefel geglüht, so geht die Hälfte des Sauerstoffs der
2 M.-G. Chromsäure an den Schwefel und bildet Schwefelsäure,
welche an das Kali tritt, während das aus der reducirten Chrom-
säure entstandene Chromoxyd im freien Zustande bleibt.

1 M.-G. $\text{K O} + 2 \text{Cr O}_3$ und 1 M.-G. S bilden:

1 M.-G. $\text{K O} + \text{SO}_3$ und 1 M.-G. Cr_2O_3 .

1894 Theile saures chromsaures Kali würden also nicht mehr
als 201 Theile Schwefel bedürfen; da aber während der Einwir-
kung beider Theile in der Glühhitze eine Portion Schwefel ent-
weicht, so muss ein Ueberschuss des letztern, nemlich, statt
201, 400 Theile genommen werden. Demungeachtet entgeht immer
ein geringer Theil chromsaures Kali der Zerlegung, denn beim
Auskochen der geglühten Masse erhält man eine gelbe Flüssig-
keit, welche neben schwefelsaurem Kali und einer Spur Schwe-
felkalium (das gleichfalls als Nebenprodukt auftritt), noch chrom-
saures Kali enthält. Das gewonnene Chromoxyd beträgt daher
statt 10 Theilen (aus 19 Theilen Salz) nur etwas über 9 Theile.
Aber dennoch bleibt diese Methode, das Chromoxyd zu bereiten,
die billigste und beste.

Prüfung. Das durch Glühen erhaltene Chromoxyd bildet ein
schönes grünes, geruch- und geschmackloses, unschmelzbares
Pulver, welches an Wasser und Säuren nichts Lösliches abgibt.
In den Glasflüssen löst es sich vollständig auf, und ertheilt den-
selben eine smaragdgrüne Farbe, die sich im Glühen nicht weiter
verändert. Mit Salpeter geglüht bildet es eine gelbe Masse,
welche sich in Wasser vollständig mit gelber Farbe auflöst. Die

Säure des Salpeters oxydirt nemlich das Chromoxyd zu Chromsäure, welche sich mit dem Kali zu chromsaurem Kali verbindet, und Stickoxydgas nebst Salpetersäure entweichen.

1 M.-G. Cr_2O_3 und 2 M.-G. $\text{KO} + \text{NO}_3$ bilden:

2 M.-G. $\text{KO} + \text{CrO}_3$, 1 M.-G. NO_2 und 3 M.-G. NO_3 .

Coballum oxydatum nitricum.

(Salpetersaures Kobaltoxyd.)

Formel: $\text{CoO} + \text{NO}_3 + 2 \text{HO}$.

Bereitung. Eine beliebige Menge des unter der Bezeichnung R. K. O. („Reines Kobaltoxyd“, worin aber stets noch etwas Arsen und Nickel befindlich sind) aus den sächsischen Blaufarbenwerken zu beziehenden schwarzen Kobaltoxydes digerire man 2 Tage lang mit der sechsfachen Menge reiner Salpetersäure von 1,20 spec. Gewicht in einem Glaskolben auf dem Sandbade, und filtrire. Sollte, wie es gewöhnlich der Fall ist, noch eine geringe Menge Oxyd ungelöst geblieben seyn, so wäscht man diess mit Wasser aus und hebt es zu einer neuen Bereitung auf. Die saure Lösung rauche man in einer porcellanenen Schaaale über freiem Feuer so weit ab, bis eine herausgenommene Probe Zeichen von Krystallisation giebt, stelle dann die Schaaale ins Sandbad, erwärme unter beständigem Umrühren noch so lange, als salpetersaure Dämpfe entweichen und bis die Lauge in eine trockne Masse verwandelt worden ist, und bringe das Salz sogleich in ein gut zu verschliessendes Glas. 3 Theile aufgelöstes schwarzes Oxyd liefern $6\frac{1}{2}$ Theile trocknes (wasserfreies) salpetersaures Salz.

Soll das Salz in Krystallen erhalten werden, so löse man die trockne Masse in ihrem halben Gewichte destillirten Wassers in der Wärme auf, und lasse die Solution im Sandbade langsam verdunsten. Man bekommt dann, statt $6\frac{1}{2}$ Theilen, 8 Theile (mit 2 M.-G. Wasser verbundenen) Salz.

Vorgang. Das als R. K. O. im Handel vorkommende schwarze Kobaltoxyd enthält etwas mehr Sauerstoff als das Oxyd, nemlich auf 6 M.-G. Kobalt 7 M.-G. Sauerstoff = C_6O_7 . Salpetersäure wirkt nur langsam darauf ein, und löst es erst bei anhaltender Digestion vollständig auf; es bildet sich salpetersaures Kobaltoxyd und Sauerstoff entweicht.

1 M.-G. Co_6O_7 und 6 M.-G. NO_5 bilden:
6 M.-G. $\text{CoO} + \text{NO}_5$ und 1 M.-G. O.

2914 Theile des schwarzen Oxydes erfordern also 4062 Th. wasserfreie Salpetersäure oder 15000 Theile Säure von 1,20 spec. Gewicht (worin 73 pCt. Wasser). Bei diesem Verhältniss (1 Th. Oxyd und 5 Th. wässriger Säure) wird aber stets eine gewisse Menge des erstern ungelöst bleiben, daher die Säure, wenn eine völlige Auflösung erzielt werden soll, um 1—2 Theile vermehrt werden muss. Beim Abbrauchen der Lösung zur Trockne muss man, vorzüglich gegen das Ende, sehr vorsichtig verfahren, namentlich muss die Hitze nicht zu stark seyn, und durch beständiges Umrühren gemildert werden, weil sich, wenn die freie Salpetersäure entwichen ist, auch leicht ein Theil des salpetersauren Salzes, zunächst in freie Salpetersäure und basisches Salz, zersetzt, dessen Base (CoO) bei weiterer Einwirkung der Hitze durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Säure in Kobalt-superoxyd $= \text{Co}_2\text{O}_3$ übergeht, und auch die eines Theils Sauerstoff bebrauchte Säure fahren lässt. Hat eine solche theilweise Zerlegung des Salzes stattgefunden, so bleibt beim Auflösen in Wasser ein grauer Rückstand, bestehend aus basischem Salze und Superoxyd. Das Präparat zieht sowohl im wasserfreien als im krystallisirten Zustande die Feuchtigkeit der Luft begierig an und zerfließt.

Prüfung. Das reine salpetersaure Kobaltoxyd bildet entweder ein violettes Pulver oder kleine karmoisinrothe Prismen, riecht schwach nach Salpetersäure, schmeckt stechend und zusammenziehend, zerfließt an der Luft, und löst sich äusserst leicht in Wasser, auch in Weingeist auf; die Auflösungen reagieren sauer. Die mit einigen Tropfen Salzsäure versetzte wässrige Auflösung darf durch Schwefelwasserstoff auch nach längerem Stehen nicht verändert werden. Entsteht ein gelber Niederschlag, so rührt er von arseniger Säure oder Arsensäure her; ist er dunkelgefärbt, so kann auch Kupferoxyd zugegen seyn. Wird die salpetersaure Kobaltlösung, nachdem sie mit etwas Salmiak versetzt worden, durch überschüssiges Ammoniak nicht ganz klar aufgelöst, sondern bleibt ein brauner Niederschlag, so deutet diess auf Eisenoxyd; der Salmiak dient hier zur Bildung eines Doppelsalzes, welches sich durch Ammoniak nicht zerlegt, widrigenfalls auch etwas Kobaltoxyd als (grünes) basisches Salz gefällt und nicht wieder aufgelöst werden würde. Giebt Kalilauge unter denselben Umständen einen apfelgrünen Niederschlag, so ist Nickeloxyd zugegen; das Kobalt- und Ammoniakhaltige Doppelsalz wird nemlich auch vom Aetzkali (in

der Kälte) nicht zerlegt, wohl aber das Nickelsalz. Wenn indessen das Präparat Kupfer und Eisen enthalten sollte, so lässt sich das Nickeloxyd nicht eher mit Sicherheit nachweisen, bis das Kupfer (aus der angesäuerten Lösung durch Schwefelwasserstoff) und das Eisen (durch Ammoniak) entfernt sind, weil diese beiden Metalle auch vom Aetzkali niedergeschlagen werden.

Cobaltum oxydatum phosphoricum aluminatum.

(Kobaltblau, Thenard's Blau, Kobaltultramarin.)

Formel: $9\text{CoO} + 16\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{P}_2\text{O}_5 + x\text{KO}$.

Bereitung. 1 Theil des unter der Bezeichnung P. K. O. (phosphorsaures Kobaltoxyd) aus den sächsischen Blaufarbenwerken zu beziehenden rosenrothen Kobaltpräparats löse man in 5 Theilen verdünnter Schwefelsäure auf, desgleichen 10 Theile Alaun in 200 Theilen Wasser, vermische beide Auflösungen in einem Hafen, welcher nur zur Hälfte davon angefüllt wird, und setze unter Umrühren so lange eine Auflösung von kohlen-saurem Kali hinzu, bis kein Aufbrausen mehr statt findet, und eine abfiltrirte Probe durch fernern Zusatz von kohlen-saurem Kali nicht mehr getrübt wird. 8 Theile gereinigte Pottasche werden dazu ausreichen. Den hellrosenrothen Niederschlag wasche man durch Absetzenlassen und Dekantiren vollständig aus, bringe ihn auf einen leinenen Spitzbeutel, presse, trockne und glühe ihn in einem bedeckten und bis auf eine kleine Oeffnung verstrichenen irdenen Tiegel anfangs gelinde, dann aber wenigstens 1 Stunde lang so stark als möglich. Nachdem der Tiegel erkaltet ist, reibe man die darin befindliche blaue Masse fein und bewahre sie zum Gebrauch auf. Ihr Gewicht wird beinahe 2 Theile betragen.

Vorgang. Das als P. K. O. im Handel vorkommende Kobaltpräparat ist eine Verbindung von 3 M.-G. Kobaltoxyd, 1 M.-G. Phosphorsäure und 8 M.-G. Wasser = $3\text{CoO} + \text{P}_2\text{O}_5 + 8\text{HO}$, und, bis auf eine sehr geringe Menge Nickel, chemisch rein. In verdünnter Schwefelsäure löst es sich leicht auf; kommt dazu eine Auflösung von Alaun ($\text{KO} + \text{SO}_3, \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3, 24\text{HO}$),

so fällt auf Zusatz von kohlensaurem Kali, ausser dem basisch-phosphorsauren Kobaltoxydhydrat, auch die Thonerde des Alauns als Hydrat mit nieder. Nach dem Verhältnisse: 1 Th. basisch-phosphorsaures Kobaltoxydhydrat (M.-G. = 3200) und 10 Th. Alaun (M.-G. = 5936, $5\frac{1}{2}$ M.-G. = 31658), besteht der Niederschlag, abgesehen von dem Hydratwasser, aus 9 M.-G. Co O, 3 M.-G. P₂ O₅ und 16 M.-G. Al₂ O₃, welche man sich verschiedenen gruppirt denken kann, z. B. als: $3(3\text{CoO} + \text{P}_2\text{O}_5) + 16\text{Al}_2\text{O}_3$, oder als: $3(\text{CoO} + \text{P}_2\text{O}_5) + 6(\text{CO} + 2\text{Al}_2\text{O}_3) + 4\text{Al}_2\text{O}_3$, u. s. w. Ausserdem enthält der Niederschlag aber auch stets ein wenig kohlensaures Kali, welches nicht gewaschen werden kann, und dessen Kohlensäure mit dem Hydratwasser beim Glühen entweicht. Nach der letzten Betrachtungsweise bestände also das fertige Präparat aus phosphorsaurem Kobaltoxyd, thonsaurem Kobaltoxyd und thonsaurem Kali. Wegen des Kaligehalts fällt das Gewicht des Präparates, welches von 1 Th. basisch-phosphorsaurem Kobaltoxydhydrat und 10 Th. Alaun nur $1\frac{1}{2}$ Theile betragen sollte, grösser (beinahe zu 2 Theilen) aus. Um die im Alaun mit der Alaunerde verbundene und die zur Auflösung des basisch-phosphorsauren Kobaltoxydhydrats verbrauchte Schwefelsäure zu binden, sind eigentlich nur 16 M.-G. kohlensaures Kali = 17320 Theile (auf 5 Theile verdünnte Schwefelsäure und 10 Theile Alaun nur $5\frac{1}{2}$ Theile) erforderlich; weil aber 1) ein Antheil Kali mit in den Niederschlag eingeht, und 2) die gereinigte Pottasche kein chemisch-reines kohlensaures Kali ist, so bedarf man gegen 8 Theile.

Die Waschwässer können auf schwefelsaures Kali benutzt werden.

Prüfung. Das nach der gegebenen Vorschrift bereitete Kobaltblau ist ein schönes, rein und gesättigt blaues, geruch- und geschmackloses Pulver. Von Salpetersäure, Salzsäure, Königswasser wird es nur in sehr geringer Menge angegriffen. Concentrirte Schwefelsäure färbt sich beim Erhitzen damit rosenroth und scheidet weisse Flocken aus, die auf Zusatz von Wasser vollständig verschwinden. Aetzende Kalilauge zieht beim Kochen nur etwas Thonerde aus.

Cuprum bichloratum.*(Cuprum muriaticum. Kupferchlorid, salzsaures Kupferoxyd.)*Formel: $\text{Cu Cl} + 4\text{HO}$.

Bereitung. In ein Gemisch von 6 Theilen Salzsäure von 1,130 sp. Gew. und 4 Theilen Salpetersäure von 1,20 sp. Gew. bringe man so lange reine Kupferfeile oder feinzerschnittenes Kupferblech, bis die letzte Portion nicht mehr vollständig aufgelöst wird. Dieser Zeitpunkt wird eintreten, wenn etwas über 1 Theil Kupfer aufgelöst ist. Nun setze man den Kolben in die Wärme, um das noch am Boden befindliche Kupfer aufzulösen, giesse die Solution in eine porcellanene Schaal, verdunste sie, anfangs über freiem Feuer, zuletzt aber im Sandbade unter beständigem Umrühren so weit, bis eine herausgenommene Probe der Masse sich beim Erkalten bröcklich und trocken zeigt, nehme hierauf die Schaal vom Feuer, agitire ihren Inhalt bis zum völligen Erkalten, und verwahre ihn sogleich in einem gut verschlossenen Glase vor dem Zutritt der Luft. Die Ausbeute beträgt von 1 Theil aufgelösten Kupfers gegen 3 Theile.

Vorgang. Metallisches Kupfer wird von der Salzsäure allein (bei Abschluss der Luft) nicht angegriffen; wirkt die Luft mit ein, so bildet sich durch den Sauerstoff derselben Kupferoxydul = Cu_2O , welches mit 1 M.-G. Chlorwasserstoff: Kupferchlorür und Wasser erzeugt, von denen das erstere durch Hülfe der übrigen, freien Salzsäure aufgelöst erhalten wird. Kommt aber das Kupfer mit einem Gemisch von Salzsäure und Salpetersäure (Königswasser) in Berührung, so entsteht, unter Entwicklung von salpetriger Säure (die sich beim Eintritt in die Luft zu braungelben Dämpfen von Untersalpetersäure = NO_2 oxydirt), Kupferchlorid:

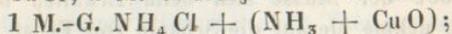
2 M.-G. Cu, 2 M.-G. HCl und 1 M.-G. NO_3 bilden:2 M.-G. Cu Cl, 2 M.-G. HO und 1 M.-G. NO_3 .

792 Theile Kupfer erfordern also 908 Theile wasserfreie oder 3500 Theile Salzsäure von 1,130 sp. Gew. (worin gegen 26 Proc. Säure) und 677 Theile wasserfreie oder 2500 Theile Salpetersäure von 1,20 sp. Gew. (mit 27 Proc. Säure). Die Auflösung erfolgt schon in der Kälte, und nur gegen das Ende, wenn die meiste Säure schon absorbirt ist, bedarf es der Unterstützung der Wärme, damit die Solution mit Kupfer gesättigt werde. Das Abdampfen muss desshalb gegen das Ende sehr vorsichtig geschehen, weil die

Verbindung in starker Hitze, unter Abgabe von Chlor, in Kupferchlorür verwandelt wird.

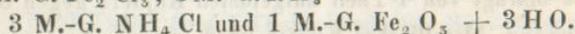
Prüfung. Das Kupferchlorid bildet, vorsichtig abgedampft, eine aus smaragdgrünen Nadeln bestehende Salzmasse, ist geruchlos, von zusammenziehend eckelhaft metallischem Geschmack, saurer Reaction und zerfließt an der Luft. Wasser, so wie Weingeist lösen es leicht auf. In der Hitze schmilzt es, verliert erst sein Wasser, dann die Hälfte des Chlors und hinterlässt Kupferchlorür als ein Liquidum, welches beim Erkalten zu einer gelbbraunen Masse erstarrt. Eine Verunreinigung mit Eisen, wovon das käufliche Kupfer selten ganz frei ist, erkennt man durch Schütteln mit Aetzammoniak, wenn keine vollkommen klare (blaue) Auflösung entsteht, sondern gelbbraune Flocken (Eisenoxydhydrat) zurückbleiben. Das Kupferchlorid bildet nemlich mit dem Ammoniak eine leicht lösliche Verbindung von Chlorammonium und Kupferoxyd-Ammoniak:

1 M.-G. CuCl , 2 M.-G. NH_3 und 1 M.-G. HO bilden:



während das aus dem Eisenchlorid geschiedene Eisen als Oxydhydrat permanent niederfällt:

1 M.-G. $\text{Fe}_2 \text{Cl}_3$, 3 M.-G. NH_3 und 6 M.-G. HO bilden:



Cuprum bichloratum ammoniatum liquidum.

(Cuprum ammoniato-muriaticum liquidum. Flüssiges Ammonium-Kupferchlorid.)

Formel: $\text{CuCl} + x\text{NH}_4\text{Cl} + x\text{HO}$.

Bereitung. 1 Theil basisch-kohlensaures Kupferoxyd (s. Cuprum carbon.) reibe man mit 2 Theilen reinen Wassers an, setze vorsichtig so lange reine Salzsäure hinzu, bis alles vollständig aufgelöst worden ist (gegen $2\frac{1}{2}$ Theile Säure von 1,130 sp. Gew. werden hinreichen), füge der Auflösung 14 Theile Salmiak und so viel destillirtes Wasser hinzu, dass sie im Ganzen 70 Theile beträgt, filtrire nöthigen Falls und bewahre den fertigen Liquor in einem mit Glasstöpsel versehenen Glase auf.

Vorgang. Das basisch-kohlensaure Kupferoxyd löst sich mit der grössten Leichtigkeit in verdünnter Salzsäure unter Entwicklung von Kohlensäure und Bildung von Kupferchlorid auf:

1 M.-G. $\text{CuO} + \text{CO}_2$, $\text{CuO} + \text{HO}$ und 2 M.-G. HCl bilden:
2 M.-G. CuCl , 1 M.-G. CO_2 und 3 M.-G. HO .

1380 Theile des Kupfercarbonats erfordern also 908 Theile wasserfreie oder 3500 Theile Salzsäure von 1,130 sp. Gew. (worin gegen 74 Proc. Wasser). Die übrige Manipulation bedarf keiner Erklärung. Die vorgeschriebene Menge Salmiak entspricht ohngefähr 15 M.-G. auf 1 M.-G. Kupferchlorid.

Prüfung. Das flüssige Kupferchlorid-Ammonium ist eine vollkommen klare, schöne smaragdgrüne Flüssigkeit, welche das Lakmuspapier röthet, geruchlos ist, und einen scharfsalzigen, eckelhaft metallischen Geschmack besitzt. Mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt, färbt sie sich dunkelblau ohne Trübung; entstehen dadurch bräunliche Flocken, so ist das Präparat eisenhaltig (s. *Cupr. bichloratum*).

Cuprum bicyanatum.

(*Cuprum hydrocyanicum. Kupfercyanid, blausaures Kupferoxyd.*)

Formel: $\text{Cu} + \text{C}_2\text{N} = \text{CuCy}$.

Bereitung. Eine beliebige Menge reines Cyankalium löse man in der zehnfachen Menge destillirten Wassers auf, füge so lange eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd hinzu, bis eine abfiltrirte Probe durch fernern Zusatz des Kupfersalzes keine Veränderung mehr erleidet (1 Theil Cyankalium erfordern 2 Theile Vitriol), bringe den Niederschlag, nachdem er sich gesetzt hat, auf ein Filter, wasche ihn mit Wasser vollständig aus, d. h. so lange, bis das Waschwasser mit salzsaurem Baryt keine Trübung mehr erleidet, und trockne ihn in gelinder Wärme.

Mit Vortheil kann man sich, statt des reinen, des cyansaures Kali haltigen Cyankaliums (s. *Kalium cyanatum*) bedienen, denn das cyansaure Kali wird vom schwefelsauren Kupferoxyd nicht präcipitirt. 3 Theile dieses Salzes bedürfen gegen 4 Theile Vitriol. Der Niederschlag wird, wie dort, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Man erhält von 2 Theilen Kupfervitriol etwas weniger als 1 Theil Niederschlag.

Vorgang. Kommen Cyankalium und schwefelsaures Kupferoxyd in wässriger Lösung zusammen, so tritt der Sauerstoff des Kupferoxyds an das Kalium, das gebildete Kali an die Schwefelsäure, und das Cyan an das Kupfer.

1 M.-G. KCy und 1 M.-G. $\text{CuO} + \text{SO}_3 + 5\text{HO}$ bilden:

1 M.-G. $\text{KO} + \text{SO}_3$, 1 M.-G. CuCy und 5 M.-G. HO .

819 Theile Cyankalium bedürfen also 1557 Theile Kupfervitriol. Man muss desshalb das Kupfersalz zu dem Cyankalium setzen und nicht umgekehrt verfahren, auch das erstere in geringem Ueberschuss anwenden, weil der Niederschlag im Cyankalium auflöslich ist.

Das cyansaures Kali haltige Cyankalium besteht aus 7 M.-G. Cyankalium und 3 M.-G. cyansaurem Kali, und hat die stöchiometrische Zahl 8790. 8790 Theile desselben bedürfen 7 M.-G. oder 10900 Theile Kupfervitriol zur Fällung, und in der überstehenden Flüssigkeit bleibt in diesem Falle, neben dem neu gebildeten schwefelsauren Kali, auch das cyansaure Kali.

Prüfung. Das Kupfercyanid ist ein grünlich-gelbés geruch- und geschmackloses Pulver. In einem Platinlöffel erhitzt, schmilzt es unter Aufblähen, färbt sich dunkler, und hinterlässt endlich schwarzes Kupferoxyd (dessen Sauerstoff aus der Luft hinzutrat). — Wasser löst davon leise Spuren auf. Mit Salzsäure übergossen wird es erst weiss, indem sich etwas Cyan ausscheidet und weisses Kupfercyanür = Cu_2Cy entsteht, durch grössern Zusatz der Säure löst es sich aber vollständig und farblos auf; wird diese Auflösung mit Wasser verdünnt, so scheidet sich das Kupfercyanür als weisser Niederschlag wieder aus, erhitzt man sie aber vor der Verdünnung, so färbt sie sich unter Entwicklung von Cyanwasserstoffsäure und Bildung von Kupferchlorid grün, und erleidet dann natürlich keine Trübung mehr durch Wasser. Bleibt beim Schütteln des Präparats mit Salzsäure ein braunrother Rückstand, so besteht derselbe aus Kupfereisencyanür = $2\text{CuCy} + \text{FeCy}$, und zeigt an, dass das zur Fällung angewandte Cyankalium oder auch der Kupfervitriol eisenhaltig war. Die Theorie der Bildung des Kupfereisencyanürs ist in dem Artikel: Acidum aceticum, nachzulesen.

Cuprum oxydatum.*(Kupferoxyd.)*Formel: Cu O .

Bereitung. a) Aus dem basisch-kohlensauren Kupferoxyde. Eine beliebige Menge desselben wird in einen irdenen (hessischen) Schmelztiegel fest eingedrückt, dieser mit einem Ziegelstein bedeckt, allmählig durch umgelegte Kohlen erhitzt, und $\frac{1}{2}$ Stunde lang roth geglüht. Noch vor dem völligen Erkalten des Tiegels nehme man das schwarze lockere Pulver heraus und bewahre es in einem gut verschlossenen Glase auf. Die Ausbeute beträgt von 3 Theilen des angewandten Carbonats 2 Theile.

b) Aus dem salpetersauren Kupferoxyde. Einen irdenen Schmelztiegel erhitze man zum Rothglühen, trage löffelweise trockenes salpetersaures Kupferoxyd hinein, jedoch mit der Vorsicht, dass nicht eher eine neue Portion hinzukommt, bis das jedesmal statt findende Aufschäumen nachgelassen hat, lasse, wenn die zur Zersetzung bestimmte Menge Kupfersalz eingetragen ist, den Tiegel noch $1\frac{1}{2}$ Stunde lang rothglühen, und bringe das schwarze schwere Pulver noch warm in ein gut zu verschliessendes Glas. 5 Theile salpetersaures Kupferoxyd geben gegen 2 Theile Oxyd.

Vorgang. a) Das basisch-kohlensaure Kupferoxyd ($\text{Cu O} + \text{CO}_2$, $\text{Cu O} + \text{HO}$) verliert durch's Glühen die Kohlensäure und das Wasser, und hinterlässt reines Kupferoxyd. b) Das trockene salpetersaure Kupferoxyd lässt gleichfalls seine Säure fahren, diese zerlegt sich aber, wegen Mangel an Wasser, im Momente des Freiwerdens in Untersalpetersäure $= \text{NO}_2$ und Sauerstoff, wesshalb die aus dem Tiegel aufsteigenden Dämpfe nicht farblos, sondern braungelb erscheinen. Das Kupferoxyd zieht leicht Feuchtigkeit aus der Luft an, es muss daher noch warm vor dem Zutritt derselben verschlossen werden.

Prüfung. Das reine Kupferoxyd bildet ein schwarzes Pulver, welches nach der ersten Vorschrift bereitet leicht und locker, nach der zweiten aber schwer und compact ist. Es besitzt weder Geruch noch Geschmack. In Säuren löst es sich leicht auf, und bildet grüne oder blaue Lösungen, welche durch überschüssiges Ammoniak tief blau, aber nicht getrübt werden; durch wenig Ammoniak entsteht wohl eine (grünliche) Trübung, diese verschwindet aber sogleich wieder durch einen grössern Zusatz

von Ammoniak. Die Theorie dieses Verhaltens gegen Ammoniak ist im Allgemeinen, dass das Kupferoxyd seine Säure an das Ammoniak abgibt, wodurch ein Ammoniaksalz entsteht, welches mit dem Kupferoxyd verbunden anfangs niederfällt, aber durch mehr Ammoniak wieder aufgelöst wird, indem letzteres noch an den Niederschlag tritt. Z. B.

1 M.-G. $\text{CuO} + \text{NO}_3$ und 1 M.-G. NH_3 bilden:

1 M.-G. $\text{NH}_3 + \text{CuO} + \text{NO}_3$ als grünen Niederschlag,
und dieser mit 1 M.-G. NH_3 und 1 M.-G. HO :

1 M.-G. $\text{N.H}_4\text{O} + \text{NO}_3, \text{NH}_3 + \text{CuO}$.

Bleibt bei der Behandlung der Kupferoxyd-Auflösung mit überschüssigem Ammoniak ein brauner flockiger Rückstand, so enthält das Präparat Eisenoxyd.

Cuprum oxydatum aceticum.

(*Aerugo depurata seu crystallisata. Neutrales essigsäures Kupferoxyd, gereinigter oder krystallisirter Grünspan.*)

Formel: $\text{CuO} + \bar{\text{A}} + \text{HO}$.

Bereitung. 1 Theil käuflichen Grünspan reibe man mit 6 Theilen destillirten Wassers an, erhitze das Gemenge in einer porcellanenen Schaal, setze unter beständigem Umrühren so lange concentrirte Essigsäure hinzu, bis vollständige Auflösung erfolgt ist (1 Theil Säure von 1,045 spec. Gew. wird dazu ausreichen), filtrire noch heiss, und stelle das Filtrat an einen kühlen Ort zum Krystallisiren. Die nach mehreren Tagen ausgeschiedenen Krystalle befreie man von der überstehenden Lauge, und verdunste diese so oft, als noch Salz daraus anschießt. Sämmtliche Krystalle lasse man, auf Druckpapier ausgebreitet, an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur trocknen, und bewahre sie in einem verschlossenen Gefässe auf. Sie werden etwas mehr wiegen, als der in Arbeit genommene Grünspan betrug.

Vorgang. Der Grünspan ist basisch-essigsäures Kupferoxyd und hat die Zusammensetzung: $2\text{CuO} + \bar{\text{A}} + 6\text{HO}$. Er bedarf, um in neutrales, vollkommen in Wasser lösliches Kupfersalz verwandelt zu werden, noch 1 M.-G. Essigsäure, und liefert dann $\frac{1}{2}$ M.-G. neutrales Salz.

1 M.-G. $2 \text{CuO} + \bar{\text{A}} + 6 \text{HO}$ und 1 M.-G. $\bar{\text{A}}$ bilden:

2 M.-G. $\text{CuO} + \bar{\text{A}} + \text{HO}$ und 4 M.-G. HO .

2304 Theile Grünspan erfordern, genau genommen, nur 1800 Theile Essigsäure von 1,045 spec. Gewicht (worin 64 pCt. Wasser); ein kleiner Ueberschuss an Säure ist aber nothwendig, weil sonst nicht aller Grünspan aufgelöst wird. Die dem Grünspan mechanisch beigemengten Körper, als Weintrester, Holz u. s. w. bleiben beim Filtriren zurück.

Prüfung. Das neutrale essigsäure Kupferoxyd bildet dunkelgrüne rhombische Säulen, welche schwach nach Essigsäure riechen und ekelhaft metallisch schmecken. An der Luft verwittern sie etwas und beschlagen sich mit einem hellgrünlichen Pulver. Wasser löst bei gewöhnlicher Temperatur $\frac{1}{3}$, und beim Kochen $\frac{1}{2}$ des Salzes auf; in Weingeist löst es sich gleichfalls, aber etwas schwerer. In kohlensaurem Ammoniak muss es sich auch vollkommen klar auflösen.

Cuprum oxydatum carbonicum basicum.

(*Basisch kohlensaures Kupferoxyd.*)

Formel: $2 \text{CuO} + \text{CO}_2 + \text{HO} = \text{CuO} + \text{CO}_2, \text{HO} + \text{CO}_2.$

Bereitung. 1 Theil Kupfervitriol löse man in 10 Th. reinen Wassers auf, setze so lange eine Auflösung von kohlensaurem Natron in der dreifachen Menge Wassers hinzu, als dadurch ein Niederschlag entsteht (man bedarf etwas über 1 Th. krystallisirte Soda), befreie denselben durch Absetzenlassen und Dekantiren von dem grössten Theile der anhängenden Salzlauge, bringe ihn dann auf ein Filter, wasche ihn vollständig mit Wasser aus, und trockne ihn in gelinder Wärme. Die Ausbeute beträgt ohngefähr $\frac{1}{2}$ Theil.

Vorgang. Kommt eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron zusammen, so geht die Kohlensäure an das Kupferoxyd, und die Schwefelsäure an das Natron. Das Kupferoxyd ist aber nicht im Stande, ein ihm gleiches Aequivalent Kohlensäure dauernd zu binden, sondern es entbindet sich die Hälfte der Kohlensäure und basisches kohlensaures Kupferoxyd fällt zu Boden.

2 M.-G. $\text{CuO} + \text{SO}_3 + 5 \text{HO}$ und 2 M.-G. $\text{NaO} + \text{CO}_2$
 $+ 10 \text{HO}$ bilden:

1 M.-G. $2 \text{CuO} + \text{CO}_2 + \text{HO}$, 2 M.-G. $\text{NaO} + \text{SO}_3$,
 1 M.-G. CO_2 und 29 M.-G. HO .

3114 Theile Kupfervitriol erfordern also 3572 Theile Soda, und sollten eigentlich 1780 Theile, oder über die Hälfte vom Gewicht des Vitriols, Niederschlag geben; allein man bekommt kaum die Hälfte, weil ein kleiner Theil des Präcipitats in der überstehenden Lauge aufgelöst bleibt, und beim Auswaschen verloren geht.

Prüfung. Das basisch kohlen saure Kupferoxyd ist ein angenehmes hellgrünes, lockeres, geruch- und geschmackloses Pulver, welches in Säuren unter Brausen, auch in Aetzammoniak leicht löslich ist. In der Glühhitze hinterlässt es reines Kupferoxyd. Das damit gekochte Wasser darf durch Chlorbaryum keine Trübung erleiden, gegen theils hinge ihm noch schwefelsaures Natron an. Eine etwaige Verunreinigung mit Eisenoxyd erkennt man, wie beim reinen Kupferoxyd, durch den bei Behandlung mit Aetzammoniak bleibenden braunen Rückstand. Hatte man den gemeinen käuflichen Kupfervitriol angewendet, so kann auch Zinkoxyd zugegen seyn. Um hierüber zu entscheiden, löse man etwas von dem Pulver in Salpetersäure auf, versetze die Auflösung mit einem Ueberschuss von Aetzkalilauge, filtrire und tröpfele zu dem Filtrate Schwefelammonium; erfolgt dadurch ein weisser Niederschlag, so ist Zinkoxyd vorhanden. Kupfer- und Eisenoxyd werden nemlich aus der salpetersauren Auflösung durch ätzendes Kali vollständig niedergeschlagen, das Zinkoxyd aber im Ueberschuss des Kalis wieder aufgelöst; aus dieser alkalischen Lösung präcipitirt Schwefelammonium das Zink als Schwefelzink weiss, während Schwefelkalium und freies Ammoniak entstehen, welche letztern beiden nicht auflösend auf das Schwefelzink wirken.

Cuprum oxydatum nitricum.

(Salpetersaures Kupferoxyd.)

Formel des eingetrockneten: $\text{CuO} + \text{NO}_3$.

Formel des krystallisirten: $\text{CuO} + \text{NO}_3 + 3 \text{HO}$.

Bereitung. Eine beliebige Menge reine Salpetersäure von 1,20 spec. Gewicht schütte man in einen geräumigen Glas-

kolben, setze so lange zerkleinertes metallisches Kupfer (oder auch Kupferhammerschlag) hinzu, bis das Metall nicht mehr merklich angegriffen wird (8 Theile Säure von der angegebenen Stärke nehmen 1 Theil Metall, 7 Theile Säure 1 Th. Hammerschlag auf), setze dann den Kolben ins Sandbad, um die zuletzt eingetragene Portion aufzulösen, reinige erforderlichen Falles die Solution durch Absetzenlassen, Dekantiren und Filtriren, und rauche sie in einer porcellanenen Schaafe unter beständigem Umrühren, anfangs über freiem Feuer, gegen das Ende aber, wenn die Masse breiartig wird, im Sandbade vorsichtig zur Trockne ab. Das trockne krystallinische Pulver verwahre man sogleich in einem gut zu verschliessenden Glase vor dem Zutritt der Luft.

Soll das Salz in Krystallen gewonnen werden, so löse man das Pulver in seinem halben Gewichte reinen Wassers in der Wärme auf, und verdunste langsam im Sand- oder Wasserbade. Die in der Kälte ausgeschiedenen Krystalle müssen schnell zwischen Papier getrocknet und ebenfalls vor dem Zutritt der Luft verwahrt werden.

1 Theil Metall liefert 3 Theile trocknes und nahe an 4 Theile krystallisirtes Salz. Von 1 Theil Kupferhammerschlag bekommt man etwas weniger.

Vorgang. Kommt metallisches Kupfer mit Salpetersäure zusammen, so wird es schon in der Kälte lebhaft angegriffen und aufgelöst. 1 M.-G. Salpetersäure giebt 3 M.-G. Sauerstoff an 3 M.-G. Kupfer ab, das gebildete Kupferoxyd vereinigt sich mit 3 M.-G. Salpetersäure zu salpetersaurem Kupferoxyd, und die der 3 M.-G. Sauerstoff beraubte Salpetersäure entweicht als Stickoxyd = NO_2 ; das letztere aber nimmt, sowie es an die Luft tritt, noch 2 M.-G. Sauerstoff auf, und bildet braungelbe Dämpfe von Untersalpetersäure = NO_4 .

3 M.-G. Cu und 4 M.-G. NO_5 bilden:

3 M.-G. $\text{CuO} + \text{NO}_5$ und 1 M.-G. NO_2 ,

und dieses mit 2 M.-G. O: NO_4 .

1188 Theile Kupfer bedürfen also 2708 Th. wasserfreie Salpetersäure oder 10,000 Theile von 1,20 spec. Gewicht (worin 27 pCt. wasserfreie Säure). — Bedient man sich des Kupferhammerschlags, so kann man etwas Säure ersparen, denn derselbe ist der Hauptsache nach Kupferoxydul. Es werden dann aus

3 M.-G. Cu_2O und 7 M.-G. NO_5 gebildet:

6 M.-G. $\text{CuO} + \text{NO}_5$ und 1 M.-G. NO_2 .

Oder: 2676 Theile Oxydul bedürfen 4739 Theile wasserfreie Salpetersäure u. s. w.

Das Abrauchen des Salzes zur Trockne muss gegen das Ende mit grosser Vorsicht geschehen, weil die Verbindung der Salpetersäure mit dem Kupferoxyd keine sehr feste ist und sich schon im Sandbade in freie Säure und basisches Salz zerlegen kann, wenn nicht durch beständiges Umrühren die zu grosse Erhitzung einzelner Parthien des Salzes verhindert wird.

Prüfung. Das salpetersaure Kupferoxyd bildet entweder ein blassblaues krystallinisches Pulver oder rein blaue rhombische Säulen, riecht schwach nach Salpetersäure, schmeckt stechend und eckelhaft metallisch, und reagirt stark sauer. An der Luft zerfliesst es; Wasser, sowie Weingeist lösen es leicht auf. Im Platinlöffel erhitzt, schmilzt es unter Entbindung von Wasser und Salpetersäure, und hinterlässt ein hellgrünes basisches Salz = $5 \text{ CuO} + \text{NO}_5$, welches durch weiteres Erhitzen reines Kupferoxyd hinterlässt. Eisenoxyd, womit es (vom Kupfer her) meistens verunreinigt ist, erkennt man wie beim vorigen Präparate.

Cuprum oxydatum sulphuricum.

(*Vitriolum caeruleum.* Schwefelsaures Kupferoxyd, Blauer Vitriol.)

Formel: $\text{CuO} + \text{SO}_3 + 5 \text{HO}$.

Bereitung. In einen gläsernen Kolben wiege man: 2 Theile zerkleinertes metallisches Kupfer, $3\frac{1}{2}$ Th. conc. Schwefelsäure, 12 Th. Wasser und 4 Th. Salpetersäure von 1,20 spec. Gewicht, stelle ihn ins Sandbad, digerire so lange bei gelinder, zuletzt bis zum Kochen zu verstärkender Wärme, als noch eine Einwirkung auf das Kupfer wahrzunehmen ist, filtrire hierauf und stelle das Filtrat an einen kühlen Ort. Das nach mehrtägigem Stehen ausgeschiedene Salz sammle man, verdunste die Mutterlauge noch so oft, als etwas daraus anschießt, und lasse sämtliche Krystalle auf Druckpapier ausgebreitet an der Luft austrocknen. Die Ausbeute an Vitriol beträgt von 2 Theilen Kupfer über 7 Theile.

Auch hier kann man sich, statt des metallischen Kupfers, mit Vortheil des Kupferhammerschlags bedienen; das Men-

genverhältniss bleibt, mit Ausnahme der Salpetersäure, von der man dann nur 2 Theile braucht, dasselbe.

Vorgang. Metallisches Kupfer wird von der verdünnten Schwefelsäure selbst in der Wärme fast gar nicht angegriffen; setzt man aber so viel Salpetersäure hinzu, dass es sich oxydiren kann, so erfolgt die Auflösung ziemlich leicht. Die auf Stickoxyd reducirte Salpetersäure entweicht; das Gas zieht aber an der Luft sogleich wieder Sauerstoff an und bildet braungelbe Dämpfe von Untersalpetersäure.

3 M.-G. Cu, 3 M.-G. SO₃ und 1 M.-G. NO₅ bilden:

3 M.-G. CuO + SO₃ und 1 M.-G. NO₂.

1188 Theile Kupfer erfordern mithin 1839 Th. Schwefelsäure-Hydrat und 2500 Th. Salpetersäure von 1,20 spec. Gewicht (mit 27 pCt. wasserfreier Säure). Die übrige Behandlung bedarf keiner Erklärung. — Bedient man sich des Kupferhammerschlags, so bedarf man nur halb so viel Salpetersäure, weil derselbe der Hauptsache nach Oxydul = Cu₂O ist, welches schon die Hälfte des zum Oxyd nöthigen Sauerstoffs enthält.

Gewöhnlich stellt man den Kupfervitriol im Kleinen auf die Weise dar, dass man Kupfer mit conc. Schwefelsäure kocht. Ein Theil Schwefelsäure giebt dabei 1 M.-G. Sauerstoff an das Kupfer ab und entweicht als schweflige Säure, während das gebildete Kupferoxyd sich mit dem andern Theile Schwefelsäure vereinigt.

1 M.-G. Cu und 2 M.-G. SO₃ bilden:

1 M.-G. CuO + SO₃ und 1 M.-G. SO₂.

396 Theile Kupfer erfordern also 1226 Th. conc. Schwefelsäure. Die Erfahrung lehrt aber, dass diese Quantität Säure nicht ausreicht, weil während des Kochens auch eine Portion Säure unzersetzt entweicht; und selbst bei einem grossen Ueberschuss an Säure findet man im Rückstande neben dem gebildeten schwefelsauren Kupferoxyd noch freies, mehr oder weniger oxydirtes Kupfer. Dieses Verfahren zur Darstellung des Kupfervitriols kann daher nicht unbedingt und nur in dem Falle empfohlen werden, wenn die entweichende schweflige Säure irgend eine nützliche Verwendung, z. B. zum Bleichen der Schwämme u. s. w., gestattet.

Prüfung. Das schwefelsaure Kupferoxyd bildet lasurblaue, durchsichtige, schief rhomboidische Krystalle, ist geruchlos und besitzt einen zusammenziehenden eckelhaft metallischen Geschmack. An der Luft beschlägt es nach und nach, durch Entweichen von etwas Wasser, weiss. In der Hitze schmilzt es, verliert erst sein Wasser und hinterlässt einen fast weissen Rückstand, welcher

im Glühen auch die Säure verliert und schwarzes Oxyd bildet. Es löst sich in $3\frac{1}{2}$ Th. kalten und in gleichen Theilen kochenden Wassers, nicht in Weingeist, auf; die Lösung reagirt sauer. Der gemeine (käufliche), aus Kupferkiesen bereitete Vitriol enthält mehrere Verunreinigungen, vorzüglich Eisenoxyd und Zinkoxyd, welche auf die bei Cuprum carbonicum angegebene Weise erkannt werden.

Cuprum oxydatum sulphuricum ammoniatum.

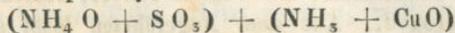
(Cuprum sulphurico-ammoniatum, Cuprum ammoniacale.
Schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak.)

Formel: $(\text{NH}_4\text{O} + \text{SO}_3) + (\text{NH}_3 + \text{CuO})$.

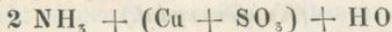
Bereitung. Eine beliebige Menge schwefelsaures Kupferoxyd reibe man in einem porcellanenen Mörser fein und setze so lange ätzenden Ammoniakliquor hinzu, bis das Salz vollkommen aufgelöst ist. 1 Theil Vitriol bedarf gegen 3 Theile Ammoniak von 0,960 spec. Gewicht. Die Solution giesse man in einen gläsernen Cylinder, in welchem sich ihr doppeltes Gewicht Weingeist von 80 $\frac{0}{0}$ befindet, mische die Flüssigkeiten gut durcheinander, lasse das dadurch gebildete blaue krystallinische Pulver gut absetzen, sammle es auf einem leinenen Seihetuch, presse die anhängende Flüssigkeit ab, breite das Salz auf vielfach zusammengelegtem Druckpapier aus, behandle es unter öfterer Erneuerung des Papiers so lange auf diese Weise, bis es völlig trocken geworden ist und bewahre es in einem gut verschlossenen Glase auf. Die Ausbeute beträgt fast ebenso viel als der in Arbeit genommene Vitriol wog. — Wünscht man die Verbindung in grossen Krystallen zu haben, so giesse man zuerst die ammoniakalische Solution in den Glascylinder, dann den Weingeist mit der Vorsicht darauf, dass beide Flüssigkeiten sich nicht vermischen, und lasse den Cylinder, mit Blase verbunden, mehrere Wochen lang an einem kühlen Orte stehen. Hierauf mische man alles wohl durcheinander, und sammle das Salz, wie vorhin angegeben wurde.

Vorgang. Um den bei der Einwirkung des Ammoniaks auf das schwefelsaure Kupferoxyd stattfindenden Process besser übersehen zu können, denke man sich das Salz in Wasser aufgelöst. Wird zu dieser Auflösung Ammoniak getrüpfelt, so entsteht ein

grünlicher Niederschlag, der aber durch einen grössern Zusatz von Ammoniak mit der grössten Leichtigkeit zu einer dunkel lasurblauen Flüssigkeit aufgelöst wird. Der grüne Niederschlag bildet sich auf die Weise, dass zu 1 M.-G. wasserfreiem schwefelsaurem Kupferoxyd 1 M.-G. Ammoniak tritt; derselbe ist also zusammengesetzt aus: $\text{NH}_3 + \text{CuO} + \text{SO}_3$. Beim Auflösen in Ammoniak bindet er noch 1 M.-G. desselben und 1 M.-G. Wasser, und kann dann als eine Verbindung von schwefelsaurem Ammoniumoxyd und Kupferoxyd-Ammoniak =



betrachtet werden. Gemäss seinem Verhalten in der Wärme (es hinterbleibt nemlich, wenn die Hitze nicht zu stark war, neutrales schwefelsaures Kupferoxyd) könnte man den Körper auch als eine Verbindung von 2 M.-G. Ammoniak, 1 M.-G. schwefelsaurem Kupferoxyd und 1 M.-G. Wasser =



ansetzen. Man bedarf also, um diesen Körper zu erzeugen, 1 M.-G. schwefelsaures Kupferoxyd oder 1557 Theile krystallisirten Kupfervitriol ($\text{CuO} + \text{SO}_3 + 5 \text{HO}$) und 2 M.-G. Ammoniak oder 4458 Theile Ammoniakliquor von 0,960 spec. Gew. (worin gegen 10 Procenete wasserfreies Ammoniak enthalten sind). Durch Abdampfen lässt sich die Verbindung nicht gewinnen, weil sie sich dabei zersetzt und 1 M.-G. Ammoniak wieder verliert; man muss sich daher zur Entziehung des Wassers eines andern Mittels bedienen, und hiezu eignet sich der Weingeist am besten. In der überstehenden Flüssigkeit bleiben dann nur noch Spuren der Verbindung aufgelöst. Wird der Weingeist schnell hinzugemischt, so fällt das Salz als krystallinisches Pulver nieder; schichtet man ihn aber über die blaue Solution, so entzieht er dieser das Wasser langsam, und das Salz schießt in langen plattgedrückten Prismen an. Wegen seiner leichten Zersetzbarkeit an der Luft muss es (ohne Anwendung von Wärme) so schnell als möglich getrocknet und in einem verschlossenen Glase aufbewahrt werden.

Aus der geistigen Flüssigkeit lässt sich, nach vorheriger Uebersättigung des Ammoniaks mit Schwefelsäure, der Weingeist durch Destillation wieder gewinnen.

Prüfung. Das schwefelsaure Kupferoxyd-Ammoniak bildet entweder ein lasurblaues krystallinisches Pulver oder ebenso gefärbte lange plattgedrückte Prismen und Nadeln, riecht nach Ammoniak und besitzt einen ammoniakalischen, eckelhaft metallischen Geschmack. In $\frac{1}{2}$ Theilen kalten Wassers muss es sich voll-

ständig auflösen; setzt man zu dieser Auflösung viel Wasser, so zerlegt sie sich, und lässt ein blassblaues Pulver fallen, welches weniger Ammoniak enthält. Dieselbe Veränderung erleidet das Präparat anfangs an der Luft; bleibt es aber längere Zeit der Luft ausgesetzt, so giebt es ein ganzes M.-G. Ammoniak (und 1 M.-G. Wasser) ab, und hinterlässt den schon oben erwähnten grünen Körper: $\text{NH}_3 + \text{CuO} + \text{SO}_3$. Wird dieser letztere vorsichtig erhitzt, so entweicht auch das zweite M.-G. Ammoniak und im Rückstande bleibt ein weisses Pulver, neutrales schwefelsaures Kupferoxyd. Aus dem Angeführten lässt sich die Güte des Präparats leicht beurtheilen.

Cuprum oxydulatum.

(Kupferoxydul.)

Formel: Cu_2O .

Bereitung. a) *Auf trockenem Wege.* In einem irdenen Schmelztiegel, welcher bis zum Rothglühen erhitzt worden ist, stelle man senkrecht neben einander, doch nicht zu dicht beisammen, eine Anzahl etwa 2 Zoll in Quadrat haltende, nicht zu dünne Kupferbleche, nehme sie nach etwa 10 Minuten heraus, entferne die auf beiden Seiten gebildete, beim Erkalten leicht abspringende graue Kruste, nöthigenfalls mit Hülfe eines Messers, stelle die Bleche wieder, eins nach dem andern, in den glühenden Tiegel, nehme nach 5—10 Minuten langem Glühen die neue entstandene graue Kruste abermals ab, und wiederhole diese Operation so oft, bis die Bleche dünn wie Papier geworden sind, und ohne Gefahr, metallisches Kupfer abzulösen, nicht mehr abgekratzt werden können. Die erhaltenen grauröthlichen Blättchen zerreihe man zum feinen Pulver, und bewahre dieses in einem verschlossenen Gefässe auf.

b) *Auf nassem Wege.* 1 Theil Kupfervitriol und 1 Theil Milchzucker löse man zusammen in einer porcellanen Schale in 10 Theilen Wasser auf, füge der (kalten) Lösung so lange Aetzkalklauge hinzu, bis der anfangs entstandene grünliche Niederschlag sich vollständig wieder aufgelöst hat (3 Theile Lauge von 1,333 spec. Gew. werden dazu ausreichen), setze die Schale ins Wasserbad, und erwärme unter beständigem Umrühren. Die dunkelblaue klare Flüssigkeit nimmt, noch ehe das Wasser kocht, einen Stich ins Graugrünliche an,

fängt dabei an sich zu trüben, die Farbe der Trübung geht bald in's Braune über, wird immer heller, endlich fast zinnoberroth, und wenn dieser Moment eingetreten ist, entferne man die Schaale sogleich aus dem Wasserbade, trenne den Niederschlag von der überstehenden gelben Flüssigkeit, wasche und trockne ihn. — Wird das Erhitzen noch weiter fortgesetzt, so geht der hellrothe (amorphe) Niederschlag in den krystallinischen Zustand über und nimmt eine dunkel-karmoisinrothe Farbe an. Länger als bis zu diesem Zeitpunkte darf aber die Schaale, ohne Nachtheil für das Präparat, in keinem Falle erhitzt werden, weil sich sonst dasselbe theilweise höher oxydirt und ein schwärzliches Ansehen annimmt.

Von 7 Theilen krystallisirtem schwefelsaurem Kupferoxyd erhält man 2 Theile Kupferoxydul.

Vorgang. a) Wird metallisches Kupfer bei Zutritt der Luft geglüht, so zieht es den Sauerstoff derselben an und verwandelt sich zunächst in Kupferoxydul; die äusserste Schicht des letztern überzieht sich aber sogleich mit einer feinen Lage Oxyd, welche das darunter liegende Oxydul vor der weitem Einwirkung des Sauerstoffs schützt. Der mit Sauerstoff verbundene Antheil des Kupfers lässt sich leicht von dem Metall ablösen, und bildet krystallinische Blättchen, die zerrieben ein grau-karmoisinrothes glänzendes Pulver darstellen. Wird das Metall zu wiederholten Malen auf dieselbe Weise behandelt, so erhält man in kurzer Zeit eine bedeutende Menge Oxydul, welches freilich nicht ganz frei von Oxyd, aber zu technischen Zwecken, z. B. zur Rothfärbung des Glases sehr gut geeignet ist. Der Gehalt an Oxyd beträgt darin nach meinen Versuchen etwa $\frac{1}{20}$.

b) Wenn zu einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd ätzendes Kali gesetzt wird, so entsteht anfangs ein hellgrüner Niederschlag von basisch-schwefelsaurem Kupferoxyd, indem 2 M.-G. Kali von 3 M.-G. des Kupfersalzes 2 M.-G. Säure aufnehmen und 2 M.-G. neutrales schwefelsaures Kali bilden.

2 M.-G. KO und 3 M.-G. $\text{CuO} + \text{SO}_3 + 5\text{HO}$ bilden:
 2 M.-G. KO + SO_3 , 1 M.-G. $3\text{CuO} + \text{SO}_3 + 3\text{HO}$ u. 12 M.-G. HO.
 Durch weitem Zusatz von Kali zerlegt sich aber auch das basisch-schwefelsaure Kupferoxyd in hellblaues Kupferoxydhydrat und freie Schwefelsäure, welche letztere ebenfalls an das Kali tritt, während das Kupferoxydhydrat, selbst bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Kali, ungelöst bleibt.

1 M.-G. KO und 1 M.-G. $3\text{CuO} + \text{SO}_3 + 3\text{HO}$ bilden:

1 M.-G. KO + SO_3 und 3 M.-G. $\text{CuO} + \text{HO}$.

Enthält aber die Auflösung eine gewisse Quantität Milchzucker, so bildet sich kein permanenter Niederschlag von Kupferoxydhydrat, sondern dieses löst sich in überschüssiger Kalilauge mit der grössten Leichtigkeit zu einer tiefblauen Flüssigkeit vollständig auf, und bildet gleichsam ein kupfersaures Kali. 3 M.-G. Kupferoxydhydrat erfordern zu diesem Zwecke 3 M.-G. Kali und etwa $2\frac{1}{2}$ M.-G. krystallisirten Milchzucker ($C_{10}H_8O_8 + 2HO$).

Im Ganzen bedarf man also: 3 M.-G. Kupfervitriol = 4671 Theile, $2\frac{1}{2}$ M.-G. Milchzucker = 4700 Theile und 6 M.-G. wasserfreies Kali = 3540 Theile oder 13,615 Theile Aetzkalilauge von 1,333 sp. Gew. (worin gegen 26 Proc. wasserfreies Kali). Die letztere muss indessen immer in geringem Ueberschusse genommen werden, und so zeigt sich denn das im Eingange angegebene Verhältniss von Kupfervitriol, Milchzucker und Kalilauge als das richtigste.

Die Verbindung des Kupferoxyds mit dem Kali zerlegt sich in der Wärme durch die Mitwirkung des Milchzuckers; das Kupferoxyd giebt die Hälfte seines Sauerstoffs an die Elemente des Milchzuckers und wird zu Kupferoxydul, welches im wasserfreien Zustande herausfällt. Die Reaction erfolgt ganz ruhig, ohne Schäumen oder Aufbrausen. In der überstehenden Flüssigkeit, welche unmittelbar nach der Präcipitation farblos erscheint, aber gleich darauf gelb wird, bleibt keine Spur Kupfer aufgelöst. Das wesentlichste aus der Vereinigung des vom Kupferoxyde abgeschiedenen Sauerstoffs mit dem Milchzucker hervorgehende Produkt ist Ameisensäure, ganz so, wie dieselbe bei der Einwirkung des Braunsteins auf den Zucker entsteht (s. Acid. formic.).

Prüfung. Das reine Kupferoxydul bildet entweder (im amorphen Zustande) ein hellkupferrothes, fast mennigrothes, oder (im krystallinischen Zustande) ein dunkelkarmoisinrothes, geruch- und geschmackloses Pulver. Mit Salzsäure übergossen nimmt es sogleich eine weisse Farbe an, und löst sich beim Erwärmen leicht zu einer blassgrünen Flüssigkeit auf; die weisse Färbung beruht auf der sofortigen Bildung von Kupferchlorür:

1 M.-G. Cu_2O und 1 M.-G. HCl bilden:

1 M.-G. Cu_2Cl und 1 M.-G. HO ,

welches sich eigentlich farblos auflösen sollte; allein die Neigung des Chlorürs, in Chlorid überzugehen, ist so gross, dass sich auf Kosten der überschüssigen Salzsäure sogleich eine Portion des letztern erzeugt, welches der Auflösung ein grünliches Ansehen giebt. Besitzt das Präparat eine schmutzige, in's Graue oder Schwärzliche spielende Farbe, so enthält es $Oxyd$.

Ferrum bromatum.*(Ferrum hydrobromicum. Einfach Brom Eisen, Eisenbromür.)*Formel: $\text{Fe Br} + 2\text{HO}$.

Bereitung. In einen Glaskolben gebe man 2 Theile Bröm, 2 Theile Wasser und nach und nach in kleinen Portionen unter beständigem Umschütteln 1 Theil gepulvertes Eisen. Wenn keine Einwirkung mehr statt findet, was man daran erkennt, dass die braune Farbe der Flüssigkeit in eine blassgrüne übergegangen ist, filtrire man von dem überschüssig zugesetzten Eisen und der aus dem aufgelösten Eisen abgeschiedenen Kohle, verdunste das Filtrat in einer blanken eisernen Schaaale unter beständigem Umrühren auf dem Sandbade zur Trockne, und thue das Salz schnell in ein gut zu verschliessendes Glas. Sein Gewicht wird 3 bis $3\frac{1}{2}$ Theile betragen.

Vorgang. Brom vereinigt sich direkt mit dem Eisen; die Gegenwart von Wasser (welches auf dem Brom schwimmt) verhindert, dass während der Reaction, welche immer mit Entwicklung von Wärme verbunden ist, viel Brom entweicht, und damit die Einwirkung nicht zu stürmisch erfolge, wird das Eisen nach und nach hinzugesetzt.

1 M.-G. Br. und 1 M.-G. Fe bilden:

1 M.-G. Fe Br.

978 Theile Brom bedürfen also nur 339 Theile Eisen; ein Ueberschuss des letztern schadet nicht. Die Solution zieht mit grösster Begierde Sauerstoff aus der Luft an, welcher an eine Portion Eisen tritt und Eisenoxyd bildet; das dadurch ausgeschiedene Brom geht an einen andern Theil Eisenbromür und bildet Eisenbromid. Der genaue Vorgang dabei ist ohne Zweifel ganz derselbe wie beim Eisenchlorür, aber noch nicht näher untersucht worden.

Durch möglichst rasches Verdunsten und durch Anwendung einer eisernen Abdampfschaaale lässt sich diese Zersetzung, wenn auch nicht ganz verhindern, doch wenigstens auf einen kleinen Theil beschränken. Wenn die Masse anfängt, dicklich zu werden, muss man sie öfters vom Feuer nehmen, um zu versuchen, ob sie nicht während des Erkaltens erhärtet, und, wenn dieser Zeitpunkt eingetreten ist, sogleich in ein Glas verschliessen.

Prüfung. Das zur Trockne verdunstete (noch 2 M.-G. Wasser enthaltende) Eisenbromür bildet ein grauweisses oder grün-

lichgelbes krystallinisches Pulver, ist geruchlos, und schmeckt anfangs stechend salzig, hinterher süßlich zusammenziehend. An der Luft zerfließt es und oxydirt sich (s. oben). In Wasser und Weingeist löst es sich leicht auf, mit Zurücklassung des durch den Einfluss der Luft entstandenen Oxydes; die Auflösungen reagieren sauer. In seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften gleicht es am meisten dem Eisenchlorür. Von diesem unterscheidet es sich dadurch, dass, nachdem man das Eisen durch Aetzkalilauge herauspräcipitirt hat, die überstehende Flüssigkeit (das Bromkalium) auf Zusatz von Chlorwasser eine röthliche Farbe annimmt, während beim Eisenchlorür die überstehende Flüssigkeit höchstens blassgelblich-grün, wie verdünntes Chlorwasser, wird. Das Chlor trennt nemlich vom Bromkalium das Brom, tritt an dessen Stelle, und das in Freiheit gesetzte Brom bleibt als solches aufgelöst. Eine Beimischung von Eisenchlorür lässt sich jedoch, wie leicht einzusehen, auf diese Weise nicht erkennen; für einen solchen Fall verweise ich auf den Artikel: Hydrargyrum bromatum.

Ferrum chloratum.

(*Ferrum muriaticum oxydulatum. Eisenchlorür, salzsaures Eisenoxydul.*)

Formel des eingetrockneten: $\text{FeCl} + 2\text{HO}$.

Formel des krystallisirten: $\text{FeCl} + 4\text{HO}$.

Bereitung. In einen geräumigen Glaskolben wiege man 4 Theile Salzsäure von 1,130 spec. Gew., setze nach und nach 1 Theil zerkleinertes Eisen (Feil- oder Drehspähne) hinzu, stelle, wenn die erste heftige Einwirkung vorüber ist, den Kolben in's Sandbad, digerire so lange, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet, und filtrire. Die klare hellgrüne Lösung verdampfe man, nach Hinzufügung von $\frac{1}{4}$ Theil Salzsäure, in einer porcellanen Schale unter beständigem Umrühren anfangs über freiem Feuer, sobald aber die Masse dicklich wird, im Sandbade bei gelinder Wärme zur Trockne, und bringe das krystallinische Pulver noch warm in ein gut zu verschliessendes Glas. Es wird $2\frac{3}{4}$ Theile wiegen.